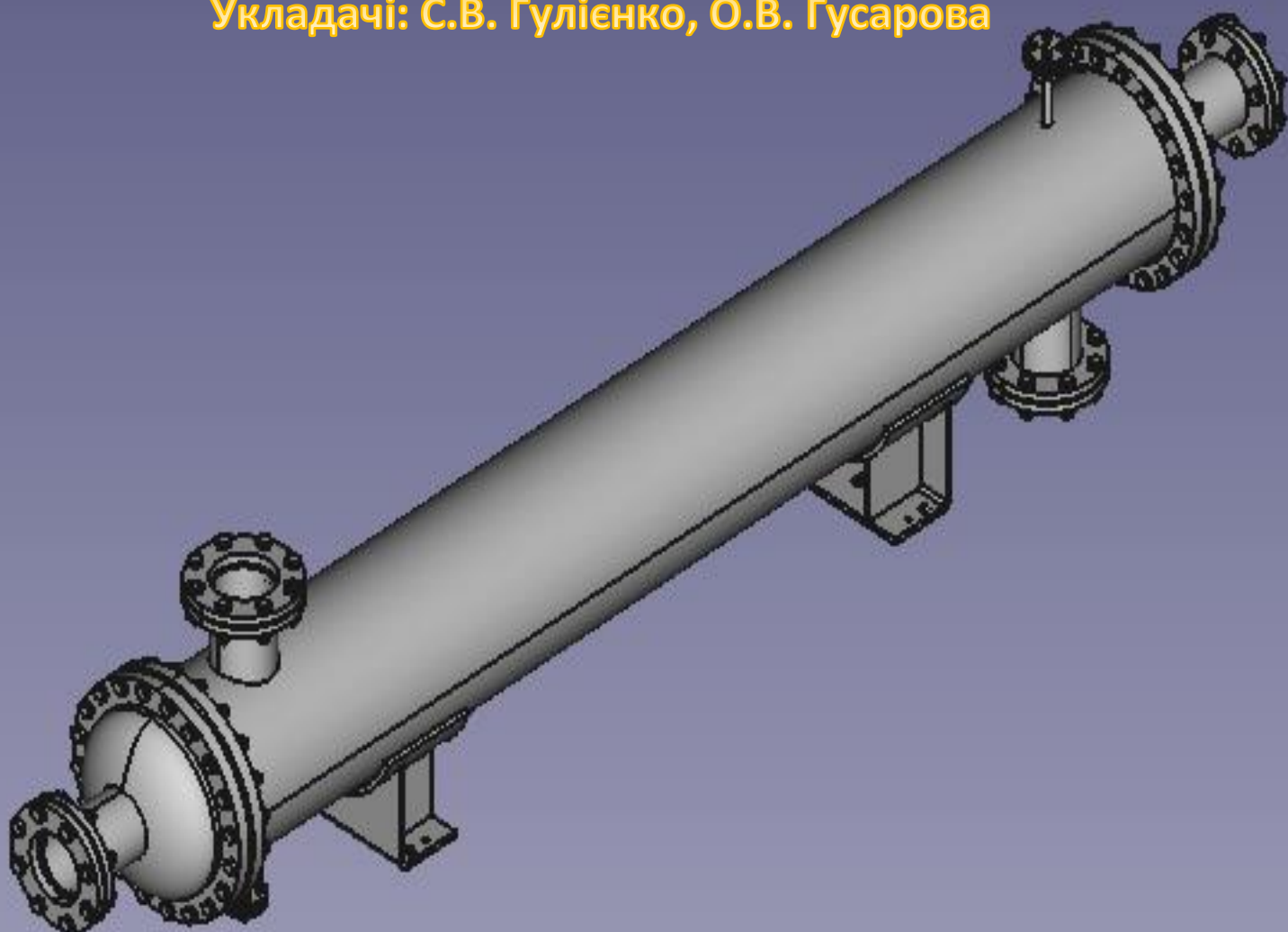


# Термодинаміка в хімічній інженерії

Теоретичні основи

Навчальний посібник

Укладачі: С.В. Гулієнко, О.В. Гусарова



Київ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

2023



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

# Термодинаміка в хімічній інженерії

## Теоретичні основи

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра  
за освітньою програмою «Комп'ютерно-інтегровані технології  
проектування обладнання хімічної інженерії»  
спеціальності 133 «Галузеве машинобудування»

Укладачі: С.В. Гулієнко, О.В. Гусарова

Електронне мережне навчальне видання

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2023

Рецензент *Сокольський О.Л., д.т.н., доц*

Відповідальний редактор *Корнієнко Я.М. д.т.н., проф.*

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 7 від 27.04.2023 р.)  
за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету  
(протокол № 5 від 24.04.2023 р.)

Термодинаміка – це наука, яка вивчає перетворення енергії з однієї форми в інші, а також явища, пов'язані з перенесенням енергії до системи чи з неї. Принципи термодинаміки лежать в основі більшості процесів в хімічній інженерії, тому це вчення має велике практичне значення при аналізі процесів та проектуванні обладнання. Відповідно, для фахівців з хімічної інженерії, знання з термодинаміки є важливою складовою професійної підготовки. Даний навчальний посібник є курсом лекцій з дисципліни, а також включає теоретичні матеріали, винесені на самостійне опрацювання студентами.

В навчальному посібнику розглянуто питання базових законів термодинаміки, термодинамічний аналіз розчинів та сумішей, а також процесів змішування, методи оцінки термодинамічних властивостей речовин, питання рівноваги та аналізу процесів.

Навчальний посібник призначений для здобувачів освітнього ступеня бакалавр освітньою програмою «Комп'ютерно-інтегровані технології проектування обладнання хімічної інженерії» спеціальності 133 «Галузеве машинобудування». Навчальний посібник буде корисним фахівцям з хімічної інженерії та хімічної технології, харчової технології та біотехнології, а також студентам, які навчаються за вказаними спеціальностями.

Реєстр. № НП 22/23-680. Обсяг 9,5 авт. арк.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056  
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ.....	12
1.1 Термодинамічні параметри.....	12
1.1.1 Визначення кількості речовини.....	12
1.1.2 Температура.....	13
1.1.3 Тиск.....	14
1.1.4 Робота.....	16
1.1.5 Енергія.....	17
1.1.6 Теплота.....	22
1.1.7 Взаємозв'язок між фізичними величинами реальних речовин.....	23
1.1.8 Властивості стану та властивості, що залежать від шляху протікання процесу.....	27
1.1.9 Інтенсивні та екстенсивні властивості речовини..	28
1.1.10 Ентальпія.....	30
1.1.11 Теплоємність.....	31
1.1.12 Ідеальний газ.....	34
1.2. Закони термодинаміки.....	35
1.2.1 Перший закон термодинаміки.....	35
1.2.2 Баланси енергії для закритих систем.....	36
1.2.3 Баланси маси та енергії для відкритих систем.....	39
1.2.3.1 Вимірювання витрат.....	39
1.2.3.2 Баланс маси для відкритих систем.....	40
1.2.3.3 Загальний баланс енергії.....	42
1.2.3.4 Баланс енергії для стаціонарного процесу течії.....	44
1.2.4 Другий закон термодинаміки.....	46
1.2.4.1 Аксиоматичні формулювання другого закону термодинаміки.....	46
1.2.4.2 Фундаментальні термодинамічні властивості. Визначення <i>PVT</i> -системи.....	48

1.2.4.3	Застосування другого закону термодинаміки до простого теплообміну.....	49
1.2.4.4	Застосування другого закону термодинаміки до теплових двигунів.....	51
	Контрольні запитання.....	54
2.	ТЕРМОДИНАМІКА СУМІШЕЙ ТА РОЗЧИНІВ.....	56
2.1	Змінні, визначення та залежності.....	56
2.2	Визначення складу суміші.....	60
2.3	Системи з постійним складом.....	60
2.3.1	Ентальпія та ентропія як функція $T$ та $p$ .....	61
2.3.2	Внутрішня енергія та ентропія як функція $T$ та $V$ .....	63
2.3.3	Залежності для теплоємності.....	64
2.4	Системи змінного складу.....	65
2.4.1	Парціальні молярні властивості.....	65
2.4.2	Рівняння Гіббса-Дюема.....	67
2.4.3	Парціальна молярна енергія Гіббса.....	69
2.4.4	Стан ідеального газу та фактор стисливості.....	70
2.4.5	Залишкові властивості.....	71
2.5	Суміші ідеальних газів.....	72
2.6	Фугітивність та коефіцієнт фугітивності.....	73
2.7	Фундаментальні відношення залишкових властивостей.....	76
2.8	Ідеальний розчин.....	77
2.9	Фундаментальні залежності для надлишкових властивостей.....	79
2.10	Підсумок щодо фундаментальних залежностей властивостей.....	81
	Контрольні запитання.....	84
3.	ЗМІШУВАННЯ.....	86
3.1	Загальні відомості.....	86
3.2	Зміна властивостей при змішуванні.....	86
3.3	Теплові ефекти при змішуванні.....	92
3.4	Діаграми ентальпія-концентрація.....	93
3.5	Теплота розчинення.....	98
	Контрольні запитання.....	99

4. ОЦІНКА ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	100
4.1 Формулювання залишкових властивостей.....	100
4.2 Фазовий перехід рідина/пара.....	102
4.3 Властивості рідкої фази.....	104
4.4 Властивості з <i>PVT</i> кореляцій.....	104
4.4.1 Кореляція відповідного стану Пітцера.....	106
4.4.2 Альтернативне формулювання властивостей.....	109
4.4.3 Віриальні рівняння стану.....	115
4.4.4 Кубічне рівняння стану.....	119
4.5 Вирази для надлишкової енергії Гіббса.....	122
Контрольні запитання.....	129
5. РІВНОВАГА.....	130
5.1 Фазова рівновага.....	130
5.1.1 Природа рівноваги.....	130
5.1.2 Правило фаз. Теорема Дюема.....	131
5.1.3 Рівновага пара/рідина: якісна оцінка.....	132
5.1.3.1 Критичні точки бінарних сумішей та ретроградна конденсація.....	137
5.1.3.2 Приклади рівноваги пара/рідина при низькому тиску.....	141
5.1.3.3 Випаровування бінарних сумішей при постійній температурі.....	145
5.1.3.4 Випаровування бінарних сумішей при постійному тиску.....	148
5.1.4 Рівновага та стабільність фаз.....	149
5.1.4.1 Рівновага рідина/рідина.....	154
5.1.5 Рівновага пара/рідина/рідина.....	155
5.2 Рівновага хімічних реакцій.....	160
5.2.1 Координати реакції.....	162
5.2.1.1 Багатореакційна стехіометрія.....	164
5.2.2 Застосування критерію рівноваги до хімічних реакцій.....	165
5.2.3 Стандартна зміна енергії Гіббса та стала рівноваги.....	167
5.2.4 Вплив температури на сталу рівноваги.....	170

5.3 Аналітичні методи розрахунку параметрів рівноважного стану.....	174
5.3.1 Аналітичні методи для рівноваги пара/рідина.....	174
5.3.1.1 Підхід гамма/фі.....	175
5.3.1.2 Зниження об'єму даних.....	178
5.3.1.3 Системи розчинена речовина/розчинник....	182
5.3.1.4 Відношення рівноваги.....	185
5.3.1.5 Підхід рівнянь стану.....	186
5.3.2 Аналітичні методи для рівноваги рідина/рідина пара/рідина/рідина.....	196
Контрольні запитання.....	197
6. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ.....	199
6.1 Загальні підходи.....	199
6.2 Розрахунок ідеальної роботи.....	199
6.3 Втрачена робота.....	202
6.4 Аналіз стаціонарних процесів та процесів зі стаціонарною течією.....	203
Контрольні запитання.....	205
ПІСЛЯМОВА.....	206
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	207



## ВСТУП

Термодинаміка – це вчення про енергію, яке включає перетворення енергії з однієї форми в іншу та ефекти, які додають чи вилучають енергію з системи. Термодинаміка має важливе практичне значення в хімічній інженерії, оскільки принципи термодинаміки мають фундаментальну роль у розумінні хіміко-технологічних процесів, їх аналізі та проектування процесів та обладнання [1].

Кількість та різноманіття хімічних продуктів становить сотні і тисячі найменувань від промислових напівфабрикатів до ліків і миючих засобів. Ці різноманітні продукти виготовляються на фабриках та хімічних заводах з найрізноманітнішої сировини. Фахівці з хімічної інженерії відповідають за проектування процесів та обладнання для виготовлення з максимальною ефективністю, економічністю, надійністю та безпекою [1].

Хімічна інженерія відіграє важливу роль у виготовленні продуктів в широкому діапазоні галузей промисловості. Навіть в такому широкому діапазоні застосувань, всі промислові хімічні процеси в своїй основі слідуєть універсальному практичному правилу: хімічні реакції перетворюють сировину в бажаний продукт. З точки зору бізнесу, продукт має мати більшу вартість, ніж сировина, що споживається. Проте, хімічні реакції майже ніколи не ведуть до чистих продуктів. Суміш, що покидає реактор містить не лише бажаний продукт, а й побічні продукти та/або неперероблену сировину. Відповідно, потрібні деякі хімічні та/або фізичні процеси необхідні, для розділення речовин, що виходять з реактора. Для забезпечення ефективної роботи обладнання, в кожному конкретному випадку, необхідно мати відповіді на такі питання [1]:

- Скільки необхідно проводити різних хімічних реакцій?
- Чи можуть всі реакції бути проведені в одному реакторі, чи необхідні окреме обладнання для кожної реакції?
- Наскільки чистими мають бути продукти?
- Яким чином проводити розділення?
- Чи може бути процес розділення проведений в одному апараті чи потребує декількох стадій розділення?

- При яких температурах та тисках повинен працювати кожен апарат?

Відповіді на питання, подібні до цих, є фундаментальними у практиці фахівців з хімічної інженерії, а при проектуванні процесів кожен з них висуває унікальні виклики та можливості. Насправді, деякі продукти можна виготовити різними шляхами, кожен з яких може мати повністю різні відповіді на ці питання.

Термодинаміка грає життєво важливу роль в проектуванні процесів. Фахівці з хімічної інженерії повинні розглядати термодинамічні властивості, коли звертаються до таких питань як [1]:

- Скільки сировини та енергії необхідно для виготовлення заданої кількості продукту щорічно?

- Які методи можуть бути застосовані для відділення цих продуктів від будь-яких побічних продуктів та непереробленої сировини?

- Скільки енергії необхідно для нагрівання потоків в процесі до необхідних температур?

- Яким чином можуть бути оптимізовані умови в апаратах для максимізації виготовлення продукції при заданому рівні утворення інших продуктів?

Курс «Термодинаміка в хімічній інженерії» ознайомлює та ілюструє принципи термодинаміки в хімічній інженерії шляхом використання цих принципів у вирішенні інженерних задач.

Предмет навчальної дисципліни «Термодинаміка в хімічній інженерії» - принципи та закони термодинаміки та їх застосування в хімічній інженерії.

Метою вивчення даної дисципліни є формування у студентів комплексу знань, а саме:

- Знати і розуміти засади термодинаміки, що лежать в основі інженерії обладнання хімічної і споріднених технологій.

- Розуміти фізичну сутність явищ, механізмів термодинамічних процесів, що протікають в обладнанні хімічної і споріднених технологій, застосовувати математичний апарат для кількісних розрахунків, на основі яких обирати параметри обладнання та режими його роботи.

---

Відповідно до мети підготовка бакалавра за даною спеціальністю вимагає посилення сформованих у студентів компетентностей:

- Здатність до використання основних законів термодинаміки при розрахунках та термодинамічному аналізу ефективності енергетичних перетворень в обладнанні.

# 1. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ

## 1.1 Термодинамічні параметри

### 1.1.1 Визначення кількості речовини

Для вимірювання кількості гомогенного матеріалу найчастіше використовують три параметри [2]:

- маса,  $m$ ;
- кількість молей,  $n$ ;
- загальний об'єм,  $V$ .

Ці три параметри для конкретної системи прямопропорційні один одному. Маса може бути поділена на молярну масу  $M$  (формально названою молекулярною масою), щоб отримати кількість молей [2]:

$$n = \frac{m}{M} \quad (1.1)$$

Загальний об'єм, що представляє розмір системи, є визначеною кількістю, яка отримується як добуток трьох довжин. Він може бути поділений на масу або кількість молей системи, щоб отримати питомий чи молярний об'єм [2]:

$$v = \frac{V}{m} \quad (1.2)$$

$$v_m = \frac{V}{n} \quad (1.3)$$

Питома або молярна густина визначається як величина, обернена до питомого або молярного об'єму [2]:

$$\rho = v^{-1} \quad (1.4)$$

Ці параметри ( $v$  і  $\rho$ ) є незалежними від розмірів системи і є прикладами інтенсивних термодинамічних змінних. Для даного стану речовини (твердого, рідкого чи газоподібного) вони є функціями температури, тиску та складу, додаткових величин, що не залежать від розмірів системи [2].

### 1.1.2 Температура

Поняття про температуру ґрунтується на чуттєвому сприйнятті тепла та холоду і не потребує пояснення. Це справа побутового досвіду. Однак, надання температурі наукової ролі вимагає шкали, яка додає числові значення до відчуття гарячого чи холодного. Ця шкала повинна також бути розтягнута далеко за межі температур щоденного досвіду та відчуття [2].

Шкала вимагає визначення та інструменту калібрування. Шкала Цельсія наразі є найпоширенішою у світі. Ця шкала визначається фіксуванням нуля в точці замерзання води та 100 в точці кипіння води. Таким чином, термометр при зануренні в льодову баню отримує нульове значення, а коли занурюється в киплячу воду отримує значення 100. Поділивши довжину між цими позначками на 100 рівних проміжків, які отримали назву градусів, забезпечується шкала, яка може бути розширена з однаковими проміжками нижче нуля та вище 100 [2].

В науковій та промисловій практиці використовується шкала Кельвіна, яка позначається символом  $T$ , та визначена в системі SI. Абсолютна шкала, ґрунтується на концепції нижньої температурної межі, яка називається абсолютним нулем. Зв'язок між шкалою Цельсія та Кельвіна такий [2]:

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = T \text{ K} - 273,15 \quad (1.5)$$

Градус Цельсія дорівнює градусу Кельвіна, однак в термодинамічних розрахунках, градус Цельсія може бути застосований лише у випадку різниці температур [2].

В деяких країнах використовується температурна шкала Фаренгейта, яка зв'язана зі шкалою Цельсія співвідношенням [2]:

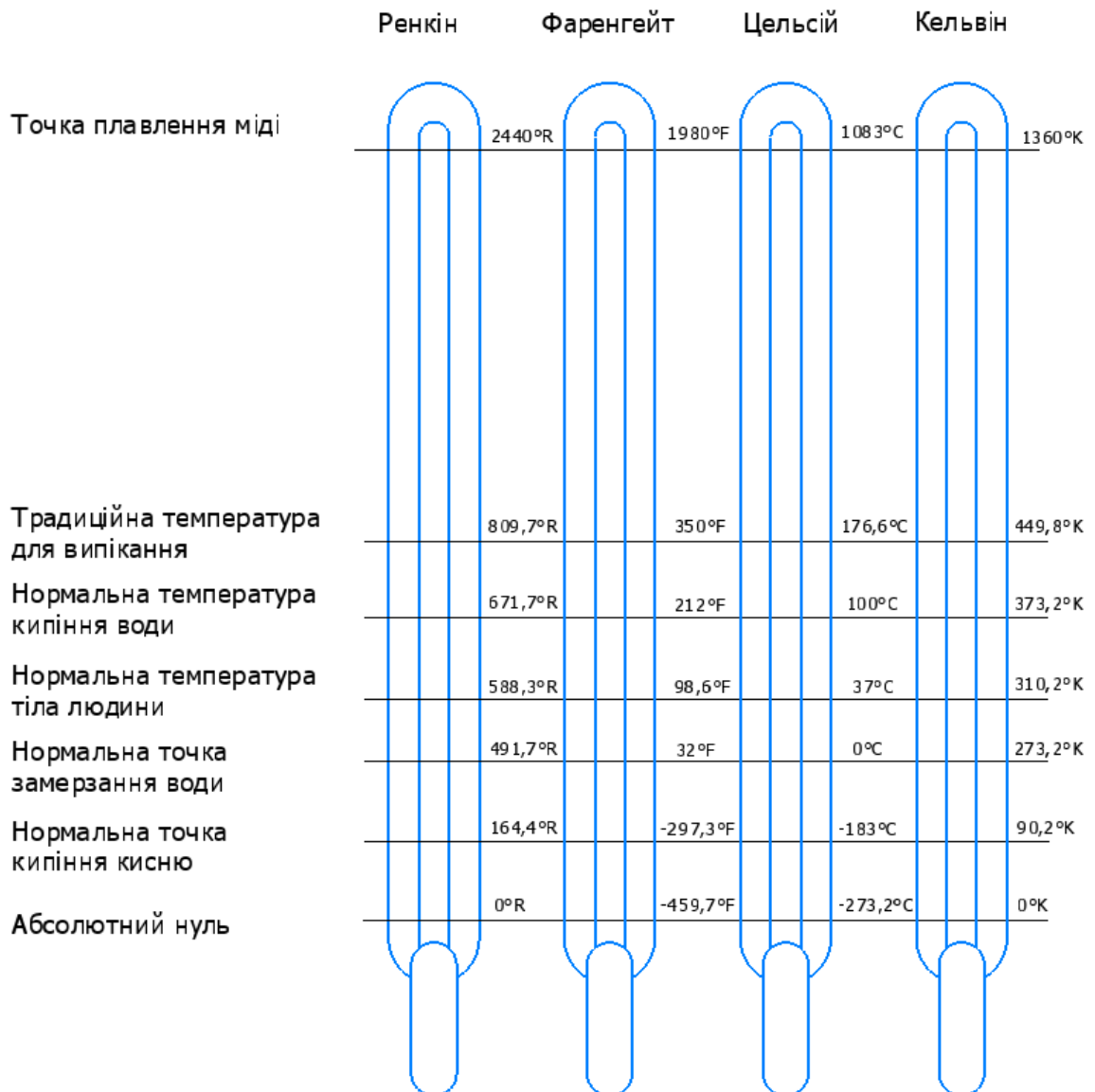
$$t \text{ } ^\circ\text{F} = 5 / 9 t \text{ } ^\circ\text{C} + 32 \quad (1.6)$$

Однак, з термодинамічної точки зору, більш доцільно користуватися шкалою Ренкіна, яка, як і шкала Кельвіна, вимірює температуру на абсолютному базисі, тобто  $0^\circ\text{R}$  представляє собою абсолютний нуль. Рисунок 1.1 ілюструє співвідношення між температурними шкалами Кельвіна, Цельсія та Ренкіна, а рівняння (1.7)-(1.9) дозволяють переводити значення між ними [1]:

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = T \text{ } ^\circ\text{K} - 273,15 \quad (1.7)$$

$$T \text{ } ^\circ\text{R} = \frac{9}{5} T \text{ } ^\circ\text{K} \quad (1.8)$$

$$t \text{ } ^\circ\text{F} = T \text{ } ^\circ\text{R} - 469.67 \quad (1.9)$$



**Рисунок 1.1 – Порівняння шкал температур Фаренгейта, Цельсія, Кельвіна та Ренкіна**

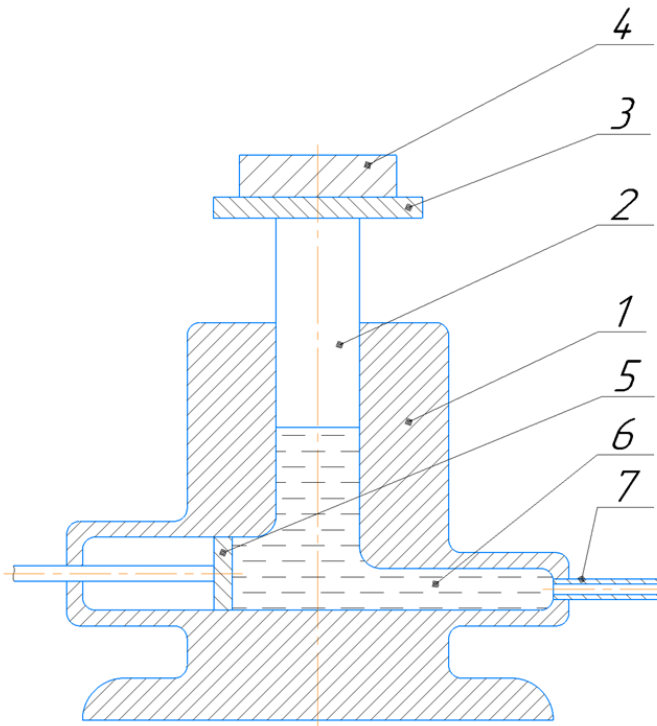
### 1.1.3 Тиск

Першочерговий стандарт для вимірювання тиску є вантажопоршневий манометр, в якому відома сила збалансовується дією рідини на поршень з відомою площею поперечного перерізу:  $P = F/A$ . Базова конструкція показана на рисунку 1.2. Об'єкт з відомою масою 4 встановлюється на чашу 3 доки тиск рідини (оливи) 6, який змушує поршень 2 підійматися, не буде збалансований силою тяжіння

поршня та всіх вантажів. Оскільки ця сила визначається з другого закону Ньютона, тиск рідини становитиме [2]:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A} \quad (1.10)$$

де  $m$  – сумарна маса поршня, чаші та всіх вантажів;  $g$  – прискорення вільного падіння,  $A$  – площа поперечного перерізу поршня. Ця формула дає надлишковий тиск, тобто різницю між вимірюваним тиском та тиском навколишньої атмосфери. Він переводиться в абсолютний тиск додаванням локального барометричного тиску. Найчастіше на практиці використовуються пружинні манометри, які калібрують за допомогою вантажепоршневих манометрів. В термодинамічних розрахунках користуються абсолютним тиском [2].



1 – циліндр; 2 – поршень; 3 – чаша; 4 – вантаж; 5 – регулюючий поршень; 6 – рідина; 7 – патрубок з'єднання з джерелом тиску або приладом, що калібрують

**Рисунок 1.2 – Конструкція вантажепоршневого манометра**

Оскільки вертикальний стовп рідини під дією тиску являє тиск на його основу в прямій пропорції до його висоти, тиск може бути виражений як еквівалент висоти стовпа рідини. Це є основою для

використання манометрів для вимірювання тиску. Переведення висоти до сили на одиницю площі, здійснюється за допомогою другого закону Ньютона, застосованого до сили тяжіння, що діє на масу рідини в стовпі. Маса визначається як  $m = A \cdot h \cdot \rho$ , де  $A$  - площа поперечного перерізу стопа;  $h$  - його висота;  $\rho$  - густина рідини. Отже [2]:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{A \cdot h \cdot \rho \cdot g}{A} \quad (1.11)$$

Звідси [2]:

$$p = h \cdot \rho \cdot g \quad (1.12)$$

Тиск, якому відповідає висота, визначається густиною рідини (яка залежить від роду речовини та температури) і прискоренням вільного падіння [2].

За межами системи SI традиційною одиницею виміру тиску є стандартна атмосфера, яка представляє середній тиск, який створюється земною атмосферою на рівні моря, та дорівнює 101,325 кПа [2].

#### 1.1.4 Робота

Робота,  $W$ , виконується коли сила діє на відстані. За визначенням, кількість роботи визначається рівнянням [2]:

$$dW = F \cdot dl \quad (1.13)$$

де  $F$  – компонент сили, що діє вздовж лінії переміщення  $dl$ . Одиниця вимірювання роботи в системі SI називається Джоуль, який є добутком Ньютона на метр. Якщо інтегрувати рівняння (1.13) отримується робота скінченного процесу. Традиційно, робота розглядається додатною, коли переміщення відбувається в тому ж самому напрямку, що і прикладена сила та від'ємною, коли ці величини протилежні [2].

Робота виконується, коли тиск діє на поверхню і переміщує об'єм рідини. Прикладом є рух поршня в циліндрі, так, що викликає стиснення або розширення рідини в циліндрі. Тиск, що чинить поршень на рідину, дорівнює добутку площі поршня на тиск рідини. Переміщення поршня дорівнює зміні загального об'єму рідини, поділеного на площу поверхні поршня. Рівняння (1.14) таким чином стає [2]:



$$dW = -p \cdot A \cdot d \frac{V}{A} \quad (1.14)$$

Інтегрування дає [2]:

$$dW = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV \quad (1.15)$$

Знак мінус в цьому рівнянні необхідний, щоб адаптувати традиційне правило знаків для роботи. Коли поршень рухається в середину циліндра, то рідина стискається, прикладена сила та її переміщення мають однаковий напрямок, отже робота додатна. Знак мінус вимагається тому, що зміна об'єму від'ємна. Для процесу розширення, прикладена сила та її переміщення мають протилежні напрямки. Зміна об'єму в цьому випадку є додатною, тому знак мінус знову потрібний, щоб зробити роботу від'ємною [2].

Рівняння (1.15) виражає роботу виконану скінченним процесом стиснення або розширення. Рисунок 1.3 показує шлях для стиснення газу з точки 1, початковий об'єм  $V_1$  при тиску  $P_1$ , до точки 2, об'єм  $V_2$  при тиску  $P_2$ . Цей шлях встановлює співвідношення тиску в будь-якій точці процесу до об'єму [2].

Необхідна робота описується рівнянням (1.15) та пропорційна площі під кривою на рисунку 1.3 [2].

### 1.1.5 Енергія

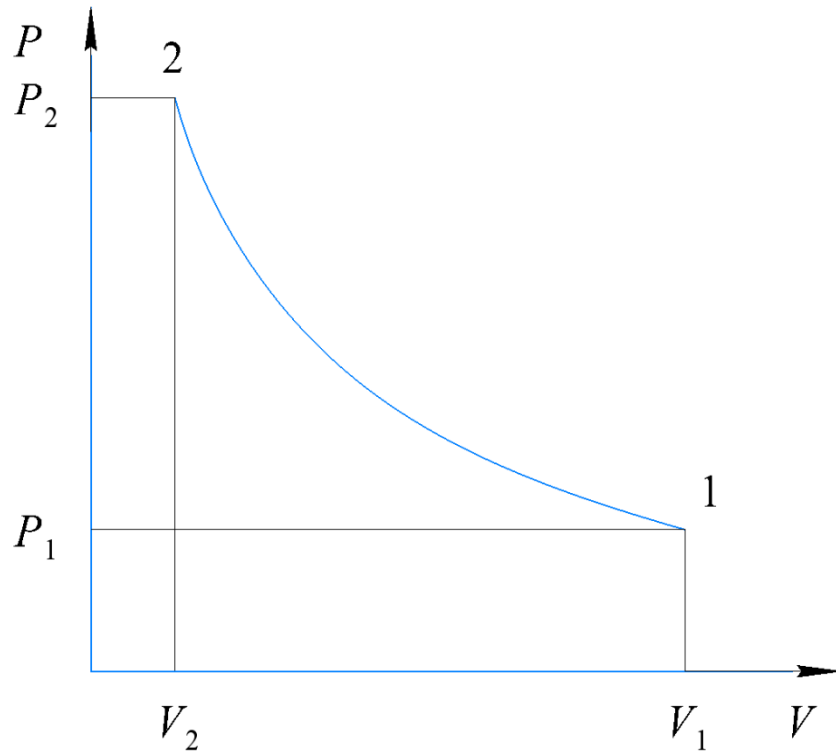
#### *Кінетична енергія.*

Коли тіло масою  $m$ , під дією сили  $F$ , переміщується на відстань  $dl$ , робота визначається згідно рівняння (1.13). В поєднанні з другим законом Ньютона це рівняння можна переписати [2]:

$$dW = m \cdot a \cdot dl \quad (1.16)$$

За визначенням, прискорення це  $a = du / dt$ , де  $u$  – швидкість тіла. Таким чином [2]:

$$dW = m \cdot \frac{du}{dt} dl = m \frac{dl}{dt} du \quad (1.17)$$



**Рисунок 1.3 – Діаграма  $P-V$**

З урахуванням визначення швидкості  $u = dl / dt$ , цей вираз для роботи спрощується до [2]:

$$dW = m \cdot u \cdot du \quad (1.18)$$

Інтегрування для скінченної зміни швидкості від  $u_1$  до  $u_2$  дає [2]:

$$W = m \int_{u_1}^{u_2} u \cdot du = m \left( \frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2} \right) \quad (1.19)$$

або [2]:

$$W = \frac{m \cdot u_2^2}{2} - \frac{m \cdot u_1^2}{2} = \Delta \left( \frac{m \cdot u^2}{2} \right) \quad (1.20)$$

Кожна величина  $1 / 2 \cdot m \cdot u^2$  в рівнянні (1.20) є кінетичною енергією, терміном введеним Кельвіном в 1856 р. Отже за визначенням [2]:

$$E_k = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 \quad (1.21)$$

Рівняння (1.20) показує, що робота виконана над тілом, що прискорює його від початкової швидкості  $u_1$  до кінцевої швидкості  $u_2$ , дорівнює зміні кінетичної енергії тіла. І навпаки, якщо рухоме тіло

сповільнюється під дією сил опору, робота виконана тілом дорівнює цій зміні кінетичної енергії. З масою в кілограмах та швидкості в метрах за секунду, кінетична енергія буде вимірюватися в джоулях, де  $1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}$ . Відповідно до рівняння (1.20) – це одиниця роботи [2].

### **Потенційна енергія.**

Якщо тіло масою  $m$  підняте з початкової висоти  $z_1$  до кінцевої висоти  $z_2$ , підйомна сила щонайменше дорівнює вазі тіла прикладеної до нього та ця сила рухає на відстань  $z_2 - z_1$ . Оскільки вага тіла є силою гравітації на нього, мінімальна необхідна сила визначається законом Ньютона [2]:

$$F = m \cdot a = m \cdot g \quad (1.22)$$

де  $g$  – прискорення вільного падіння. Мінімальна робота, яка необхідна для підняття тіла, є добутком цієї сили на зміну висоти [2]:

$$W = F \cdot (z_2 - z_1) = m \cdot g \cdot (z_2 - z_1) \quad (1.23)$$

або [2]:

$$W = m \cdot z_2 \cdot g - m \cdot z_1 \cdot g = m \cdot g \cdot \Delta z \quad (1.24)$$

З рівняння (1.24) видно, що робота, виконана над тілом при підніманні, дорівнює зміні в величині  $m \cdot z \cdot g$ . Навпаки, якщо тіло знижується проти сил опору, що дорівнює її вазі, робота виконана тілом дорівнює зміні величини  $m \cdot z \cdot g$ . Кожна величина  $m \cdot z \cdot g$  в рівнянні (1.23) є потенційною енергією. Отже, за визначенням [2]:

$$E_p = m \cdot z \cdot g \quad (1.25)$$

Коли маса в кг, висота в м, а прискорення вільного падіння в  $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$ ,  $E_p$  виражається в джоулях.

### **Внутрішня енергія.**

Внутрішня енергія речовини складається з енергії, яка забезпечується індивідуальними молекулами. Матеріали запасують великі кількості енергії у формі мікроскопічних потенційної та кінетичної енергії; це – компоненти внутрішньої енергії. Цикл Ренкіна є важливим методом, що використовується для перетворення внутрішньої енергії палива (наприклад вугілля чи нафти) в роботу. Навпаки, механічна робота може бути перетворена у внутрішню енергію: насоси та

компресори – це промислове обладнання, яке використовується для збільшення тиску рідин; це вимагає додавання роботи та додана робота прямо веде до збільшення внутрішньої енергії рідин [1].

В принципі, можливо забезпечити вимірювання внутрішньої енергії в абсолютній шкалі [1]:

- якщо положення та швидкість всіх молекул є відомими, внутрішня енергія може бути кількісно оцінена рівняннями (1.21) та (1.25);
- матеріал в якому немає молекулярного руху та немає міжмолекулярного протягування і відштовхування між частинками, буде мати нульову внутрішню енергію;
- не існуватиме від'ємної внутрішньої енергії.

Кажучи практично, ніхто не може уявити здійснення описаної вище стратегії визначення внутрішньої енергії, через велику кількість молекул та складність визначення їх точних швидкостей і положень в даний момент часу. Відповідно, незважаючи на те, що внутрішня енергія є зрозумілою на молекулярному рівні, її зазвичай кількісно оцінюють, використовуючи макроскопічні вимірювання [1]:

- визначається властивості питомої внутрішньої енергії на одиницю маси ( $u$ ) як енергію на одиницю маси (наприклад в кДж/кг);
- вибирається стандартний стан для якого  $u=0$ ;
- внутрішня енергія при інших умовах визначається вимірюванням енергії доданої або вилученої енергії для відповідної зміни стану (наприклад, скільки енергії необхідно для збільшення температури на 5 градусів вище стандартного стану, тощо).

Оскільки внутрішня енергія вимірюється відносно стандартного стану, від'ємні значення  $u$  можливі, навіть якщо в абсолютній шкалі всі матеріали мають додатні кількості накопиченої енергії. Специфічний вибір стандартного стану фундаментально не важливий; критичним є те, щоб один стандартний стан використовувався в усіх розрахунках.

### ***Збереження енергії.***

Визначення кінетичної енергії та гравітаційної потенційної енергії в попередніх пунктах забезпечує обмежене кількісне застосування. Рівняння (1.20) показує, що робота, виконана на прискорення тіла, дає зміну в його кінетичній енергії [2]:

$$W = \Delta E_k = \Delta \left( \frac{m \cdot u^2}{2} \right) \quad (1.26)$$

Аналогічно, рівняння (1.23) показує, що робота виконана над тілом при його підніманні, дає зміну в його потенційній енергії [2]:

$$W = \Delta E_p = \Delta (m \cdot g \cdot z) \quad (1.27)$$

Одним простим наслідком з цих визначень є те, що якщо піднятому тілу дати вільно впасти (тобто без тертя чи іншого опору), то буде зростати його кінетична енергія при зменшенні потенційної. Математично [2]:

$$\Delta E_k + \Delta E_p = 0 \quad (1.28)$$

або [2]:

$$\frac{m \cdot u_2^2}{2} - \frac{m \cdot u_1^2}{2} + m \cdot z_2 \cdot g - m \cdot z_1 \cdot g = 0 \quad (1.29)$$

Справедливість цього рівняння було підтверджено великою кількістю експериментів. Отже, розвиток концепції енергії логічно веде до принципу її збереження для всіх механічних процесів, тобто, процесів без тертя та теплообміну [2].

Існують і інші форми механічної енергії. Серед найбільш наглядних – потенційна енергія форми. Коли пружина стиснута, робота виконана зовнішньою силою. Оскільки пружина може пізніше виконувати цю роботу проти сил опору, вона має потенційну енергію форми. Енергія такого ж типу існує в розтягнутій гумовій стрічці чи в металевій пластині, деформованій в пружній області [2].

Універсальність принципу збереження енергії в механіці зростає, коли ми розглядаємо саму роботу як форму енергії. Це очевидно допустимо, оскільки зміна як кінетичної, так і потенційної енергії дорівнюють роботі, яку вони виконують. Однак, робота є енергією в русі та ніколи не розглядається як така, що міститься в тілі. Коли робота виконується та не виявляється одночасно як робота деінде, вона перетворюється в іншу форму енергії [2].

Коли тіло чи сукупність, на яких зосереджена увага, розглядаються як система та все інше як навколишнє середовище, робота представляє енергію, що передається з навколишнього середовища в систему, чи

навпаки. На противагу, кінетична та потенційна енергія властива системі. Її значення, однак, вимірюється з посиланням на навколишнього середовище, тобто, кінетична енергія залежить від швидкості відносно навколишнього середовища, та потенційна енергія залежить від піднімання з розглядом заданого рівня. Зміни в кінетичній та потенційній енергії не залежать від цих умов [2].

### 1.1.6 Тепло

В той час, коли принцип збереження енергії був введений, тепло розглядалася як стійка рідина, яку назвали калоріком. Цей концепт міцно укорінився та він обмежував застосування енергії до механічних процесів, позбавлених тертя. Такі обмеження вже давно минули. Тепло, як і робота, визнається способом передачі енергії. Простим прикладом є гальмування автомобіля. Коли його швидкість зменшується застосуванням гальм, тепло, яке генерується тертям, передається в оточуюче середовище в кількості, еквівалентній зміні кінетичної енергії машини [2].

З досвіду відомо, що гарячі об'єкти приведені до контакту з холодними стають холоднішими, тоді як холодні об'єкти стають теплішими. Обґрунтованим розумінням є те, що щось передається від гарячого об'єкта до холодного та це щось отримало назву теплоти  $Q$ . Отже ми кажемо, що тепло завжди передається від вищої температури до нижчої. Це веде до концепту температури як рушійної сили для передачі енергії у формі теплоти. Коли немає різниці температури, не відбувається довільного перенесення енергії і такі умови називаються термічною рівновагою. В термодинамічному сенсі, тепло ніколи не розглядається як така, що накопичена в тілі. Як і робота, вона існує лише як форма перенесення енергії від одного тіла до іншого, в термодинаміці від системи до навколишнього середовища. Коли енергія в формі теплоти додається до системи, вона накопичується не як тепло, а як внутрішня енергія системи [2].

Кухонний холодильник, що працює, споживаючи електричну енергію, повинен передавати цю енергію до навколишнього середовища, як тепло. Це може здаватися таким, що протирічить інтуїції, оскільки внутрішній простір холодильника підтримується при

температурі нижче навколишнього середовища, таким чином теплота передається в холодильник. Проте, є, зазвичай схований від погляду радіатор (теплообмінник), який передає теплоту до навколишнього середовища в кількості, еквівалентній сумі електричної енергії, що споживається холодильником та теплоти, переданої до холодильника. Таким чином, радіатор нагріває кухню. Кімнатний кондиціонер працює в такий же самий спосіб і відбирає теплоту від кімнати, але теплообмінник є зовнішнім, передає теплоту до зовнішнього повітря, чим нагріває кімнату [2].

Незважаючи на природу теплоти, як способу перенесення енергії, вона часто зустрічається в залежностях для її впливу на систему, з якої або до якої вона передається. Приблизно до 1930-х визначення одиниці теплоти базувалося на зміні температури одиниці маси. При цьому, калорія визначалася як кількість теплоти, яка передавалася до одного кілограму води, що збільшувала її температуру на один градус Цельсія. Оскільки зараз теплота розуміється, як форма передачі енергії, в системі СІ одиницею теплоти є джоуль [2].

### 1.1.7 Взаємозв'язок між фізичними величинами реальних речовин

Для ілюстрації взаємозв'язку фізичних властивостей речовин розглядають найбільш часто спостережувані стани речовини. Рисунок 1.4 показує як стан чистої речовини пов'язаний з тиском та температурою. Коли температура зростає при постійному тиску (наприклад, тиску  $p_1$  на діаграмі), компонент піддається відомому перетворенню з рідини в пару. При малих тисках (наприклад, тиску  $p_2$ ) ніякої рідини не з'являється. Натомість, при певних температурах, тверде тіло перетворюється прямо в газоподібну фазу, що є процесом, відомим як сублімація. Це спостерігається, коли сухий лід (який є твердим  $\text{CO}_2$ ) сублімує за умов навколишнього середовища. Ключові визначення та спостереження, що ілюструються на рисунку 1.4, такі [1]:

- Для конкретного тиску, температура, за якої відбувається фазовий перехід тверде тіло–рідина, має назву **точка плавлення** чи **точка замерзання**; температура, за якої відбувається перехід рідина–пара, називається **точкою кипіння** та температура, за якої

відбувається перехід тверде тіло-пара, називається **Точкою сублімації**.

- Точки кипіння, плавлення та сублімації збільшуються при збільшенні тиску.

- Точки плавлення та кипіння при атмосферному тиску спеціально називають **нормальною точкою плавлення** та **нормальною точкою кипіння**.

- Тиск, за якого відбувається перехід рідина–пара або тверде тіло–пара, називається **тиском пари**. Тиск пари зростає зі зростанням температури.

- Існують унікальні значення тиску та температури, за яких твердий, рідкий та пароподібний стани можуть існувати в рівновазі один з одним. Цей стан називається **потрійною точкою**.

- Існує унікальна температура, вище якої не існує рідини незалежно від значень тисків. Ця температура називається **критичною** ( $T_c$ ).

- Існує унікальний тиск, вище якого не існує пари незалежно від значень температури. Цей тиск називається **критичним** ( $P_c$ ).

- Речовина, яка одночасно знаходиться вище критичної температури та критичного тиску називається **надкритичною рідиною**.

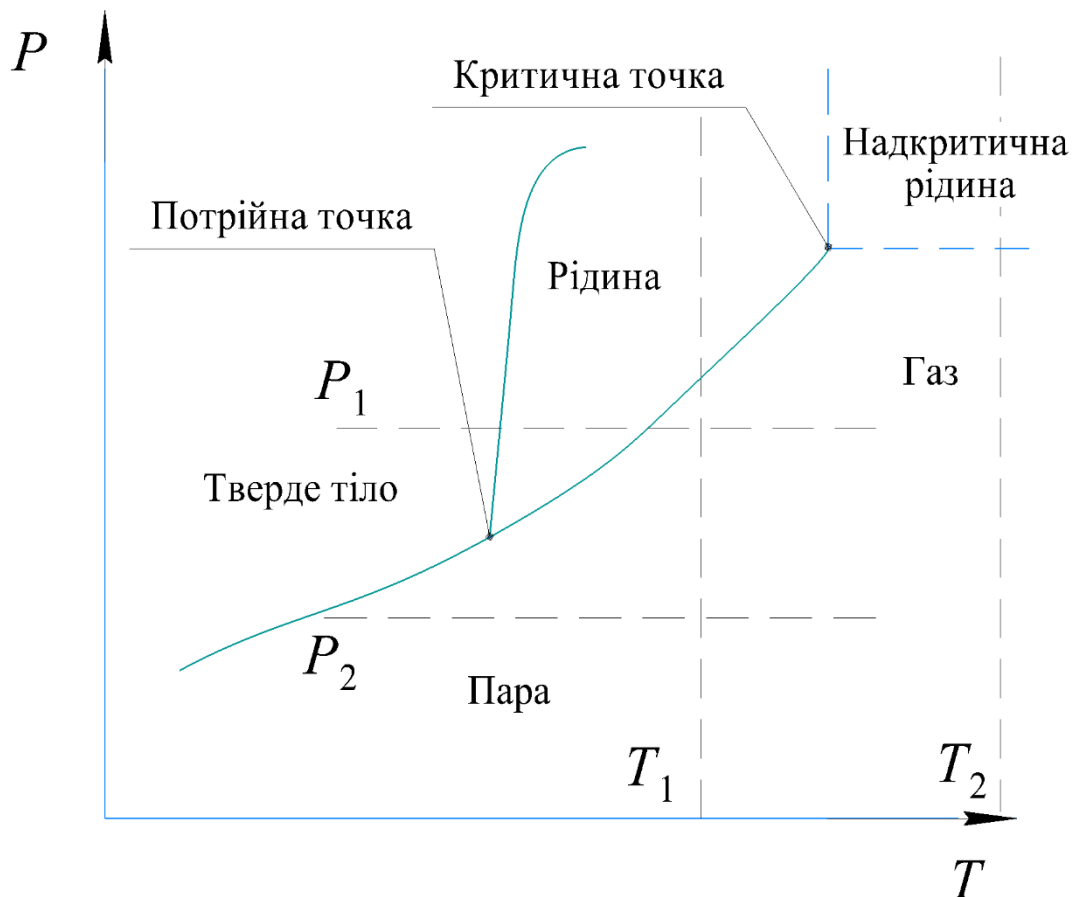
Для кожної індивідуальної речовини потрійна точка є унікальною і значення параметрів в таких точках використовуються для калібрування приладів для вимірювання температур [1].

Надкритичний стан також вартий більшої уваги. Зазвичай, надкритичні рідини є безбарвними та виглядають як гази, але вони мають властивості, які переважно асоціюються з рідинами, такими як високі густини [1].

Слід відмітити, що термін «рідина» (англійською мовою – fluid), включає крапельні рідини (англійською мовою – liquid), пари, газ на надкритичні рідини. Всі ці стани речовини мають гнучку макроскопічну структуру, так що вони приймають форму їх посудини, а не зберігають свою форму, як тверді тіла. Цей всезагальний термін корисний, оскільки оперує подібними властивостями, які характерні для всіх рідин, газів та



надкритичних рідин. Наприклад, всі рідини легко переміщуються по трубопроводах, тоді як тверді речовини так переміщати не можна.

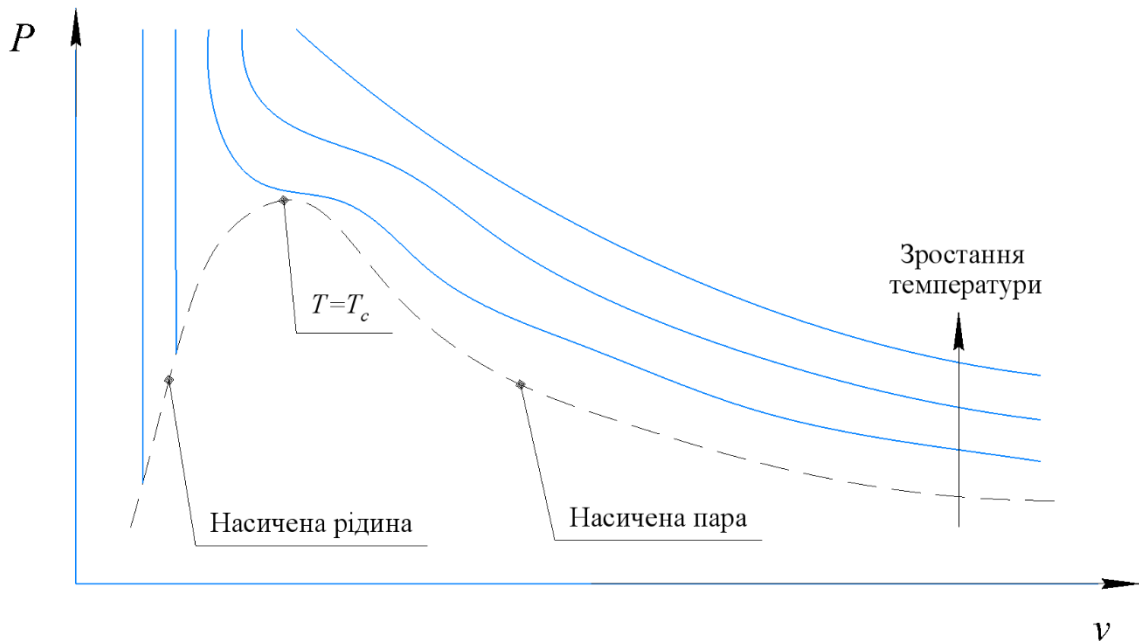


**Рисунок 1.4 – Типова діаграма фазових переходів для чистих компонентів**

Також в термінології варто відмітити різницю між «газом» та «парою». Традиційно, газом вважається стан речовини вище критичної температури та нижче критичного тиску, а термін «пара» використовується для стану нижче критичної температури, але вище температури кипіння, як показано на рисунку 1.4. Отже, пара сконденсується, якщо її ізотермічно стиснути до її тиску пари (температура  $T_1$  на рисунку 1.4), тоді як газ не конденсуватиметься незалежно від ступеня ізотермічного стиснення (температура  $T_2$  на рисунку 1.4) [1].

Температури та тиски, при яких відбуваються фазові переходи сильно відрізняються для різних речовин. Однак, якісно, майже всі речовини виявляють поведінку, яка ілюструється на рисунку 1.5. Рідкісні виключення зустрічаються, наприклад для речовин, у яких немає чітко

вираженої точки кипіння, оскільки вони розкладаються при підвищених температурах. В цих випадках нагрівання перетворює їх в інші хімічні сполуки легше, ніж в пару. Слід відмітити, що рисунок 1.5 описує чисті речовини, тоді як фазова поведінка сумішей набагато складніша [1].



**Рисунок 1.5 – Типове взаємовідношення між температурою, тиском та молярним об'ємом для чистої речовини**

Важливими спостереженнями та визначеннями, що пов'язані з рисунком 1.5, є такі тези [1]:

- Молярний об'єм пари зростає зі збільшенням температури та зменшується зі зростанням тиску.
- Молярний об'єм рідини також зростає з температурою та зменшується зі зростанням тиску, але вплив температури та тиску на молярний об'єм рідини в цілому менший, ніж вплив на молярний об'єм пари.
- Стан пари в точці кипіння називається **насиченою парою**, а стан рідини в цій точці має назву **насичена рідина**.
- Пара з температурою, більшою за точку кипіння називається **перегріта пара**.
- Рідина з температурою нижче точки кипіння називається **переохолодженою рідиною**.

- Рідина з тиском, більшим за тиск пари, називається **стисненою рідиною**.

- Коли тиск зростає, молярний об'єм насиченої рідини та насиченої пари при даному тиску стають ближчими один до одного. В критичній точці рідка та парова фази стають нерозрізнюваними.

- Коли тиск вище критичної точки, більше не існує точки кипіння або переходу рідина-пара, але надкритична рідина слідує тенденції зменшення об'єму зі зростанням тиску та збільшення об'єму зі зростанням температури.

Для деяких речовин існують дуже детальні дані, щодо фазових перетворень, взаємозв'язку між термодинамічними параметрами, та інших фізичних властивостей (наприклад, внутрішньої енергії), які становлять інтерес. Такі дані наводяться в довідниках у формі таблиць або діаграм [1].

### **1.1.8 Властивості стану та властивості, що залежать від шляху протікання процесу**

**Властивості стану** – це властивості, що описують стан матеріалу або системи в конкретний час і не залежать від того, яким чином система або матеріал досягла цього стану. Поточний стан матеріалу може бути описаний багатьма різними способами. Існує певна кількість речовини (типово кількісно описується через масу або кількість молей), та певні тиски, температури та об'єми. Ці властивості не залежать від шляху, яким був досягнутий поточний стан. Якщо розглянути, наприклад, суміш води з льодом та припустивши, що вона добре перемішана, тоді при атмосферному тиску її температура повинна бути 0°C. Це єдина температура, при якій вода може існувати як в рідкому так і в твердому стані в рівновазі при атмосферному тиску. П'ять хвилин тому, це міг бути лід при температурі -5°C та рідина при +5°C, або будь які інші безмежні можливі варіанти, але поточна температура 0°C не залежить, від шляху, який був пройдений, для того, щоб досягти поточного стану [1].

Важливість властивостей стану в термодинаміці впливає з того, що вони по суті пов'язані один з одним. Деякі корисні співвідношення між властивостями включають [1]:

- Дані, що наводяться в таблицях для водяної пари чи аналогічних таблицях та графіках для інших компонентів.
- Формули для розрахунку густини.
- Взаємозв'язок між висотою та потенційною енергією.
- Взаємозв'язок між швидкістю і кінетичною енергією.
- Рівняння стану ідеального газу та інші рівняння стану.
- Численні додаткові вирази.

### **1.1.9 Інтенсивні та екстенсивні властивості речовини**

В хімічній інженерії, значний інтерес становить передбачення впливу зміни одного параметру стану на інші. В моделюванні багатьох фізичних властивостей є важливий розподіл між інтенсивними та екстенсивними властивостями [1].

**Інтенсивні властивості** системи не залежать від розміру системи та кількості речовини, наявної в системі.

**Екстенсивні властивості** системи пропорційні до кількості речовини, наявної в системі.

Наприклад, густина рідкої води при 20°C та тиску 0,1 МПа становить 998 кг/м<sup>3</sup>. Це значення густини справедливе як для краплини, так і для повного резервуару. Отже, густина є прикладом інтенсивних властивостей. І навпаки, маса та об'єм води – прикладами екстенсивних властивостей, вони прямопропорційні наявній кількості молей води [1].

Відмінність між інтенсивними та екстенсивними властивостями є важливими, оскільки інтенсивні властивості є фундаментальними та повторюваними властивостями речовини, тоді як екстенсивні властивості можуть бути використані лише для опису окремого зразка речовини. Наприклад, якщо сказати «маса води становить 40 грам», значення 40 грам є екстенсивною властивістю і може бути застосоване лише для окремого зразка води. Але «густина води при  $t = 50^\circ\text{C}$  та  $p = 0,1$  МПа становить 988 кг/м<sup>3</sup>» є інтенсивною властивістю та придатне для будь-якої системи чи процесу, що включає воду при таких значеннях температури та тиску [1].

Оскільки температуру та тиск відносно легко вимірювати та контролювати, всі інтенсивні параметри в цілому вважаються залежними від температури та тиску. Часто доводиться користуватися

густиною, питомим об'ємом, питомою внутрішньою енергією або питомою ентальпією для компонентів при певних значеннях тиску та температури. Однак, концептуально можливо встановити будь-які дві інтенсивні властивості. Якщо питомий об'єм води становить  $v = 0,001043 \text{ м}^3/\text{кг}$  та питома внутрішня енергія дорівнює  $u = 418,8 \text{ кДж/кг}$ , немає ступеня свободи для введення тиску та температури. Вони повинні мати такі значення  $t = 100^\circ\text{C}$  та  $p = 1 \text{ МПа}$  [1].

Через ці фундаментальні взаємозв'язки між інтенсивними властивостями, зазвичай зручно або необхідно зосередитися на інтенсивних властивостях, тому корисним буде визначити інтенсивні аналоги для всіх екстенсивних властивостей. Наприклад, об'єм є екстенсивною властивістю, але часто користуються питомим об'ємом або молярним об'ємом, як було показано в пункті 1.1.1. Таблиця 1.1 показує декілька важливих прикладів інтенсивних та екстенсивних властивостей [1].

**Таблиця 1.1 – Приклади поширених інтенсивних та екстенсивних властивостей [1].**

Інтенсивні властивості		Екстенсивні властивості	
Назва та позначення	Одиниця вимірювання	Назва та позначення	Одиниця вимірювання
Питомий об'єм, $v$	$\text{м}^3/\text{кг}$	Об'єм, $V$	$\text{м}^3$
Густина, $\rho$	$\text{кг}/\text{м}^3$	Маса, $m$	кг
Питома ентальпія, $h$	Дж/кг	Ентальпія, $H$	Дж
Питома внутрішня енергія, $u$	Дж/кг	Внутрішня енергія, $U$	Дж
Питома ентропія, $s$	Дж/(кг·К)	Ентропія, $S$	Дж/К
Температура, $T$	К	Кінетична енергія, $E_K$	Дж
Тиск, $P$	Па	Потенційна енергія, $E_P$	Дж

Перелік інтенсивних та екстенсивних властивостей не вичерпується даними наведеними в таблиці 1.1.

### 1.1.10 Ентальпія

Ентальпія є ще однією властивістю стану, яка кількісно характеризує енергію. Як і внутрішня енергія, вона не може бути безпосередньо виміряна та не може бути відомою в абсолютному сенсі, але вона кількісно визначається відносно до еталонного стану [1].

Відмітимо, що робота потоку рідини дорівнює [1]:

$$W = pV = m \cdot p \cdot v \quad (1.30)$$

Відомо, що хімічні підприємства містять тисячі труб, тому рідини та гази постійно переміщуються в середині підприємства. Коли матеріал тече через труби, завжди виконується робота. Речовина, що тече через труби також має накопичену енергію. Потенційна та кінетична енергія можуть бути або не бути значними, залежно від висоти труби та швидкості рідини, але внутрішня енергія завжди значна. Отже, врахування енергії в будь-якому процесі, що включає рухомі потоки рідин, доцільно розглянути як суму  $U + pV$ , де  $U$  – представляє внутрішню енергію в потоці та  $pV$  кількісно оцінює роботу, виконану потоком [1].

Ця сума отримала назву ентальпія [1]:

$$H = U + pV \quad (1.31)$$

де  $H$  – ентальпія,  $U$  – внутрішня енергія;  $p$  – тиск;  $V$  – об'єм.

Відмітимо, що обидва доданки мають одиницю енергії (тобто Дж). Отже, ентальпія також має розмірність енергії. Більш того, відмітимо, що  $U$ ,  $p$  та  $V$  є властивостями стану. Оскільки  $H$  розраховується виключно з властивостей стану, вона також має бути властивістю стану. Це ілюструє важливий загальний принцип: будь-яка властивість, яка визначається як математична функція, розрахована лише з властивостей стану, сама є властивістю стану [1].

Наприклад, маса є властивістю стану. Розділивши обидві частини рівняння (1.31) на масу, отримаємо [1]:

$$h = u + p \cdot v \quad (1.32)$$

Величина  $h$  називається питомою ентальпією і також є властивістю стану. На відміну від  $H$ ,  $h$  – інтенсивна властивість, оскільки всі величини

$u$ ,  $p$  та  $v$  є інтенсивними властивостями. Якщо поділити обидві частини рівняння (1.30) на кількість молей, то це дає молярну ентальпію [1]:

$$h_m = u_m + p \cdot v \quad (1.33)$$

Так само, молярна ентальпія є інтенсивною властивістю та властивістю стану [1].

### 1.1.11 Теплоємність

Внутрішня енергія, теплота та температура були описані вище. Було відмічено, що температура не є точним виміром внутрішньої енергії, але температура та внутрішня енергія між собою пов'язані. Теплоємність є властивістю, яка кількісно визначає це співвідношення. Теплоємність описує кількість енергії, яка необхідна для зміни температури одиниці речовини на один градус (в принципі, може використовуватися будь-яка шкала температури). Одиниця речовини може бути як одиниці кількості речовини так і маси. Наприклад, як зазначається у вступних курсах з хімії та фізики, теплоємність рідкої води становить близько 4,18 Дж/(г·К). Це значить, що необхідно 4,18 Дж теплової енергії для збільшення температури одного грама води на один градус Кельвіна (або на один градус Цельсія). Однак, це визначення теплоємності не достатньо чітке. Для визначення цього, розглянемо питання, яким чином можна експериментально виміряти теплоємність газоподібного гелію [1].

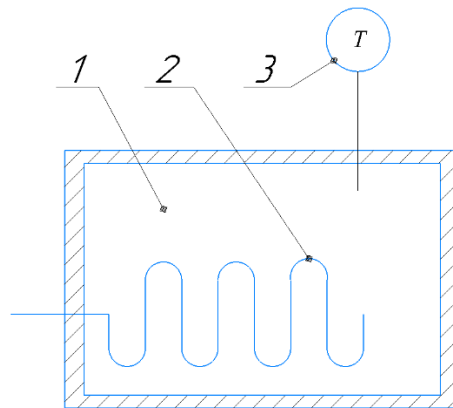
Один з можливих варіантів показаний на рисунку 1.6. Якщо ємність заповнена відомою масою гелію (наприклад 10 г), додається відома кількість теплоти (наприклад 30 Дж) та точно виміряна зміна температури (наприклад, початкова 20°C та кінцева – 20,97°C), теплоємність буде дорівнювати [1]:

$$C = \frac{Q}{m \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{30}{10 \cdot (20,97 - 20)} = 3,1 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$$

Однак, нагрівання речовини в герметичній закритій ємності в цілому розглядається як ненадійне через потенційне наростання тиску, що призводить до розриву чи вибуху. Натомість, система показана на рисунку 1.7, де використовується поршень для підтримки постійного прикладеного тиску, дозволяє змінювати об'єм. На перший погляд, це

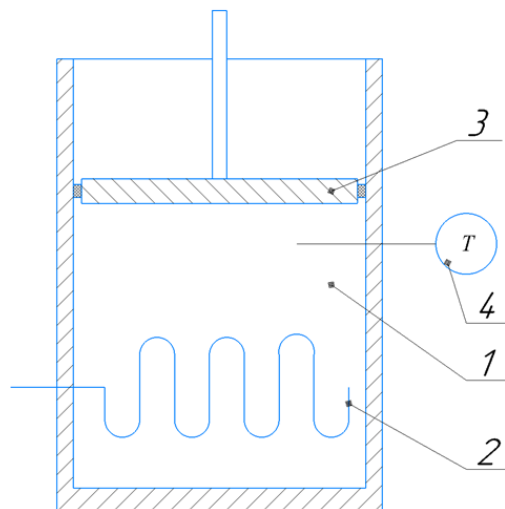
виглядає як трохи інший метод вимірювати точно таку ж властивість. Але вона дає іншу відповідь. Цього разу, додаються ті ж самі 30 Дж теплоти до тих самих 10 г гелію, але температура зростає лише до 20,58°C. Отже [1]:

$$C = \frac{Q}{m \cdot (t_2 - t_1)} = \frac{30}{10 \cdot (20,58 - 20)} = 5,2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$$



1 – ємність з гелієм; 2 – електричний нагрівач; 3 – датчик температури

**Рисунок 1.6 – Схема жорсткої (з фіксованим об'ємом) калориметричної системи для вимірювання теплоємності гелію**



1 – ємність з гелієм; 2 – електричний нагрівач; 3 – поршень; 4 – датчик температури

**Рисунок 1.7 – Схема калориметричної системи з постійним тиском та змінним об'ємом для вимірювання теплоємності гелію**



Ці результати настільки відрізняються, тому що в цьому процесі змінюється не лише температура. Коли гелій нагрівається в закритій ємності, змінюється як температура так і тиск. Коли той же самий газ нагрівається в ємності з постійним тиском, зростають температура та об'єм [1].

Постає питання, яка з цих теплоємностей «правильна». Обидві вони ґрунтуються на даних, отриманих з добре продуманих експериментів та обидві є «правильними». Проблема в тому, що «теплота, необхідна для збільшення температури на один градус» не є задовільним визначенням теплоємності. Відповідь залежить від того, як проведений експеримент. Виклик виникає з факту, що температура, тиск та внутрішня енергія є взаємопов'язані, часто в складний спосіб [1].

Відповідно, існує потреба в формальному математичному визначенні теплоємності, для явного врахування факту, що внутрішня енергія не є функцією лише температури. Тому традиційно використовують два види теплоємностей [1]:

- **теплоємність при постійному об'ємі** ( $C_V$ ) – це часткова похідна молярної внутрішньої енергії за температурою при постійному молярному об'ємі [1]:

$$C_V = \left( \frac{\partial u_m}{\partial T} \right)_{V_m} \quad (1.34)$$

- **теплоємність при постійному тиску** ( $C_p$ ) – це часткова похідна від молярної ентальпії за температурою при постійному тиску [1]:

$$C_p = \left( \frac{\partial h_m}{\partial T} \right)_{P_m} \quad (1.35)$$

Варто відмітити таке. Коли 30 Дж енергії додається до 10 г гелію, температура гелю зростає майже на градус (слід пам'ятати, що дійсне зростанням температури залежить від того, яким чином додається енергія). Але виникає питання в якій формі ця додана енергія сприймається. В загальному випадку, молекули можуть запасати кінетичну енергію у формі поступального, обертального чи вібраційного

руху. Гелій є одноатомним газом. Оскільки відсутні хімічні зв'язки, немає ступеней свободи для вібраційного чи ротаційного руху. Отже, всі 30 Дж сприймаються у формі додаткової кінетичної енергії поступального руху, який є рухом всієї молекули. Більші молекули з більшим вібраційними чи обертальними ступенями свободи мають більші теплоємності, оскільки вони можуть зберігати енергію в інших формах, на додачу до поступальної. Отже, чим більший непоступальний режим, тим більша теплоємність та менше зростання температури буде спостерігатися для даної кількості доданої енергії [1].

### 1.1.12 Ідеальний газ

Ідеальний газ – це гіпотетичний газ в якому молекули не мають жодної міжмолекулярної взаємодії та їх об'єм дорівнює нулю.

Закон стану ідеального газу виражається у формі [1]:

$$p\nu = RT \quad (1.36)$$

де  $p$  – тиск,  $\nu$  – молярний об'єм;  $T$  – температура;  $R$  – газова стала. Закон стану ідеального газу часто записуються в термінах загального об'єму [1]:

$$pV = nRT \quad (1.37)$$

де  $n$  – кількість молей газу;  $V$  – загальний об'єм.

Можна довести, що ці вирази справедливі для будь-якого газу, який має такі характеристики [1]:

- Молекули газу мають нульовий об'єм.
- Частики перебувають в постійному русі, а зіткнення є ідеально еластичними.
- Відсутнє міжмолекулярне притягування та відштовхування.

Розв'язок моделі ідеального газу, виходячи з цих трьох припущень, називається «кінетичною теорією ідеального газу».

На початку пункту було відмічено, що ідеальний газ «гіпотетичний», оскільки опис «молекули мають нульовий об'єм» та «немає міжмолекулярних взаємодій» ніколи не можуть справджуватися для реальних газів. Однак, існує багато часткових випадків, коли закон ідеального газу забезпечує точну та корисну модель. Знання трьох характеристики ідеального газу, які перераховані вище, допомагає

ідентифікувати ситуації, в яких модель ідеального газу є обґрунтованим наближенням [1].

## 1.2. Закони термодинаміки

### 1.2.1 Перший закон термодинаміки

Термодинаміка знаходить своє походження в досвіді та експерименті, з яких було сформульовано декілька постулатів, які формують базу предмета. Перші два мають справу з енергією [3].

#### ***Постулат 1.***

*Існує форма енергії, відома як внутрішня енергія, яка для системи у внутрішній рівновазі є характеристичною властивістю системи, яка функціонально пов'язана з її характеристичними координатами [3].*

Визнання теплової та внутрішньої енергії формами енергії робить можливим узагальнення принципу збереження механічної енергії. З включенням теплової та внутрішньої енергії на додачу до роботи та зовнішніх потенційної та кінетичної енергії. На справді, узагальнення може надалі бути розширене до інших форм, таких як поверхнева енергія, електрична енергія та магнітна енергія. Величезна кількість доказів справедливості цього узагальнення впливає з фундаментального закону природи, відомого, як перший закон термодинаміки. Одне з його формулювань таке [2]:

*Хоча енергія допускає багато форм, загальна кількість енергії постійна і коли енергія зникає в одній формі, то вона одночасно виникає в інших формах.*

Внутрішня енергія чітко відрізняється від таких зовнішніх форм енергії як кінетична та потенційна енергія макроскопічних тіл. Хоча макроскопічні властивості характеризуються макроскопічними координатами  $T$  та  $p$ , внутрішня енергія знаходить своє походження в кінетичних і потенційних енергіях молекул та субмолекулярних частинок. В застосуванні першого закону термодинаміки, всі форми енергії повинні розглядатися включаючи внутрішню енергію. Таким чином стає зрозуміло, що постулат 2 залежить від постулату 1 [3].

При застосуванні цього закону до конкретного процесу, сфера впливу на процес розділяється на дві частини, систему та оточуюче

середовище. Область, в якій відбувається процес визначається як *система*; все, з чим система взаємодіє – це *навколишнє середовище*. Система може бути будь-якого розміру, її границі можуть бути реальними чи уявними, жорсткими або гнучкими. Часто система складається з однієї речовини, в інших випадках вона може бути складною. В будь-якому випадку, рівняння термодинаміки записані відносно добре визначеної системи. Це зосереджує увагу на окремому процесі, що становить інтерес, і на обладнанні та матеріалах, що безпосередньо залучені до процесу. Однак, перший закон термодинаміки застосований до системи та її навколишнього середовища, а не лише до самої системи. Для будь-якого процесу вимагається виконання такого співвідношення [2]:

$$\Delta E_{sys} + \Delta E_{surr} = 0 \quad (1.38)$$

де  $E_{sys}$  – енергія системи;  $E_{surr}$  – енергія навколишнього середовища.

Тут оператор різниці « $\Delta$ » означає скінченні зміни та скінченні кількості зазначеної в дужках енергії. Система може змінювати її внутрішню енергію, її потенційну або кінетичну енергію, та потенційну або кінетичну енергію її скінченних частин [2].

В контексті термодинаміки, теплота та робота представляють енергію, що переходить через границю, що відділяє систему від її оточуючого середовища та ніколи не накопичується чи зберігається в системі. Потенційна, кінетична та внутрішня енергія, з іншого боку, перебуває та накопичується з матерією. Теплота та робота представляють енергію, що передається до або від системи, тоді як потенційна, кінетична та внутрішня енергія представляють енергію, пов'язану з системою. На практиці записаний вище вираз припускає спеціальні форми рівнянь, що підходять до окремих випадків. Розвиток цих форм та їх подальше застосування буде розглянуто нижче [2].

### 1.2.2 Баланси енергії для закритих систем

Якщо границі системи не дозволяють перенесення речовини між системою та навколишнім середовищем, систему називають *закритою*, та її маса є постійною. Розвиток базових концептів в термодинаміці

спрощується шляхом уважного розгляду закритих систем. З цієї причини, їх варто розглянути детально. Значно більш важливими для промислової практики є процеси, в яких речовина проходить крізь границі системи як потоки, що входять чи виходять з обладнання процесів. Такі системи називають *відкритими*, та вони будуть розглянуті пізніше [2].

Оскільки жодні потоки не входять до закритої системи і не виходять з неї, немає енергії, поєднаної з речовиною, що переноситься через границі, що відділяє систему від оточуючого середовища. Весь обмін енергією між закритою системою та її навколишнім середовищем відбувається в формі теплоти та роботи, тому загальна зміна енергії оточуючого середовища дорівнює сумарній енергії перенесеній до або від нього як теплота чи робота. Тому можна записати [2]:

$$\Delta E_{surr} = \pm W \pm Q \quad (1.39)$$

Теплота  $Q$  та робота  $W$  завжди стосується системи та вибір знаку числового значення цих величин залежить від того, який напрямок перенесення енергії відносно системи розглядається як додатний. Тут розглядається випадок, коли числові значення обох величин приймаються додатними для перенесення в систему з оточуючого середовища. Для відповідних величин, які беруться з розглядом оточуючого середовища  $Q_{surr}$  робота  $W_{surr}$ , приймається протилежний знак, тобто  $Q_{surr} = -Q$ ,  $W_{surr} = -W$ . З таким припущенням можна записати [2]:

$$\Delta E_{surr} = Q_{surr} + W_{surr} = -Q - W \quad (1.40)$$

Оскільки сумарна зміна енергії системи та оточуючого середовища дорівнює нулю, можна записати [2]:

$$\Delta E_{sys} = Q + W \quad (1.41)$$

Іншими словами, цей вираз показує, що загальна зміна енергії закритої системи дорівнює сумарній енергії, що передається до неї як теплота та робота [2].

В закритих системах часто відбуваються процеси, в ході яких змінюється лише внутрішня енергія системи. В такому випадку можна записати [2]:

$$\Delta U^t = Q + W \quad (1.42)$$

де  $U^t$  – загальна внутрішня енергія системи. Рівняння (1.42) застосовне для процесів зі скінченними змінами внутрішньої енергії системи. Для диференціальних змін в  $U^t$  [2]:

$$dU^t = dQ + dW \quad (1.43)$$

В рівняннях (1.42) та (1.43) символи  $Q$ ,  $W$  та  $U^t$  відносяться до цілої системи, яка може бути будь-якого розміру, але повинна бути чітко визначена. Всі доданки повинні мати однакові розмірності енергії, в системі СІ використовуються джоулі [2].

Загальний об'єм  $V^t$  системи та загальна внутрішня енергія  $U^t$  залежить від кількості речовини в системі, тобто є екстенсивною властивістю. Рівняння (1.42) та (1.43) можна записати з використанням питомої молярної внутрішньої енергії, для закритої системи, що містить  $v$  моль речовини [2]:

$$\Delta(v \cdot u) = v \cdot \Delta u = Q + W \quad (1.44)$$

$$d(v \cdot u) = v \cdot du = dQ + dW \quad (1.45)$$

В такій формі, ці рівняння явно показують кількість речовини, що міститься в системі [2].

Величини  $Q$  та  $W$  завжди розглядаються з масою чи кількістю молей, що пов'язані з лівою частиною рівняння [2].

Ці рівняння не забезпечують визначення внутрішньої енергії, однак припускають попереднє підтвердження існування внутрішньої енергії, яка була описана в пункті 1.1.5.

Рівняння (1.44) та (1.45) не лише забезпечують засіб для розрахунку змін у внутрішній енергії в експериментальних вимірюваннях, але також дозволяють надалі отримувати взаємозв'язки між властивостями, які забезпечують зв'язок з характеристиками, які достатньо просто вимірюються (наприклад, температурою та тиском). Більш того, вони мають подвійну мету, оскільки значення внутрішньої енергії відоме, можна розрахувати кількості теплоти та роботи для практичних процесів. Приймавши визначення внутрішньої енергії та визначення системи та її навколишнього середовища, можна сформулювати перший закон термодинаміки у такій формі [2, 3]:

## **Постулат 2. (Перший закон термодинаміки).**

*Загальна енергія будь-якої системи та її навколишнього середовища зберігається.*

Це твердження не може бути ні підтвержене, ні пояснене простішим способом. Коли зміни внутрішньої енергії, розраховані відповідно до визначення внутрішньої енергії, тоді визначення першого закону термодинаміки є універсально правильним. Глибока важливість цих тверджень ґрунтується на формулюванні балансів енергії, які застосовні до великої кількості процесів. Без виключень вони передбачають поведінку реальних систем [2].

### **1.2.3 Баланси маси та енергії для відкритих систем**

Хоча вище основна увага зосереджувалася на закритих системах, представлені концепції знаходять значно більш широке застосування. Закони збереження маси та енергії застосовні до всіх процесів, а також до відкритих систем. Насправді, відкриті системи включають закриті системи, як окремий випадок. Надалі буде розглядатися аналіз відкритих систем та отримання рівняння для широкого практичного застосування [2].

#### **1.2.3.1 Вимірювання витрат**

Відкриті системи характеризуються рухомими потоками. Найбільш поширеними засобами характеристик потоків є [2]:

- Масова витрата  $G$ .
- Молярна витрата  $V_m$ .
- Об'ємна витрата,  $Q$ .
- Швидкість  $u$ .

Ці величини між собою взаємопов'язані [2]:

$$G = M \cdot V_m \quad (1.46)$$

де  $M$  – молярна маса.

$$Q = u \cdot A \quad (1.47)$$

де  $A$  – площа поперечного перерізу.

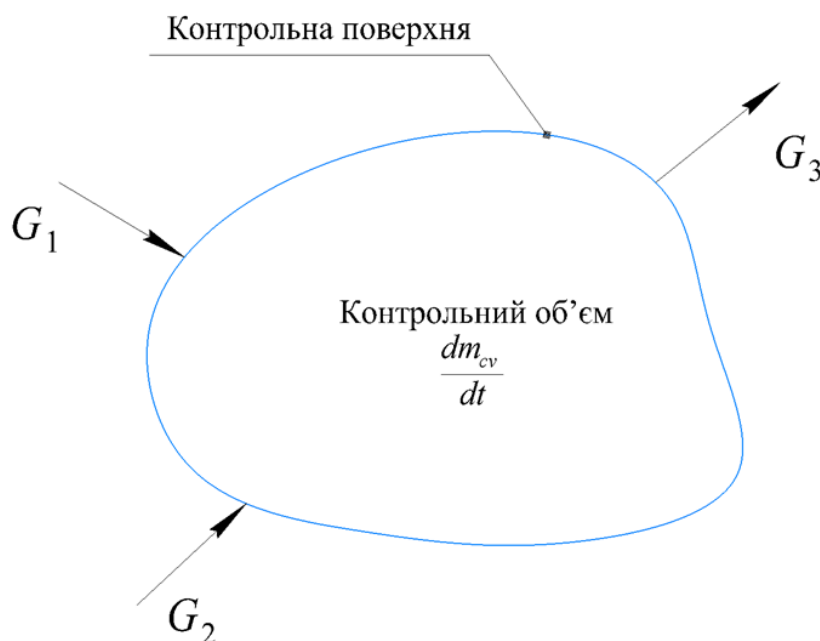
$$G = u \cdot A \cdot \rho \quad (1.48)$$

Хоча швидкість є векторною величиною, тут використовується її скалярне значення як середня швидкість потоку в напрямку, перпендикулярному до поперечного перерізу. Витрати представляють вимірювання кількості речовини на одиницю часу. Швидкість відрізняється за своєю природою, оскільки вона не розуміється як кількісна характеристика потоку. Однак це важливий параметр для проектування [2].

### 1.2.3.2 Баланс маси для відкритих систем

Область простору, виділена для аналізу відкритої системи, називається контрольним об'ємом. Вона відділена від оточуючого середовища контрольним об'ємом (рисунок 1.8). Рідина в середині контрольного об'єму є термодинамічною системою, для якої записується баланс маси та енергії. Оскільки маса зберігається, то швидкість зміни маси в середині контрольного об'єму дорівнює сумі потоків маси в середину контрольного об'єму. Приймається, що потік є додатнім, коли він направлений в середину контрольного об'єму і від'ємний, коли він направлений зовні. Математично, баланс маси виражається у формі [2]:

$$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(G)_{fs} = 0 \quad (1.49)$$



**Рисунок 1.8 – Схематичне представлення контрольного об'єму**



Для контрольного об'єму на рисунку 1.8 другий доданок матиме вигляд [2]:

$$\Delta(G)_{fs} = G_3 - G_1 - G_2 \quad (1.50)$$

Оператор різниці  $\Delta$  тут позначає різницю між вихідними і вхідними потоками, а індекс «fs» вказує, що доданок застосовний до всіх потоків. Це варто відмітити, як різницю між попереднім використанням цього оператора, де різниця була між початковим та кінцевим станом. Обидва використання є традиційними, тому необхідно бути уважним, щоб зрозуміти правильний зміст [2].

Коли масова витрата може бути виражена рівнянням (1.48), рівняння (1.49) стає [2]:

$$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\rho \cdot u \cdot A)_{fs} = 0 \quad (1.51)$$

В такій формі рівняння масового балансу часто називають рівнянням нерозривності.

*Стаціонарним процесом течії* (англ. steady-state flow processes) називається процес, для якого умови в середині контрольного об'єму не змінюються з часом. Це важливий клас процесів течії, які часто зустрічаються на практиці. В стаціонарних процесах, контрольний об'єм містить постійну масу рідини, тому перший доданок рівняння (1.49) дорівнює нулю, що дозволяє спростити рівняння (1.51) [2]:

$$\Delta(\rho \cdot u \cdot A)_{fs} = 0 \quad (1.52)$$

Термін «стаціонарний» не означає обов'язково, що витрати постійні, а лише те, що вихідна маса точно дорівнює вхідній [2].

Коли є один вхід та один вихід, масова витрата однакова для обох потоків [2]:

$$G = \text{const} = \rho_2 \cdot u_2 \cdot A_2 = \rho_1 \cdot u_1 \cdot A_1 \quad (1.53)$$

Оскільки питомий об'єм обернено пропорційний густині, то можна записати [2]:

$$G = \frac{u_1 \cdot A_1}{V_1} = \frac{u_2 \cdot A_2}{V_2} = \frac{u \cdot A}{V} \quad (1.54)$$

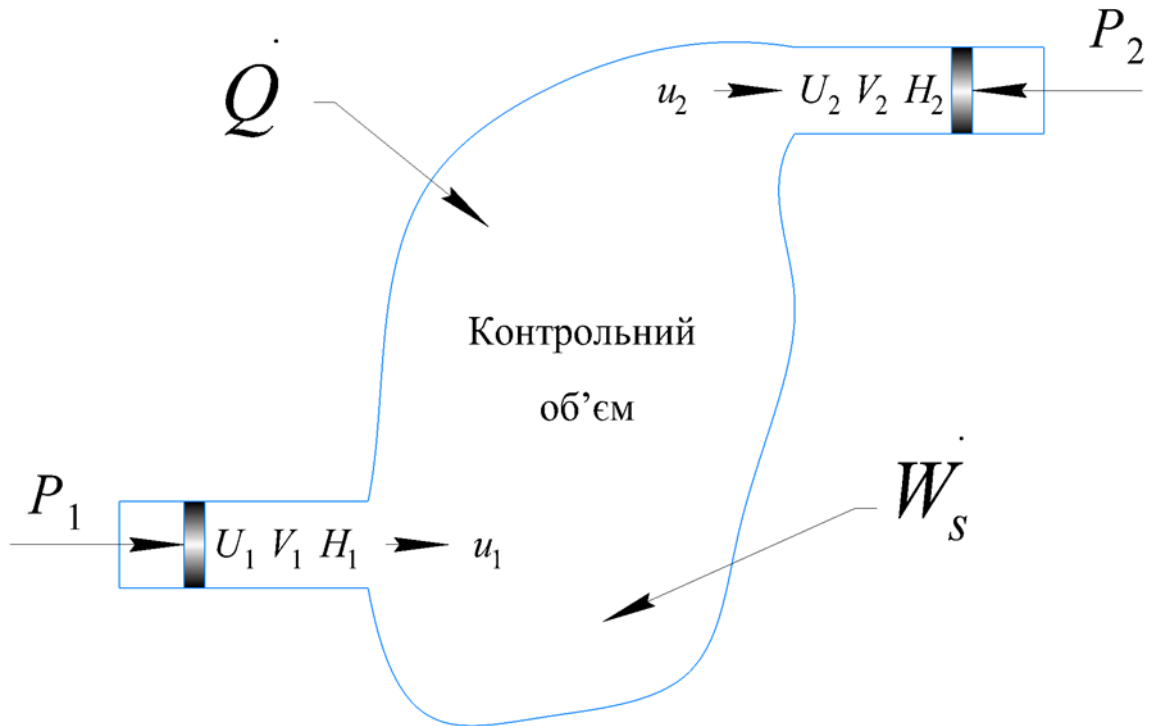
Ця форма рівняння нерозривності використовується досить часто.

### 1.2.3.3 Загальний баланс енергії

Оскільки енергія, як і маса, зберігається, ступінь зміни енергії в середині контрольного об'єму дорівнює сумарній кількості енергії, яка передається в контрольний об'єм. Потoki, що течуть, в та/або з контрольного об'єму мають в собі енергію у формі внутрішньої, потенційної та кінетичної, і кожен з них може давати свій внесок в зміну енергії системи. Кожна одиниця маси потоку включає загальну енергію  $U + \frac{1}{2}u^2 + zg$ , де  $u$  – середня швидкість потоку,  $z$  – висота над нульовим рівнем,  $g$  – прискорення вільного падіння. Отже, кожен потік переносить енергію в кількості  $\left(U + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)G$ . Сумарна енергія, що переноситься в систему потоками, таким чином, становитиме  $-\Delta \left[ \left(U + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)G \right]_{fs}$ , де вплив знаку «мінус» з « $\Delta$ » слід розуміти в термінах «в» та «з» системи. Швидкість накопичення енергії в середині контрольного об'єму включає цю кількість на додачу до інтенсивності теплообміну та роботи [2]:

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} = -\Delta \left[ \left(U + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)G \right]_{fs} + \dot{Q} + \bar{W} \quad (1.55)$$

Інтенсивність роботи може включати декілька форм. Спершу, робота асоціюється з рухом потоків через входи та виходи. Рідина на будь-яких входах та виходах мають ряд середніх властивостей  $P$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $H$  тощо. Припустимо, що одиниця маси рідини з цими властивостями існує на вході або виході, як показано на рисунку 1.9. На цю одиницю маси рідини діє додаткова рідина, яка тут умовно замінена поршнем, який чинить постійний тиск  $P$ . Робота, виконана цим поршнем з переміщення одиниці маси через вхід буде  $P \cdot V$ , а інтенсивність роботи становитиме  $(P \cdot V) \cdot G$ . Оскільки  $\Delta$  означає різницю між вхідною і вихідною кількістю, сумарна робота виконана над системою, коли враховані всіх входи та виходи, становитиме  $-\Delta \left[ (P \cdot V)G \right]_{fs}$  [2].



**Рисунок 1.9 – Контрольний об'єм з одним входом та одним виходом**

Іншою формою роботи є механічна робота, позначена на рисунку 1.9 інтенсивністю  $\dot{W}_s$ . На додачу, робота може поєднуватися з розширенням чи стисканням всього контрольного об'єму. Всі ці форми роботи включені в інтенсивність, позначену символом  $\dot{W}_s$ . Тоді можна записати [2]:

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} = -\Delta \left[ \left( U + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) G \right]_{fs} + \dot{Q} - \Delta \left[ (P \cdot V) G \right]_{fs} + \dot{W} \quad (1.56)$$

Комбінація доданків відповідно до визначення ентальпії приводить до [2]:

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} = -\Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) G \right]_{fs} + \dot{Q} + \dot{W} \quad (1.57)$$

що зазвичай записують у вигляді [2]:

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} + \Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) G \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (1.58)$$

Швидкість  $u$  в доданку кінетичної енергії є середня об'ємна швидкість, яка визначається як відношення об'ємної витрати до площі поперечного перерізу. Рідини, що течуть в трубах мають профілі швидкостей, які зростають від нуля на стінках (умови прилипання) до максимуму в центрі труби. Кінетична енергія рідини в трубі залежить від її профіля швидкості. Для випадку ламінарної течії профіль параболічний та інтегрування по перерізу труби показує, що доданок кінетичної енергії повинен бути власне  $u^2$ . В повністю розвинених турбулентних течіях, що є більш звичним випадком на практиці, швидкість в більшій частині перерізу труби не така далека від однорідності, та вираз  $u^2/2$  і рівнянні енергії, є більш-менш близьким до правильного [2].

Хоча рівняння (1.58) є балансом енергії об'єднаного узагальнення, воно має обмеження. Зокрема, воно відображає невисловлене припущення, що центр маси контрольного об'єму є нерухомим. Отже, немає доданків для змін кінетичної та потенційної енергії рідини в середині контрольного об'єму. Фактично, для всіх випадків, що становлять інтерес в хімічній інженерії, рівняння (1.58) є адекватним. Для багатьох (але не всіх) випадків зміна кінетичної та потенційної енергії в рухомих потоках є нехтовно малою, тому рівняння (1.58) може бути спрощене [2]:

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} + \Delta(H \cdot G)_{fs} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (1.59)$$

#### 1.2.3.4 Баланс енергії для стаціонарного процесу течії

Процес течії, для якого доданок накопичення енергії в рівнянні (1.59) дорівнює нулю, називається стаціонарним. Як було обговорено, з розгляду балансу маси, це означає, що маса в середині контрольного об'єму постійна. Це також означає, що не відбуваються зміни властивостей рідини в середині контрольного об'єму в часі, а також на вході та виході. За таких обставин, жодне розширення контрольного об'єму не можливе. Єдиною роботою процесу може бути механічна робота і загальний баланс енергії стає [2]:

$$\Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2} u^2 + z \cdot g \right) \cdot G \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (1.60)$$

Хоча стаціонарний стан не обов'язково означає «стаціонарна течія», звичним застосуванням цього рівняння є стаціонарний стан і стаціонарна течія, оскільки такий процес є звичним в промислових умовах [2].

Подальше конкретизація наводиться для випадку, коли в контрольному об'ємі є один вхід та один вихід. Тоді масова витрата буде однаковою для обох потоків та рівняння (1.60) спрощуються до вигляду [2]:

$$\Delta \left( H + \frac{1}{2} u^2 + z \cdot g \right) \cdot G = \dot{Q} + \dot{W} \quad (1.61)$$

В цьому випадку,  $\Delta$  означає зміну від входу до виходу. Якщо обидві частини цього рівняння поділити на  $G$ , отримаємо [2]:

$$\Delta \left( H + \frac{1}{2} u^2 + z \cdot g \right) = \frac{\dot{Q}}{G} + \frac{\dot{W}}{G} = Q + W \quad (1.62)$$

або

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g \Delta z = Q + W \quad (1.63)$$

Це рівняння є математичним вираження першого закону термодинаміки для стаціонарної усталеної течії між одним входом і виходом. Всі доданки представляють енергію на одиницю маси рідини [2].

В багатьох випадках, доданки, що враховують кінетичну та потенційну енергію опускаються, оскільки вони нехтовно малі, порівняно з іншими доданками. Для таких випадків рівняння (1.53) стає [2]:

$$\Delta H = Q + W \quad (1.64)$$

Це вираження першого закону термодинаміки для стаціонарних течій аналогічне до рівняння (1.42) для процесів без течії. Однак, в рівнянні (1.64) термодинамічною властивістю, що становить інтерес, є ентальпія, а не внутрішня енергія, та  $\Delta$  означає зміну від входу до виходу, а не на початку та в кінці явища [2].

## 1.2.4 Другий закон термодинаміки

### 1.2.4.1 Аксіоматичні формулювання другого закону термодинаміки

Процеси, котрі в природі протікають самі по собі, називаються самодовільними чи природними. Процеси, котрі потребують для свого протікання затрат енергії, називаються несамодовільними. В ізольованій системі, через відсутність зовнішнього впливу, можуть протікати тільки самодовільні процеси. Протікання таких процесів закінчується рівноважним станом, з котрого сама система без надання енергії ззовні вийти вже не зможе. Визначення умов, за яких буде протікати самодовільний процес, і умов, при яких настає стан рівноваги в системі має великий теоретичний та практичний інтерес. На основі першого закону термодинаміки не можна зробити жодних висновків про напрямок процесу і стану рівноваги. Для з'ясування цих питань використовується другий закон термодинаміки. Другий закон, як і перший, є результатом узагальнення. Він був встановлений в результаті дослідження коефіцієнта корисної дії теплових машин [4].

Припущення, описані вище, в розгляді першого закону термодинаміки, мають аналоги відносно другого закону. Вони такі [2, 3]:

#### **Постулат 3.**

*Існує властивість, що називається **ентропією**, яка для систем у внутрішній рівновазі є внутрішньою властивістю системи, функціонально пов'язана з вимірюваними координатами, які характеризують систему. Для **оборотних** процесів, зміна ентропії може бути розрахована за рівнянням [3]:*

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (1.65)$$

Відповідно, **другий закон термодинаміки** формулюється [2, 3]:

#### **Постулат 4 (другий закон термодинаміки)**

*Зміна ентропії будь-якої системи та її навколишнього середовища, які розглядаються разом, та в результаті будь-якого реального процесу є додатною, наближаючись до нуля, коли процес наближається до оборотності.*

Математично [2]:

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0 \quad (1.66)$$

Крім цього, було запропоновано значну кількість формулювань другого закону термодинаміки. Зокрема, виявилось, що в теплових машинах теплота, отримана від джерела теплоти, не може бути повністю переведена в механічну роботу. Частина її повинна бути передана третьому тілу – холодильнику. Це узагальнення, що по суті виражає другий закон термодинаміки, вперше було висловлено Карно в 1824 р. В формулюванні Клаузіуса (1850) стверджується: теплота не може переходити від холодного тіла до гарячого сама по собі. За Кельвіном (1854): неможливо перетворити в роботу теплоту певного тіла, не виконуючи якихось дій, крім охолодження цього тіла. Згідно Оствальда: реалізація вічного двигуна другого роду неможлива. Під вічним двигуном другого роду мається на увазі така періодично діюча тепла машина, яка була б здатна повністю перетворювати теплоту в роботу, тобто без передачі частини її холодильнику. Можна довести, що ці формулювання другого закону термодинаміки є еквівалентними. Достатньо буде одну з них вибрати в якості постулату, тоді з нього в якості наслідку будуть витікати всі інші [4].

Так само, як і перший закон термодинаміки, не може бути сформульований без попереднього визначення внутрішньої енергії як властивостей, другий закон термодинаміки не має повного та кількісного вираження без попереднього встановлення існування ентропії як властивості [4].

Другий закон термодинаміки показує, що кожен процес протікає в такому напрямку, що загальна зміна ентропії, пов'язана з ним, додатна, граничне значення «нуль» може бути отримане лише при оборотному процесі. Процеси, для яких ентропія зростає, неможливі. Практична користь від другого закону термодинаміки ілюструється його застосуванням до двох дуже звичних процесів. Перший показує його логічність з нашим щоденним досвідом, що теплота передається від гарячого до холодного. Другий показує, як встановлюються границі перетворення теплоти в роботу будь-яким пристроєм [2].

### 1.2.4.2 Фундаментальні термодинамічні властивості. Визначення *PVT*-системи

Другий закон вимагає, щоб ентропія ізольованої системи в будь-якому разі зростала або, в граничному стані, де система досягає рівноваги, залишалася постійною. Для закритих (але не ізольованих) систем він вимагає, будь-яке зростання ентропії в системі або оточуючому середовищі були більш ніж компенсовані зростанням ентропії в іншій частині чи в граничному випадку, коли процес оборотний, загальна ентропія системи та її оточуючого середовища була постійною [3].

Фундаментальні термодинамічні властивості, що впливають в поєднанні з першим та другим законами термодинаміки є внутрішня енергія та ентропія. Ці властивості, разом з двома законами, для яких вони є важливими, застосовні до будь-якого типу системи. Однак, різні типи систем характеризуються різними наборами вимірюваних координат або змінних. Типи систем, найбільш традиційно зустрічаються в хімічній інженерії є такими, для яких першочерговими змінними є температура  $T$ , тиск  $p$ , молярний об'єм  $V$ , та склад, при чому не обов'язково кожна з них є незалежною. Такі системи зазвичай складаються з рідин (крапельних рідин чи газів) та називаються *PVT*-системами [3].

Для закритих систем цього типу, робота оборотного процесу може завжди бути розрахована з залежності [3]:

$$dW_{rev} = -pdV^t \quad (1.67)$$

де  $p$  – абсолютний тиск, а  $V^t$  – загальний об'єм системи. Це рівняння впливає безпосередньо з визначення механічної роботи.

#### **Постулат 5.**

*Макроскопічні властивості гомогенних PVT-систем у внутрішній рівновазі можуть бути виражені лише як функції температури, тиску та складу [3].*

Цей постулат накладає ідеалізацію, та є основою для всіх залежностей між властивостями *PVT* систем. *PVT*-система служить як задовільна модель в величезній кількості практичних застосувань. При прийнятті цієї моделі припускається, що впливи полів (наприклад



електричного, магнітного або гравітаційного) є нехтовно малими, поверхневі ефекти та ефекти в'язкісного зсуву є неважливими [3].

Температура, тиск та склад є термодинамічними координатами, що представляють умови, складають враження чи виявляються системою, та функціональні залежності термодинамічних властивостей в цих умовах визначаються експериментом. Це безпосередньо стосується питомого молярного об'єму, який може бути вимірний, та одразу веде до висновку, що існують рівняння стану, які пов'язують молярний об'єм з температурою, тиском та складом, для будь-якої окремої гомогенної  $PVT$ -системи. Рівняння стану є основним інструментом, що застосовується в термодинаміці [3].

Постулат 5 стверджує, що інші молярні або питомі термодинамічні властивості  $PVT$ -систем, такі як внутрішня енергія та ентропія є також функціями температури, тиску та складу. Ці молярні або питомі властивості, що представляються символами  $v$ ,  $u$  та  $s$  є незалежними від розмірів системи і згідно наведеного вище визначення є інтенсивними. Такі змінні як температура, тиск та змінні складу, такі як мольна частка, також є інтенсивними. Для систем, що містять  $n$  моль рідини,  $M^i = n \cdot M$ , де  $M$  – молярна властивість [3].

Застосування термодинамічних постулатів включає абстрактні величини внутрішньої енергії та ентропії. Розв'язок будь-якої задачі в прикладній термодинаміці, таким чином, знаходиться через ці величини [3].

### **1.2.4.3 Застосування другого закону термодинаміки до простого теплообміну**

Спершу, розглянемо прямий теплообмін між двома тепловими резервуарами, тобто тілами з уявною здатністю поглинати чи відбивати необмежену кількість теплоти без зміни температури. Рівняння для зміни ентропії теплового резервуара впливає з рівняння (1.65). Оскільки температура постійна, інтегрування дає [2]:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (1.68)$$

Кількість теплоти  $Q$  передається до або від резервуара температури  $T$ . З точки зору резервуара, перенесення є оборотним,

оскільки його вплив на резервуар однаковий, не залежно від джерела або стоку теплоти [2].

Нехай температури резервуарів будуть  $T_H$  та  $T_C$ , при чому  $T_H > T_C$ . Кількість теплоти  $Q$ , що передається від одного резервуара до іншого, однакова для обох резервуарів. Однак,  $Q_H$  та  $Q_C$  мають протилежні знаки: додатний для доданої теплоти до одного резервуара та від'ємна для теплоти, вилученої з іншого. Отже  $Q_H = -Q_C$ , та зміна ентропії резервуара при  $T_H$  та при  $T_C$  становить [2]:

$$\Delta S_H^t = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{-Q_C}{T_H} \quad (1.69)$$

та

$$\Delta S_C^t = \frac{Q_C}{T_C} \quad (1.70)$$

Додавання цих двох ентропій дає [2]:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_H^t + \Delta S_C^t = \frac{-Q_C}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = Q_C \left( \frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right) \quad (1.71)$$

Оскільки процес теплообміну є необоротним, рівняння (1.71) вимагає додатного значення для  $\Delta S_{\text{total}}$ , і отже [2]:

$$Q_C (T_H - T_C) > 0 \quad (1.72)$$

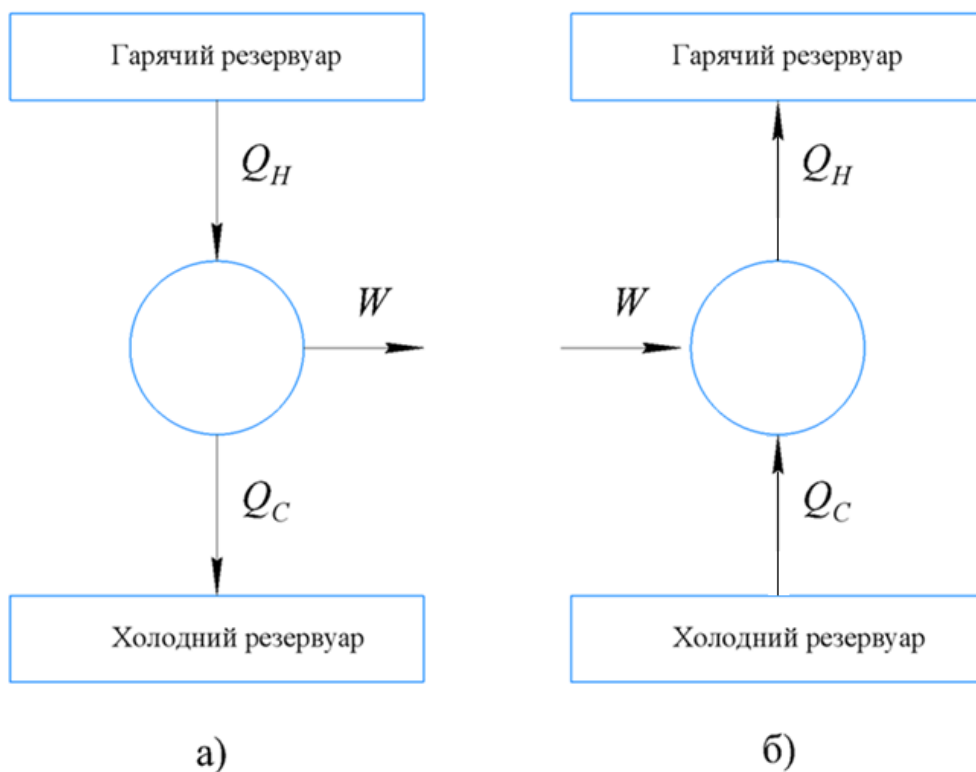
Оскільки різниця температур додатна,  $Q_C$  також має бути додатна, що значить, що теплота передається в резервуар при  $T_C$ , тобто від більшої температури до меншої. Цей результат узгоджується з універсальним досвідом, що теплота передається від об'єкта з більшою температурою, до об'єкта з меншою температурою. Формальне визначення подає цей результат у вигляді: неможливий процес, що складається виключно з перенесення теплоти з одного температурного рівня, на вищий [2].

Відмітимо, що  $\Delta S_{\text{total}}$  стає меншим, якщо різниця температур зменшується. Коли  $T_H$  лише нескінченно мало більше за  $T_C$ , теплообмін є оборотним, та  $\Delta S_{\text{total}}$  наближається до нуля [2].

#### 1.2.4.4 Застосування другого закону термодинаміки до теплових двигунів

Теплота може бути використана значно корисніше, ніж простим перенесення з одного рівня на інший. Насправді, корисна робота виробляється незліченними двигунами, які споживають потоки теплоти як їхні джерела енергії. Найбільш звичним прикладами є двигун внутрішнього згорання та тепла електростанція. Разом вони є тепловими двигунами. Всі вони ґрунтуються на високотемпературному джерелі теплоти та всі вони скидають теплоту в оточуюче середовище [2].

Другий закон термодинаміки накладає обмеження на те, скільки внесеної теплоти може бути перетворено в роботу, тому важливо встановити кількісно цю залежність. Можна уявити, що тепловий двигун отримує теплоту від високотемпературного резервуару теплоти при  $T_H$  та скидає теплоту до низькотемпературного резервуару  $T_C$ . Двигун приймається як система, а два теплових резервуари складають навколишнє середовище. Робота та кількості теплоти у взаємозв'язку як з двигуном, так і з резервуаром показані на рисунку 1.10 а [2].



**Рисунок 1.10 – схематичні діаграми: а) двигуна Карно; б) теплового насоса чи холодильника Карно**

Розглядаючи двигун, перший закон термодинаміки згідно рівняння (1.42) стає [2]:

$$\Delta U = Q + W = Q_H + Q_C + W \quad (1.73)$$

Оскільки двигун неминуче працює в циклі, його властивості в ході циклу не змінюються. Отже,  $\Delta U = 0$  та  $W = -Q_H - Q_C$  [2].

Зміна ентропії навколишнього середовища дорівнює сумі змін ентропії резервуарів. Оскільки зміна ентропії двигуна в циклі дорівнює нулю, загальна зміна ентропії є зміною ентропії резервуарів. Отже [2]:

$$\Delta S_{\text{total}} = -\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C} \quad (1.74)$$

Відмітимо, що  $Q_C$  з точки зору двигуна є від'ємним значенням, тоді як  $Q_H$  – додатнім. Поєднання цих рівнянь з рівнянням для  $W$ , щоб усунути  $Q_H$  дає [2]:

$$W = T_H \cdot \Delta S_{\text{total}} + Q_C \cdot \left( \frac{T_H - T_C}{T_C} \right) \quad (1.75)$$

Цей результат дає роботі, що отримується з теплового двигуна, два обмеження. Якщо двигун, повністю неефективний  $W = 0$ ; рівняння (1.75) спрощується до результату, що отримується для простого теплообміну між двома тепловими резервуарами, тобто [2]:

$$\Delta S_{\text{total}} = -Q_C \cdot \left( \frac{T_H - T_C}{T_C} \right) \quad (1.76)$$

Різниця в знаках тут просто означає, що  $Q_C$  тут розглядається з точки зору двигуна, тоді як раніше ця величина розглядалася з точки зору низькотемпературного резервуару.

Якщо процес оборотний з усіх точок зору, тоді  $\Delta S_{\text{total}} = 0$  і рівняння спрощується до [2]:

$$W = Q_C \cdot \left( \frac{T_H}{T_C} - 1 \right) \quad (1.77)$$

Тепловий двигун, що працює, як описано в повністю оборотному режимі, дуже специфічний та називається двигуном Карно.

Характеристики такого ідеального двигуна були вперше описані Н. Л. С. Карно в 1824 році.

Відмітимо знову, що  $Q_C$  є від'ємним значенням, оскільки ця величина представляє теплоту, що передається від двигуна. Це робить  $W$  від'ємним, узгоджуючись з тим фактом, що робота не додається до двигуна, а вона ним виробляється. Зрозуміло, що для будь-якого скінченного значення  $W$ ,  $Q_C$  – також скінченне. Це означає, що частина теплоти, що передається від високотемпературного резервуару неминуче має бути випущена до низькотемпературного резервуару. Це спостереження може бути дане у вигляді формального визначення [2]:

*Не можливо сконструювати двигун, який працює в циклі, що не дає жодного ефекту (в системі та навколишньому середовищі), крім вилучення теплоти з теплового резервуару та виконання еквівалентної кількості роботи.*

Другий закон термодинаміки не забороняє постійне продукування роботи з теплоти, але він встановлює обмеження на те, скільки теплоти включеної в циклічний процес може бути перетворено на роботу.

Поєднуючи це рівняння з  $W = -Q_H - Q_C$  для вилучення спершу  $W$ , а потім  $Q_C$  дозволяє отримати рівняння Карно [2]:

$$\frac{-Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H} \quad (1.78)$$

$$\frac{W}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H} - 1 \quad (1.79)$$

Відмітимо, що в застосуванні до двигуна Карно  $Q_H$ , що представляє теплоту, перенесену до двигуна, є додатнім числом, що робить кількість виробленої роботи ( $W$ ) від'ємною. В рівнянні (1.78) найменше можливе додатне значення  $Q_C$  є нуль. Відповідне значення  $T_C$  – абсолютний нуль в шкалі Кельвіна, який відповідає  $-273,15^\circ\text{C}$ .

Термічна ефективність теплового двигуна визначається як відношення виробленої роботи, до теплоти, що надходить до двигуна. З точки зору двигуна, робота від'ємна, отже [2]:

$$\eta \equiv \frac{-W}{Q_H} \quad (1.80)$$

З точки зору рівняння (1.79), термічна ефективність двигуна Карно становить [2]:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (1.81)$$

Хоча двигун Карно працює оборотно з усіх точок зору та не може бути покращеним, його ефективність наближається до одиниці лише коли  $T_H$  – прямує до нескінченності, або  $T_C$  – прямує до нуля. Жодна з цих умов не існує на Землі, всі земні теплові двигуни, таким чином, працюють з тепловою ефективністю, меншою за одиницю. Холодні резервуари, доступні на землі, такі як атмосфера, озера, річки та океани, для яких  $T_C = 300 \text{ K}$ . Гарячими резервуарами є об'єкти, такі як печі, де температура підтримується спалюванням викопним паливом або розпадом радіоактивних елементів, та для яких  $T_H = 600 \text{ K}$ . З цими значеннями,  $\eta = 1 - 300 / 600 = 0,5$ , приблизна реалістична границя термічної ефективності двигуна Карно. Дійсні теплові двигуни є необоротними, та  $\eta$  рідко перевищує 0,35 [2].

### Контрольні запитання

1. Проаналізувати засоби визначення кількості речовини
2. Пояснити фізичний зміст температури
3. Порівняти шкали вимірювання температури
4. Пояснити фізичний зміст тиску
5. Проаналізувати фізичну суть поняття «робота»
6. Пояснити фізичну суть кінетичної енергії
7. Пояснити фізичну суть потенційної енергії
8. Проаналізувати особливості внутрішньої енергії
9. Пояснити концепцію збереження енергії
10. Пояснити фізичну суть поняття «теплота»
11. Проаналізувати взаємозв'язок між фізичними величинами реальних речовин
12. Проаналізувати діаграму фазових переходів для чистих компонентів
13. Пояснити термін «властивості стану»

14. Пояснити відмінність між інтенсивними та екстенсивними параметрами
15. Проаналізувати фізичну суть ентальпії
16. Пояснити відмінність між теплоємністю при постійному тиску та теплоємністю при постійному об'ємі
17. Пояснити модель «ідеальний газ»
18. Сформулювати перший закон термодинаміки
19. Проаналізувати баланси енергії для закритих систем
20. Пояснити засоби вимірювання витрат
21. Проаналізувати баланс маси для відкритих систем
22. Пояснити особливості стаціонарних процесів течії
23. Проаналізувати загальний баланс енергії
24. Пояснити особливості балансу енергії для стаціонарного процесу течії
25. Пояснити фізичний зміст поняття «ентропія»
26. Навести аксіоматичні формулювання другого закону термодинаміки
27. Проаналізувати фундаментальні термодинамічні властивості
28. Дати визначення  $PVT$ -системи
29. Пояснити особливості застосування другого закону термодинаміки до простого теплообміну
30. Пояснити особливості застосування другого закону термодинаміки до теплових двигунів

## 2. ТЕРМОДИНАМІКА СУМІШЕЙ ТА РОЗЧИНІВ

### 2.1 Змінні, визначення та залежності

Розглянемо однофазну закрити систему в якій немає хімічної реакції. В цих обмеженнях склад є фіксованим. Якщо такі системи піддаються диференційному, оборотному процесу, тоді згідно рівняння (1.42) [3]:

$$dU^t = dQ_{rev} + dW_{rev} \quad (2.1)$$

Підстановка для  $dQ_{rev}$  та  $dW_{rev}$  за рівняннями (1.65) та (1.67) дає [3]:

$$dU^t = T \cdot dS^t - p \cdot dV^t \quad (2.2)$$

Хоча й отримане для оборотного процесу, це рівняння пов'язує лише властивості та придатне для будь-якої зміни між рівноважними станами в закритій системі. Воно може бути еквівалентно записано у вигляді [3]:

$$d(nU) = T \cdot d(nS) - p \cdot d(nV) \quad (2.3)$$

де  $n$  – кількість рідини в системі і ця величина є постійною для окремого випадку закритої системи без хімічних реакцій. Відмітимо, що [3]:

$$n \equiv n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_i n_i \quad (2.4)$$

де  $i$  – індекс, що вказує на наявну хімічну сполуку. Коли  $U$ ,  $S$  та  $V$  представлені питомими (віднесеними до одиниці маси) властивостями,  $n$  замінюється на  $m$ .

Рівняння (2.3) показує, що для одиничної фази, для закритої системи без реакцій, визначається [3]:

$$nU = u(nS; nV) \quad (2.5)$$

Тоді [3]:

$$d(nU) = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV, n} d(nS) + \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS, n} d(nV) \quad (2.6)$$



де індекс  $n$  – вказує, що всі числа молів  $n_i$  ( $i$  таким чином  $n$ ) зберігаються постійними. Порівняння з рівнянням (2.3) дає [3]:

$$\left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV,n} = T \quad (2.7)$$

$$\left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS,n} = -P \quad (2.8)$$

Розглядаючи будь-яку відкриту систему, що містить одиничну фазу і приймаючи, що [3]

$$nU = U(nS, nV, n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (2.9)$$

Тоді [3]

$$d(nU) = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV,n} d(nS) + \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS,n} d(nV) + \sum_i \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,n_j} dn_i \quad (2.10)$$

де сумування іде по всіх речовинах, наявних в системі та індекс  $n_j$  вказує, що всі кількості молей зберігаються постійними, за виключенням  $i$ -го. Нехай [3]:

$$\mu_i \equiv \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,n_j} \quad (2.11)$$

Разом з рівняннями (2.7) та (2.8), це визначення дозволяє виключення всіх коефіцієнтів в часткових похідних з попереднього рівняння [3]:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.12)$$

Рівняння (2.12) є фундаментальним взаємозв'язком властивостей для однофазної  $PVT$ -системи, з якого виводяться всі інші рівняння, що поєднують властивості системи. Величина  $\mu_i$  називається хімічний потенціал речовини  $i$ , і вона відіграє життєво важливу роль в термодинаміці та фазовій рівновазі [3].

Додатковий взаємозв'язок між властивостями прямо впливає безпосередньо з рівняння (2.12). Оскільки  $n_i = x_i \cdot n$ ,  $x_i$  – молярна частка речовини  $i$ , це рівняння може бути переписане [3]:

$$d(nU) - Td(nS) + Pd(nV) - \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (2.13)$$

Шляхом розкладання диференціалів та зведення доданків, воно стає [3]:

$$\left[ dU - TdS + pdV - \sum_i \mu_i dx_i \right] n + \left[ U - TS + pV - \sum_i x_i \mu_i \right] dn = 0 \quad (2.14)$$

Оскільки  $n$  та  $dn$  – незалежні та довільні, кожен з доданків в дужках повинен дорівнювати нулю [3]:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dx_i \quad (2.15)$$

$$U = TS - pV + \sum_i x_i \mu_i \quad (2.16)$$

Рівняння (2.12) та (2.15) – аналогічні, але є важлива відмінність. Рівняння (2.12) застосовне до систем з  $n$  молей, де  $n$  може варіюватися; тоді як рівняння (2.15) застосовне до системи в якій  $n$  – одиниця і інваріантна. Отже, рівняння (2.15) підлягає обмеженню  $\sum_i x_i = 1$  або  $\sum_i dx_i = 0$ . В цьому рівнянні  $x_i$  не є незалежною змінною, на відмінну від  $n_i$  в рівнянні (2.12) [3].

Рівняння (2.16) стверджує, що можливі комбінації доданків можуть бути визначені як додаткові основні функції. В традиційному використанні вони є [3]:

$$U = TS - pV + \sum_i x_i \mu_i \quad (2.17)$$

Ентальпія (див. пункт 1.1.10):

$$H \equiv U + pV \quad (2.18)$$

Енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал):

$$A \equiv U - TS \quad (2.19)$$

Енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал):

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS \quad (2.20)$$

Останні дві величини мають суттєве значення при визначенні напрямків протікання процесу. Можна показати, що [4]:

- *самодовільні процеси в системах зі сталою температурою та об'ємом протікають в напрямку зменшення енергії Гельмгольца і завершуються станом рівноваги, якому відповідає мінімальне значення  $A$ .*

- *самодовільні ізобарно-ізотермічні процеси протікають в напрямку зменшення енергії Гіббса системи і завершуються станом рівноваги, де ця величина набуває мінімального значення.*

Множення рівняння (2.18) на  $n$  та диференціювання веде до узагальненого виразу [3]:

$$d(nH) = d(nU) + pd(nV) + nVdp \quad (2.21)$$

Підстановка для  $d(nU)$  з рівняння (2.12) спрощує цей результат до [3]:

$$d(nH) = Td(nS) + nVdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.22)$$

Загальні диференціали від  $nA$  та  $nG$  отримуються аналогічно [3]:

$$d(nA) = -nS dT - pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.23)$$

$$d(nG) = -nS dT - nV dp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.24)$$

Рівняння (2.12) та (2.22) - (2.24) є еквівалентними формами фундаментальної залежності між властивостями. Кожне з них виражає властивості  $nU$ ,  $nH$  і таке інше, як функції окремого набору незалежних змінних: це канонічні змінні для властивостей. Вибір того, яке рівняння використовувати в окремих випадках визначається зручністю. Однак, енергія  $G$  є особливою, це унікальна функціональна залежність для  $T$ ,  $p$  та  $n_i$ , які є змінними першочергово інтересу в хімічних процесах. Аналогічний ряд рівнянь розвинуто з рівняння (2.15). Цей ряд також впливає з попереднього ряду, де  $n = 1$ ,  $n_i = x_i$ . Два ряди відносяться точно так само, як рівняння (2.12) відноситься до рівняння (2.15). Рівняння записані для  $n = 1$ , звісно є менш загальними. Більше того, незалежність  $x_i$ , виключає ті математичні операції, які залежать від незалежності цих змінних [3].

## 2.2 Визначення складу суміші

Найбільш поширеними засобами вираження складу сумішей є масова частка, мольна частка та молярна концентрація. Мольна та масова частка визначаються як відношення маси або кількості молей окремих хімічних частинок до зальної маси чи кількості молей суміші [2]:

$$\bar{x}_i = \frac{m_i}{m} \quad (2.25)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (2.26)$$

Молярна концентрація визначається як відношення мольної частки окремого хімічного компонента в суміші або розчині до молярного об'єму суміші або розчину [2]:

$$c_i = \frac{x_i}{V} \quad (2.27)$$

Для рухомих об'ємів ця величина може визначатися через витрати.

Молярна маса суміші або розчину  $\epsilon$ , за визначенням, зваженою по молярним часткам сумою молярних мас наявних компонентів [2]:

$$M = \sum_i x_i M_i \quad (2.28)$$

Надалі буде розглянуто основи термодинаміки розчинів з використанням мольної частки як змінної складу. Для систем без реакцій, фактично такий же розвиток може бути зроблений з використанням масових часток, що веде до ідентичних визначень та рівнянь [2].

## 2.3 Системи з постійним складом

Для 1 моля гомогенної рідини постійного складу рівняння (2.12) та (2.22)-(2.24) спрощуються до [3]:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.29)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2.30)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (2.31)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.32)$$

В цих рівняннях неявно виражені такі величини [3]:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (2.33)$$

$$-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (2.34)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.35)$$

$$-S = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (2.36)$$

На додачу, можна отримати загальні рівняння Максвелла з застосування взаємних відношень для точних диференціалів [3]:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (2.37)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (2.38)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.39)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (2.40)$$

Всі ці рівняння в часткових похідних отримані для сумішей, склад яких залишається постійним [3].

### 2.3.1 Ентальпія та ентропія як функція $T$ та $p$

При постійному складі молярні термодинамічні властивості є функціями температури та тиску (постулат 5). Отже [3]:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.41)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.42)$$

Наступним обов'язковим кроком є усунення коефіцієнтів в часткових похідних на користь вимірюваних величин [3].

Для таких потреб визначається теплоємність при постійному тиску, яка введена в пункті 1.1.11 [3]:

$$C_p \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.43)$$

Як вже зазначалося, це – властивість речовини та функція температури, тиску та складу [3].

Рівняння (2.30) може бути спершу поділена на  $dT$  та обмежене до постійного тиску, після чого може бути поділене на  $dp$  та обмежене до постійної температури, що дає два рівняння [3]:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.44)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (2.45)$$

З точки зору рівняння (2.43), рівняння (2.44) стає [3]:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (2.46)$$

та з точки зору (2.40), рівняння (2.45) стає [3]:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_p = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.47)$$

Комбінація рівнянь (2.41), (2.43) та (2.47) дає [3]:

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2.48)$$

та в поєднанні рівняння (2.42), (2.46) та (2.40) отримуємо [3]:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.49)$$

Рівняння (2.49) та (2.50) є загальними виразами для ентальпії та ентропії гомогенних рідин при постійному складі, як функції  $T$  та  $p$ . Коефіцієнти  $dT$  та  $dp$  виражені в термінах вимірюваних величин [3].

### 2.3.2 Внутрішня енергія та ентропія як функція $T$ та $V$

Оскільки  $V$  пов'язаний з  $T$  та  $p$  через рівняння стану,  $V$  замість  $p$  може служити незалежною змінною. В цьому випадку внутрішня енергія та ентропія є альтернативними властивостями. Звідки [3]:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.50)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.51)$$

Подальша процедура математичного виведення аналогічна до тої, що була в попередньому пункті [3].

Визначимо теплоємність при постійному об'ємі (пункт 1.1.11) [3]:

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.52)$$

Це властивість речовини та функція температури, тиску та складу [3].

Два відношення впливають безпосередньо з рівняння (2.29) [3].

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.53)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (2.54)$$

З використанням рівняння (2.52), рівняння (2.53) стає [3]:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (2.55)$$

З використанням рівняння (2.39) рівняння (2.54) стає [3]:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (2.56)$$

Комбінація рівнянь (2.51), (2.53) та (2.55) дає [3]:

$$dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (2.57)$$

Та рівняння (2.51), (2.55) та (2.39) разом дають [3]:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (2.58)$$

Рівняння (2.57) та (2.58) є загальними виразами внутрішньої енергії та ентропії гомогенних рідин при постійному складі, як функції температури та молярного об'єму. Коефіцієнти  $dT$  виражені  $dV$  в термінах вимірюваних величин [3].

### 2.3.3 Залежності для теплоємності

В рівняннях (2.48) та (2.57) обидві величини  $dH$  та  $dU$  є повними диференціалами, тоді застосування взаємного відношення веде до [3]:

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.59)$$

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_V \quad (2.60)$$

Таким чином, залежності від тиску та об'єму для теплоємності можуть бути отримані з даних  $PVT$ . Залежність від температури, однак, визначається емпірично та часто даються рівняннями у вигляді [3]:

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (2.61)$$

Рівняння (2.49) та (2.58) забезпечують вираз для  $dS$ , який повинен дорівнювати такій же зміні стану. Прирівнювання їх та розв'язок відносно  $dT$  дає [3]:

$$dT = \frac{T}{C_p - C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \frac{T}{C_p - C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (2.62)$$

Однак, при постійному складі  $T = T(p, V)$ , та [3]:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (2.63)$$

Прирівнювання коефіцієнтів як  $dp$  так  $dV$  в цих двох виразах для  $dT$  дає [3]:

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.64)$$



Отже, різниця між двома теплоємностями може бути визначена з даних  $PVT$ .

Ділення рівняння (2.46) на рівняння (2.55) веде до відношення цих теплоємностей [3]:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{(\partial S / \partial T)_p}{(\partial S / \partial T)_v} = \frac{(\partial S / \partial V)_p (\partial V / \partial T)_p}{(\partial S / \partial p)_v (\partial p / \partial T)_v} \quad (2.65)$$

Заміна кожного з чотирьох часткових похідних через відповідні відношення Максвелла насамкінець дає [3]:

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \quad (2.66)$$

де  $\gamma$  – символ, що традиційно використовується для представлення відношень теплоємностей.

## 2.4 Системи змінного складу

Склад системи може змінюватися, бо системи є відкритими або через хімічні реакції, навіть у закритих системах. Отримані тут рівняння застосовні незалежно від причин зміни складу [3].

### 2.4.1 Парціальні молярні властивості

Розглянемо гомогенний рідкий розчин, що містить будь-яку кількість хімічних компонентів. Для таких  $PVT$ -систем позначення символом  $M$  представляє молярне (або масове) значення екстенсивної термодинамічної властивості розчину, де  $M$  може представляти собою  $U$ ,  $H$ ,  $S$  і таке інше. Властивість всієї системи тоді буде  $nM$ , де  $n = \sum_i n_i$ , де  $i$  – індекс, що позначає хімічний компонент. Можна очікувати, що властивість розчину  $M$  буде залежати виключно від властивостей  $M_i$  чистих компонентів, з яких складається розчин. Однак, немає такої відомої загальної властивості та зв'язок повинен бути встановлений експериментально для кожної окремої системи [3].

Хоча хімічні компоненти, з яких складається розчин, насправді не мають окремих власних властивостей, властивості розчину можуть бути довільно розподілені між індивідуальними компонентами. Якщо одного

разу прийнятий метод є адаптований, тоді прийняті значення властивості є цілком логічно оброблені так, якби вони були дійсно властивостями компонентів в розчині, та роздуми на цій основі ведуть до прийнятних висновків [3].

Для гомогенних  $PVT$  систем, постулат 5 вимагає, що [3]:

$$nM = M(T, p, n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (2.67)$$

Загальний диференціал від  $nM$  таким чином становить [3]:

$$d(nM) = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{p,n} dT + \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial p} \right]_{T,n} dp + \sum_i \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} dn_i \quad (2.68)$$

де індекс  $n$  вказує, що всі кількості молей  $n_i$  залишаються сталими, та індекс  $n_j$  вказує, що всі кількості молей зберігаються постійними окрім,  $i$ -го. Це рівняння також може бути записане [3]:

$$d(nM) = n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,x} dT + n \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_i \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} dn_i \quad (2.69)$$

де індекс  $x$  вказує, що всі мольні частки зберігаються постійними. Похідні в сумах називаються частковими мольними властивостями  $\bar{M}_i$ , за визначенням [3]:

$$\bar{M}_i \equiv \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} \quad (2.70)$$

Основу для розрахунків часткових властивостей з властивостей розчину забезпечується цим рівнянням. Більше того, рівняння (2.69) стає [3]:

$$d(nM) = n \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,x} dT + n \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad (2.71)$$

Важливі рівняння випливають з цього результату через відношення [3]:

$$d(nM) = n \cdot dM + M \cdot dn \quad (2.72)$$

$$dn_i = d(x_i n) = x_i \cdot dn + n \cdot dx_i \quad (2.73)$$

Комбінуючи ці вирази з рівнянням (2.71) та зводячи доданки, отримуємо [3]:

$$\left[ dM - \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,x} dT - \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,x} dp - \sum_i \bar{M}_i dx_i \right] n + \left[ M - \sum_i \bar{M}_i x_i \right] dn = 0 \quad (2.74)$$

Оскільки  $n$  та  $dn$  є незалежними та довільними, доданки в дужках мають окремо дорівнювати нулю, тому [3]:

$$dM = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \sum_i \bar{M}_i dx_i \quad (2.75)$$

та

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad (2.76)$$

Рівняння (2.75) є лише окремим випадком рівняння (2.71); однак рівняння (2.76) є суттєвим новим відношенням. Відоме як рівняння адитивності, воно забезпечує розрахунок властивостей розчинів з парціальних властивостей. Отже, властивості розчину, розподілені відповідно до методу рівняння (2.70), можуть бути отримані просто додаванням властивостей, приписаних до індивідуальних компонентів, кожен з яких зважений по їх молярній частці в розчині. Рівняння для парціальних молярних властивостей також придатні для парціальних питомих властивостей, у випадку яких  $m$  замінює  $n$  та  $x_i$  є масовими частками. Рівняння (2.70) застосовне до визначення рівнянь (2.18) - (2.20) веде до відношень між парціальними властивостями [3]:

$$\bar{H}_i = \bar{U} + p\bar{V}_i \quad (2.77)$$

$$\bar{A}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i \quad (2.78)$$

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (2.79)$$

Більше прикладів парціальних молярних властивостей наведено в [2].

#### 2.4.2 Рівняння Гіббса-Дюема

Диференціювання рівняння (2.76) дає [3]:

$$dM = \sum_i x_i d\bar{M}_i + \sum_i \bar{M}_i dx_i \quad (2.80)$$

Оскільки рівняння (2.80) та рівняння (2.75) справедливі в загальному випадку, їхні праві частини можуть бути прирівняні, що дає [3]:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,x} dp - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.81)$$

Цей загальний результат, відомий як **рівняння Гіббса-Дюема**, накладає обмеження на те, як парціальні молярні властивості будь-якої фази можуть змінюватися з температурою, тиском та складом. Для окремого випадку, коли  $T$  та  $p$  сталі [3]:

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.82)$$

Символ  $M$  може представляти молярне значення будь-якої екстенсивної термодинамічної властивості; наприклад,  $V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$  або  $G$ . Коли  $M \equiv H$ , похідні  $(\partial H / \partial T)_p$  та  $(\partial H / \partial p)_T$  описуються рівняннями (2.43) та (2.47). Рівняння (2.75), (2.76) та (2.81) тоді стають [3]:

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{F,x} \right] dp + \sum_i \bar{H}_i dx_i \quad (2.83)$$

$$H = \sum_i x_i \bar{H}_i \quad (2.84)$$

$$C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,x} \right] dp - \sum_i x_i d\bar{H}_i = 0 \quad (2.85)$$

Аналогічні рівняння отримуються, коли  $M$  відповідає іншим параметрам.

Рівняння (2.70), яке визначається як парціальна молярна властивість, забезпечує загальний засіб, за яким можуть бути визначені значення парціальних властивостей. Однак, для бінарних розчинів корисним є альтернативний метод. Для бінарних розчинів рівняння (2.76) стає [3]:

$$M = x_1 \bar{M}_1 + x_2 \bar{M}_2 \quad (2.86)$$

Більш того, рівняння Гіббса-Дюема для розчинів при даному  $T$  та  $p$ , рівняння (2.82) стає [3]:

$$x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0 \quad (2.87)$$

Ці два рівняння можна поєднати, що дає [3]:

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \quad (2.88)$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \quad (2.89)$$

Отже, для бінарних розчинів, парціальні властивості отримуються прямо як функції складу для даних  $T$  та  $p$ . Для багатокомпонентних систем такі розрахунки є складними, та пряме використання рівняння (2.70) є прийнятним.

### 2.4.3 Парціальна молярна енергія Гіббса

В рівнянні (2.24) неявно присутня залежність виду [3]:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} \quad (2.90)$$

З точки зору рівняння (2.70), хімічний потенціал та парціальна молярна енергія Гіббса таким чином ідентичні:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (2.91)$$

Взаємне відношення для точного диференціалу до рівняння (2.24) дає не лише відношення Максвелла, рівняння (2.40), але ще й два інших корисних рівняння [3]:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \left[ \frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = \bar{V}_i \quad (2.92)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} = - \left[ \frac{\partial(nS)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} = -\bar{S}_i \quad (2.93)$$

В розчинах постійного складу,  $\mu_i = \mu(T, p)$ , звідки [3]:

$$d\mu_i \equiv d\bar{G}_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp \quad (2.94)$$

або

$$d\bar{G}_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp \quad (2.95)$$

Порівняння з рівнянням (2.32) забезпечує приклад паралелізму, що існує між рівняннями для постійного складу для розчинів постійного складу та рівняннями для відповідних парціальних властивостей. Цей паралелізм існує, кожного разу, коли властивості розчину в початкових рівняннях взаємопов'язані лінійно (в алгебраїчному сенсі). Отже, з точки зору рівнянь (2.29), (2.30) та (2.31) [3]:

$$d\bar{U}_i = Td\bar{S}_i - pd\bar{V}_i \quad (2.96)$$

$$d\bar{H}_i = Td\bar{S}_i + \bar{V}_i dp \quad (2.97)$$

$$d\bar{A}_i = -\bar{S}_i dT - pd\bar{V}_i \quad (2.98)$$

Відмітимо, що рівняння (2.95)-(2.98) зберігаються лише для компонентів в розчинах постійного складу.

Наступне рівняння є математичною тотожністю [3]:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT} d(nG) - \frac{nG}{RT^2} dT \quad (2.99)$$

Заміна для  $d(nG)$  на рівняння (2.24) та  $G$  на  $H - T \cdot S$  (рівняння (2.24)) дає, після алгебраїчних перетворень [3]:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT} dp - \frac{nH}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\mu_i}{RT} dn_i \quad (2.100)$$

Рівняння (2.100) – корисна альтернатива до фундаментальних відношень властивостей, що описуються рівнянням (2.24). Всі доданки в цьому рівнянні мають одиниці молей. Більш того, у правій частині цього рівняння стоїть ентальпія, а не ентропія [3].

#### 2.4.4 Стан ідеального газу та фактор стисливості

Найпростіше рівняння стану для  $PVT$ - системи є рівняння стану ідеального газу [3]:

$$pV^{ig} = RT \quad (2.101)$$

де  $V^{ig}$  є молярним об'ємом для ідеального стану. Аналогічно,  $H^{ig}$ ,  $S^{ig}$ , та  $G^{ig}$  – значення для стану ідеального газу; тобто, значення молярної ентальпії, ентропії та енергії Гіббса, які б система  $PVT$  мала б, коли б рівняння стану ідеального газу було б коректним рівнянням стану. Ці величини забезпечують опорні значення з якими можна порівняти дійсні значення. Наприклад, фактор стиснення  $Z$  порівнює справжній молярний об'єм з молярним об'ємом ідеального газу як відношення [3]:

$$Z = \frac{V}{V^{ig}} = \frac{V}{RT/p} = \frac{pV}{RT} \quad (2.102)$$

Узагальнені кореляції для фактору стиснення наводяться в спеціалізованій літературі [1, 2].

#### 2.4.5 Залишкові властивості

Ці величини (англ. Residual Properties) порівнюють дійсні властивості та властивості ідеального газу через різницю [3]:

$$M^R \equiv M - M^{ig} \quad (2.103)$$

де  $M$  – молярне значення екстенсивної термодинамічної властивості в її дійсному стані та  $M^{ig}$  – відповідне значення для стану ідеального газу при тих же самих  $T$ ,  $p$  та складу. Залишкові властивості залежать від взаємодії між молекулами та не залежать від характеристик індивідуальних молекул. Оскільки стан ідеального газу передбачає відсутність молекулярних взаємодій, залишкові властивості відображають відхилення від ідеальності. До найбільш широко вживаних залишкових властивостей належать [3]:

Залишковий об'єм	$V^R \equiv V - V^{ig}$
Залишкова ентальпія	$H^R \equiv H - H^{ig}$
Залишкова ентропія	$S^R \equiv S - S^{ig}$
Залишкова енергія Гіббса	$G^R \equiv G - G^{ig}$

## 2.5 Суміші ідеальних газів

Ідеальний газ – це модель газу, що містить уявні молекули нульового об'єму, які не взаємодіють між собою. Кожен хімічний компонент в суміші ідеальних газів, таким чином, має його власні властивості, на які не впливає наявність інших компонентів. Парціальний тиск частинки  $i$  в газовій суміші визначається як [3]:

$$p_i = x_i p \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.104)$$

де  $x_i$  – мольна частка компонента  $i$ . Сума парціальних тисків очевидно дорівнює загальному тиску. **Теорема Гіббса** для суміші ідеальних газів може бути сформульована у вигляді [3]:

*Парціальна молярна властивість, за виключенням об'єму, складового компоненту суміші ідеальних газів дорівнює відповідній молярній властивості компонента, як чистого ідеального газу при температурі суміші, але при тиску, що дорівнює його парціальному тиску в суміші.*

Це виражається математично для типової парціальної властивості  $\bar{M}_i^{ig}$  згідно рівняння [3]:

$$\bar{M}_i^{ig}(T, P) = M_i^{ig}(T, p_i) \quad (M \neq V) \quad (2.105)$$

Для цих властивостей ідеального газу, які незалежні від  $p$ , наприклад,  $U$ ,  $H$ , та  $C_p$  воно стає [3]:

$$\bar{M}_i^{ig} = M_i^{ig} \quad (2.106)$$

де  $M_i^{ig}$  – оцінено при значеннях  $p$  та  $T$ . Отже, для ентальпії:

$$\bar{H}_i^{ig} = H_i^{ig} \quad (2.107)$$

Ентропія ідеального газу залежить від тиску [3]:

$$d\bar{S}_i^{ig} = -R d \ln p \quad (T = \text{const}) \quad (2.108)$$

Інтегрування від  $p_i$  до  $p$  дає [3]:

$$S_i^{ig}(T, p) - S_i^{ig}(T, p_i) = -R \ln \frac{p}{p_i} = -R \ln \frac{p}{x_i p} = R \ln x_i \quad (2.109)$$

Звідки [3]:



$$S_i^{ig}(T, p_i) = S_i^{ig}(T, p) - R \ln x_i \quad (2.110)$$

Підставляючи цей результат в рівняння (2.105) написане для ентропії дає [3]:

$$\bar{S}_i^{ig} = S_i^{ig} - R \ln x_i \quad (2.111)$$

де  $S_i^{ig}$  – оцінене при  $T$  та  $p$ .

Для енергії Гіббса суміші ідеальних газів  $G_i^{ig} = H_i^{ig} - TS_i^{ig}$ ; паралельні відношення для парціальних властивостей [3]:

$$\bar{G}_i^{ig} = \bar{H}_i^{ig} - T\bar{S}_i^{ig} \quad (2.112)$$

В поєднанні з рівняннями (2.107) та (2.111) рівняння (2.112) стає [3]:

$$\bar{G}_i^{ig} = \bar{H}_i^{ig} - TS_i^{ig} + RT \ln x_i \quad (2.113)$$

або:

$$\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln x_i \quad (2.114)$$

Вилучення  $G_i^{ig}$  з цього рівняння досягнуто рівнянням (2.32), записаного для чистого компонента і як [3]:

$$dG_i^{ig} = V_i^{ig} dp = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p \quad (T = \text{const}) \quad (2.115)$$

Інтегрування дає [3]:

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln p \quad (2.116)$$

де  $\Gamma_i(T)$ , стала інтегрування для даної температури, є функцією лише температури. Рівняння (2.114) тепер стає [3]:

$$\mu_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i p \quad (2.117)$$

## 2.6 Фугітивність та коефіцієнт фугітивності

Хімічний потенціал  $\mu_i$  грає життєво важливу роль як в фазовій рівновазі, так і в рівновазі хімічних реакцій. Однак, хімічний потенціал проявляє деякі неприємні характеристики, які перешкоджають його використанню в розв'язку практичних проблем. Енергія Гіббса, а отже і

$\mu_i$ , визначені в поєднанні з внутрішньою енергією та ентропією, обидві початкові величини, для яких абсолютні значення невідомі. Більш того,  $\mu_i$  досягає від'ємної нескінченності, коли  $p$  або  $x_i$  досягає нуля. Хоча ці характеристики не виключають використання хімічного потенціалу, застосування критерію рівноваги спрощується введенням фугітивності. Величини, яка займає місце  $\mu_i$  і не проявляє його менш бажаних характеристик [3].

Походження концепції фугітивності знаходиться в рівнянні (2.116), рівняння, прийнятого лише для чистих компонентів і в стані ідеального газу. Для дійсних рідин, аналогічне рівняння записується [3]:

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (2.118)$$

Тут нова властивість  $f_i$  замінює тиск  $p$ . Це рівняння служить як парціальне визначення фугітивності  $f_i$ .

Віднімання рівняння (2.116) від рівняння (2.118), записаних для однакових температури та тиску дає [3]:

$$G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{p} \quad (2.119)$$

Відповідно до визначення рівнянням (2.103),  $G_i - G_i^{ig}$  є залишковою енергією Гіббса,  $G_i^R$ . Безрозмірне відношення  $f_i/p$  є іншою новою властивістю, що називається коефіцієнтом фугітивності  $\phi_i$ . Отже [3]:

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad (2.120)$$

де

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{p} \quad (2.121)$$

Визначення фугітивності завершується введенням фугітивності для стану ідеального газу для чистого компоненту і дорівнює його тиску [3]:

$$f_i^{ig} = p \quad (2.122)$$

Отже, для окремого випадку ідеального газу,  $G_i^R = 0$ ,  $\phi_i = 1$  та рівняння (2.116) отримується з рівняння (2.118).

Визначення фугітивності компонента в розчині паралельне до визначення фугітивності чистого компонента. Рівняння аналогічне до виразу ідеального газу, рівняння (2.117) записане для компоненту  $i$  в суміші рідин [3]:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.123)$$

де парціальний тиск  $x_i p$  замінений на  $\hat{f}_i$ , фугітивність компоненту  $i$  в розчині. Оскільки це не парціальна молярна властивість, вона позначається циркумфлексом, а не рисою зверху.

Віднімання рівняння (2.117) від рівняння (2.123), коли обидва записані для однакової температури, тиску та складу, дає [3]:

$$\mu_i - \mu_i^{ig} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (2.124)$$

Аналогічно до визначення рівняння для залишкової енергії Гіббса суміші,  $\bar{G}_i^R \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} = \mu_i - \mu_i^{ig}$ , є дійсним визначенням парціальної молярної енергії Гіббса [3]:

$$\bar{G}_i^R \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} = \mu_i - \mu_i^{ig} \quad (2.125)$$

Таким чином:

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (2.126)$$

де за визначенням:

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (2.127)$$

Безрозмірне відношення  $\hat{\phi}_i$  називається коефіцієнтом фугітивності компонента  $i$  в розчині.

Рівняння (2.126) – аналог рівняння (2.120), яке пов'язує  $\hat{\phi}_i$  та  $G_i^R$ . Для ідеального газу  $G_i^R$  дорівнює 0; отже  $\hat{\phi}_i = 1$  та

$$\hat{f}_i^{ig} = x_i p \quad (2.128)$$

Отже, фугітивність компонента  $i$  в суміші ідеальних газів дорівнює їх парціальним тискам.

## 2.7 Фундаментальні відношення залишкових властивостей

З точки зору рівняння (2.91), залежності для фундаментальних властивостей можуть бути записані [3]:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT} dp - \frac{nH}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT} dn_i \quad (2.129)$$

Це загальне рівняння, та воно може бути записане для окремого випадку ідеального газу [3]:

$$d\left(\frac{nG^{ig}}{RT}\right) = \frac{nV^{ig}}{RT} dp - \frac{nH^{ig}}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^{ig}}{RT} dn_i \quad (2.130)$$

Віднімання рівняння (2.130) від рівняння (2.129) дає [3]:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT} dp - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^R}{RT} dn_i \quad (2.131)$$

де були використані визначення  $G^R \equiv G - G^{ig}$  та  $\bar{G}_i^R \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig}$ . Рівняння (2.131) є фундаментальним відношенням залишкових властивостей. Альтернативна форма слідує з представлення коефіцієнта фугітивності, як дано рівнянням (2.126) [3]:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT} dp - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \ln \bar{\phi}_i dn_i \quad (2.132)$$

Ці рівняння є настільки загальними, що для практичних застосувань вони використовуються в обмежених формах. Ділення рівняння (2.132) на  $dp$  та обмеження постійними  $T$  та складу веде до [3]:

$$\frac{V^R}{RT} = \left[ \frac{\partial(G^R / RT)}{\partial p} \right]_{T,x} \quad (2.133)$$

Аналогічно, ділення на  $dT$  та обмеження постійними  $p$  та складом дає [3]:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[ \frac{\partial(G^R / RT)}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (2.134)$$

Також характерною рівнянню (2.132) є залежність [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial (nG^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_j} \quad (2.135)$$

Це рівняння демонструє те, що  $\ln \hat{\phi}_i$  – парціальна властивість відносно  $G^R / RT$ . Аналогами рівнянь (2.133) та (2.134) для парціальних властивостей таким чином є [3]:

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial p} \right)_{T, x} = \frac{\bar{V}_i^R}{RT} \quad (2.136)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T} \right)_{p, x} = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2} \quad (2.137)$$

Взаємовідношення парціальних властивостей  $\ln \hat{\phi}_i$  та  $G^R / RT$  також значать, що сумарне відношення можна застосовувати; отже [3]:

$$\frac{G^R}{RT} = \sum_i x_i \ln \hat{\phi}_i \quad (2.138)$$

## 2.8 Ідеальний розчин

Ідеальний газ – це корисна модель для поведінки газів та служить стандартом, з яким порівнюється поведінка реальних газів. Це формалізовано введенням залишкових властивостей. Іншою корисною моделлю є ідеальний розчин, який служить стандартом, з яким може порівнюватися поведінка реальних розчинів. Це формалізовано введенням надлишкових властивостей (англ. excess properties) [3].

Парціальна молярна енергія Гіббса компонента  $i$  в суміші ідеальних газів описується рівняння (2.114). Це рівняння набуває нового значення, коли  $G_i^{ig}$ , енергію Гіббса чистого компонента  $i$  в стані ідеального газу, замінити на  $G_i$ , енергію Гіббса чистого компонента  $i$ , в якому він дійсно існує при  $T$  та  $p$  суміші та того ж самого фізичного стану (дійний газ, рідина або тверде тіло) в суміші. Воно тоді стає придатним до застосування для компонентів в дійсних розчинах; насправді до рідин та

твердих тіл, а також до газів. Ідеальний розчин таким чином визначений як такий, для якого [3]:

$$\bar{G}_i^{id} \equiv G_i + RT \ln x_i \quad (2.139)$$

де індекс  $id$  позначає властивості ідеального розчину.

Це рівняння є базовим для виведення залежностей для всіх інших термодинамічних властивостей ідеального розчину. Рівняння (2.92) та (2.93), застосоване до ідеального розчину з заміною  $\mu_i$  на  $\bar{G}_i$  можуть бути записані [3]:

$$\bar{V}_i^{id} = \left( \frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (2.140)$$

$$\bar{S}_i^{id} = - \left( \frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (2.141)$$

Відповідне диференціювання рівняння (2.139) в комбінації з відношеннями (2.140) та (2.141), а також рівняннями (2.35) та (2.36) дає [3]:

$$\bar{V}_i^{id} = V_i \quad (2.142)$$

$$\bar{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i \quad (2.143)$$

Оскільки  $\bar{H}_i^{id} = \bar{G}_i^{id} + T\bar{S}_i^{id}$ , підстановка в рівняння (2.139) та (2.143) дає [3]:

$$\bar{H}_i^{id} = H_i \quad (2.144)$$

Відношення адитивності, рівняння (2.76) записане для окремого випадку ідеального розчину, може бути застосоване до рівнянь з (2.139) по (2.144) [3]:

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.145)$$

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i \quad (2.146)$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.147)$$

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i \quad (2.148)$$

Просте рівняння для фугітивності компонентів в ідеальному розчині отримується з рівняння (2.139). Записане для окремого випадку компонента  $i$  в ідеальному розчині, рівняння (2.123) стає [3]:

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^{id} \quad (2.149)$$

Коли рівняння (2.149) та рівняння (2.118) скомбіновані з рівнянням (2.139),  $\Gamma_i(T)$  вилучається, та результуючий вираз спрощується до [3]:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (2.150)$$

Це рівняння, відоме як **правило Льюїса/Рендалла**, застосовне до кожного компоненту в ідеальному розчині при всіх умовах  $T$ ,  $p$  та складу. Воно показує, що фугітивність кожного компоненту в ідеальному розчині пропорційна мольній частці. Коефіцієнтом пропорційності є фугітивність чистого компонента  $i$  в тому ж самому фізичному стані як  $i$  розчин та за тих же самих значень  $T$  та  $p$ . Ділення обох частин рівняння (2.150) на  $x_i p$  та заміна  $\hat{f}_i^{id} / x_i p$  на  $\hat{\phi}_i^{id}$  (рівняння (2.127)) та  $f_i / p$  на  $\phi_i$  (рівняння (2.121)) дає альтернативну форму запису [3]:

$$\hat{\phi}_i^{id} = \phi_i \quad (2.151)$$

Отже, коефіцієнт фугітивності компонента  $i$  в ідеальному розчині дорівнює фугітивності чистого компонента  $i$  в тому ж фізичному стані, що й розчин при тих же самих  $T$  та  $p$  [3].

Поведінка ідеального розчину часто використовується як наближення для розчинів, що містять молекули з невеликою різницею в розмірах та однакової хімічної природи. Отже, суміші ізомерів дуже близькі за поведінкою до ідеальних розчинів. Так само як і суміші близьких членів гомологічних рядів [3].

## 2.9 Фундаментальні залежності для надлишкових властивостей

Залишкова енергія Гіббса та коефіцієнт фугітивності є корисними коли експериментальні дані  $PVT$  можуть бути адекватно апроксимовані рівнянням стану. Насправді, якби традиційний аналіз поведінки всіх рідин засобом рівняння стану був би можливим, вже представлених

залежностей для термодинамічних властивостей було б достатньо. Однак, рідкі розчини часто легше розглядати за допомогою властивостей, які вимірюють їх відхилення від поведінки ідеального розчину, а не від поведінки ідеального газу. Отже, математичний формалізм надлишкових властивостей аналогічний до формалізму залишкових властивостей [3].

Якщо  $M$  представляє молярне (або масове) значення будь-якої екстенсивної термодинамічної властивості (наприклад,  $V, U, H, S, G$  тощо), тоді надлишкова властивість  $M^E$  визначається як різниця між дійсним значенням властивості та значенням, яке б воно мало б, якби було ідеальним розчином, при тому ж самому тиску, температурі та складі. Отже [3]:

$$M^E \equiv M - M^{id} \quad (2.152)$$

Це визначення аналогічне до визначення залишкової властивості, яке задане рівнянням (2.103). Однак, надлишкові властивості не мають сенсу для чистих компонентів, тоді як залишкові властивості існують для чистих компонентів так само як для сумішей. На додачу, аналогічно до рівняння (2.152), існує залежність для парціальних властивостей [3]:

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (2.153)$$

де  $\bar{M}_i^E$  – парціальна залишкова властивість. Фундаментальні залежності для залишкових властивостей виводяться точно так само, як і фундаментальні залишкові властивості та ведуть до аналогічного результату. Рівняння (2.129), записане для окремого випадку ідеального розчину віднімається від самого рівняння (2.129), що дає [3]:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dp - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i \quad (2.154)$$

Рівняння (2.154) фундаментальна залежність для надлишкових властивостей, аналогічна до рівняння (2.131), фундаментальної залежності для залишкових властивостей [3].

Залишкова енергія Гіббса становить практичний інтерес. Рівняння (2.123) може бути записане [3]:

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.155)$$

Відповідно до рівняння (2.150) для ідеального розчину, це стає [3]:



$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln(x_i f_i) \quad (2.156)$$

Шляхом віднімання рівняння (2.156) від рівняння (2.155) отримуємо [3]:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.157)$$

Ліва частина є парціальною надлишковою енергією Гіббса  $\bar{G}_i^E$ ; безрозмірне відношення  $\hat{f}_i / x_i f_i$ , що з'явилося в правій частині, називається коефіцієнтом активності компонента  $i$  в розчині, та позначається символом  $\gamma_i$ . Отже, за визначенням [3]:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.158)$$

та

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.159)$$

Порівняння з рівнянням (2.126) показує, що рівняння (2.159) відносить  $\gamma_i$  до  $\bar{G}_i^E$  точно так само, як рівняння (2.126) відносить  $\phi_i$  до  $\bar{G}_i^R$ . Для ідеального розчину,  $\bar{G}_i^E = 0$  і таким чином  $\gamma_i = 1$  [3].

Альтернативна форма рівняння (2.154) впливає введенням коефіцієнта активності через рівняння (2.159) [3]:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dp - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i \quad (2.160)$$

## 2.10 Підсумок щодо фундаментальних залежностей властивостей

Для зручності, три інші фундаментальні залежності для властивостей, рівняння (2.24), (2.129) та (2.132), що виражають енергію Гіббса та пов'язують, властивості як функції  $T$ ,  $P$  та  $n_i$  повторно записані тут [3]:

$$d(nG) = nVdp - nSdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.24)$$

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT} dp - \frac{nH}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT} dn_i \quad (2.129)$$

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT} dp - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \ln \hat{\phi}_i dn_i \quad (2.132)$$

Ці рівняння та рівняння (2.160) можуть також бути записані для окремого випадку 1 моля розчину, прийнявши  $n = 1$  та  $n_i = x_i$ . Величина  $x_i$  тоді обмежується сумою  $\sum_i x_i = 1$  [3].

Якщо записати для одного моля розчину постійного складу, вони стають [3]:

$$dG = Vdp - SdT \quad (2.161)$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dp - \frac{H}{RT^2} dT \quad (2.162)$$

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dp - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (2.163)$$

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{V^E}{RT} dp - \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (2.164)$$

Ці рівняння, звісно, справедливі, для окремого випадку чистих компонентів; в цьому випадку вони записані з індексом  $i$  проставленим біля відповідного символу [3].

Аналогами цих рівнянь для парціальних властивостей є [3]:

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT \quad (2.165)$$

$$d\left(\frac{\bar{G}_i}{RT}\right) = d\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) = \frac{\bar{V}_i}{RT} dp - \frac{\bar{H}_i}{RT^2} dT \quad (2.166)$$

$$d\left(\frac{\bar{G}_i^R}{RT}\right) = d \ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{V}_i^R}{RT} dp - \frac{\bar{H}_i^R}{RT^2} dT \quad (2.167)$$

$$d\left(\frac{\bar{G}_i^E}{RT}\right) = d \ln \gamma_i = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} dp - \frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} dT \quad (2.168)$$

Насамкінець, рівняння Гіббса/Дюема поєднані з кожною залежністю для фундаментальних властивостей [3]:

$$Vdp - SdT = \sum_i x_i d\mu_i \quad (2.169)$$

$$\frac{V}{RT} dp - \frac{H}{RT^2} dT = \sum_i x_i d\left(\frac{\bar{G}_i}{RT}\right) \quad (2.170)$$

$$\frac{V^R}{RT} dp - \frac{H^R}{RT^2} dT = \sum_i x_i d\ln \hat{\phi}_i \quad (2.171)$$

$$\frac{V^E}{RT} dp - \frac{H^E}{RT^2} dT = \sum_i x_i d\ln \gamma_i \quad (2.172)$$

Цей набір рівнянь зберігає величезну кількість інформації. Ці рівняння самі є настільки загальними, що їх пряме застосування рідко коли є прийнятним. Однак, за допомогою критичного аналізу, можна записати широкий масив відношень, що придатні для практичних застосувань. Наприклад, рівняння (2.133) та (2.134) прямо впливають з рівняння (2.153), рівняння (2.136) та (2.137) – з рівняння (2.167). Аналогічно з рівняння (2.164) [3]:

$$\frac{V^E}{RT} = \left[ \frac{\partial(G^E / RT)}{\partial p} \right]_{T,x} \quad (2.173)$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[ \frac{\partial(G^E / RT)}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (2.174)$$

Та з рівняння (2.160) [3]:

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j} \quad (2.175)$$

Остання залежність демонструє, що  $\ln \gamma_i$  є парціальною молярною властивістю відносно  $G^E / RT$ . Аналог рівнянь (2.173) та (2.174) для парціальних властивостей впливають з рівняння (2.168) [3]:

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (2.176)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (2.177)$$

Насамкінець, особливо корисна форма рівняння Гіббса/Дюема впливає з рівняння (2.172) [3]:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{constant } T, p) \quad (2.178)$$

Оскільки  $\ln \gamma_i$  – парціальна властивість відносно  $G^E / RT$ , наступна форма рівняння адитивності є справедливою [3]:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.179)$$

Аналогія між рівняннями, отриманими з фундаментальних відношень для залишкових та надлишкових властивостей очевидна. Тоді як фундаментальні відношення для залишкових властивостей знаходять свою корисність з їх прямого відношення до рівняння стану, формулювання надлишкових властивостей корисне, бо  $V^E$ ,  $H^E$  та  $\gamma_i$  є доступними до експериментального визначення. Коефіцієнти активності знаходять з даних рівноваги пара/рідина, а значення  $V^E$  та  $H^E$  отримують з експериментів змішування [3].

### Контрольні запитання

1. Пояснити особливості застосування першого закону термодинаміки для однофазної закритої системи, в якій немає хімічної реакції
2. Пояснити введення терміну «хімічний потенціал»
3. Пояснити значення енергії Гельмгольца та енергії Гіббса в термодинаміці
4. Пояснити засоби вираження складу суміші
5. Пояснити особливості системи з постійним складом
6. Охарактеризувати залежності ентальпії та ентропії від тиску та температури
7. Охарактеризувати залежності внутрішньої енергії та ентропії від температури та молярного об'єму
8. Проаналізувати залежності для теплоємності
9. Пояснити особливості системи змінного складу
10. Проаналізувати парціальні молярні властивості

11. Проаналізувати рівняння Гіббса-Дюема
12. Охарактеризувати парціальну молярну енергію Гіббса
13. Пояснити стан ідеального газу та фактор стисливості
14. Обґрунтувати використання залишкових властивостей
15. Пояснити особливості сумішей ідеальних газів
16. Проаналізувати фугітивність та коефіцієнт фугітивності
17. Охарактеризувати фундаментальні відношення залишкових властивостей
18. Пояснити особливості моделі «ідеальний розчин»
19. Обґрунтувати використання надлишкових властивостей
20. Проаналізувати правило Льюїса/Рендалла
21. Охарактеризувати фундаментальні залежності для надлишкових властивостей
22. Навести підсумок щодо фундаментальних залежностей властивостей

## 3. ЗМІШУВАННЯ

### 3.1 Загальні відомості

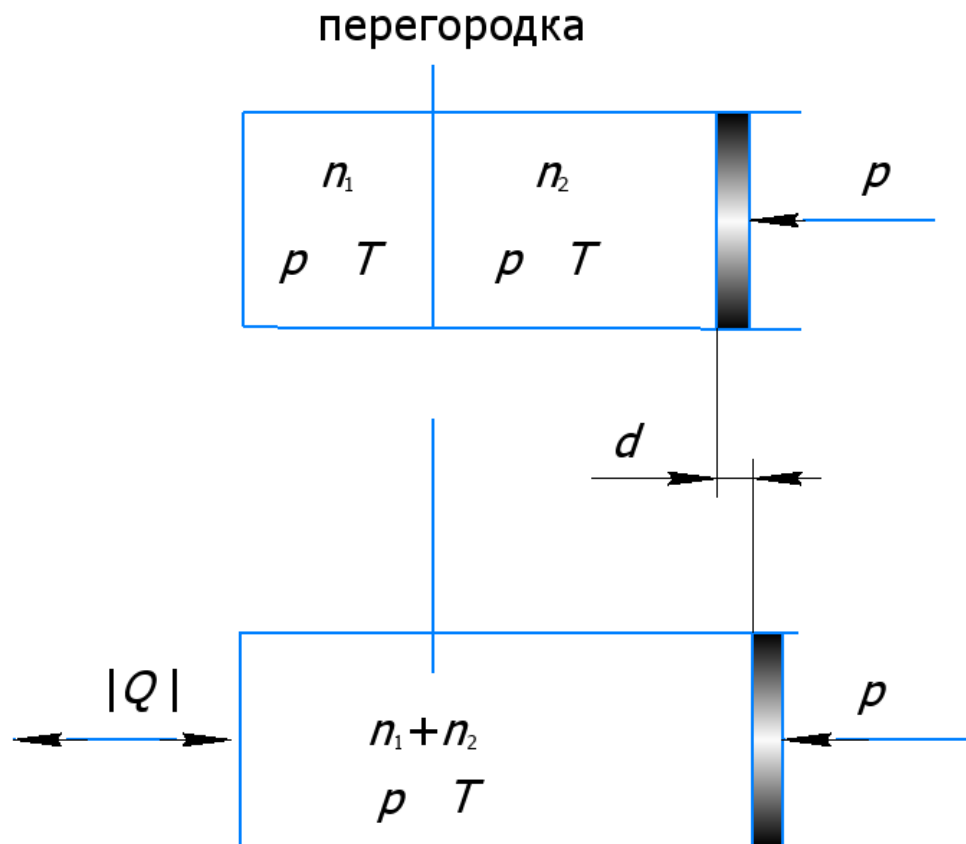
Гомогенні суміші різних хімічних компонентів, особливо рідин, формуються багатьма шляхами, як в природніх, так і промислових процесах. Більш того, необхідні зворотні змішуванню процеси, для розділення сумішей на складові частини та очищення індивідуальних речовин. Термодинамічні властивості сумішей необхідні для аналізу цих процесів змішування та розділення [2].

### 3.2 Зміна властивостей при змішуванні

Процеси змішування здійснюються багатьма шляхами, та кожен процес веде до окремої зміни стану, що залежить від початкових та кінцевих значень температури та тиску. Для раціонального вивчення сумішей, необхідно дати визначення стандартному процесу змішування. Експериментальна можливість нашою є на думку про змішування при постійних температурі та тиску. Отже, за стандартний процес змішування приймається такий процес, в якому прийнятна кількість чистих хімічних компонентів при постійному тиску та температурі змішується до однорідної суміші визначеного складу, також при тих самих значеннях тиску та температури. Говорять, що чисті компоненти знаходяться в стандартних станах і їх властивості є властивостями  $V_i$ ,  $H_i$ ,  $S_i$  тощо [2].

Стандартний процес змішування схематично показаний на рисунку 3.1. для змішування чистих компонентів 1 та 2 (ця концептуальна ілюстрація не є практичним прикладом для проведення таких вимірювань. На практиці, зміна об'єму при змішуванні може бути виміряна за допомогою мірних циліндрів, а теплота змішування – калориметричним способом). В цьому гіпотетичному приладі,  $n_1$  моль чистого компонента 1 змішується з  $n_2$  моль чистого компонента 2 для формування гомогенного розчину складу  $x_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ . Спостережуваними явищами, що супроводжують процес змішування є розширення (або стиснення) та зміна температури. Розширення

поєднане з рухом поршня, щоб підтримувати тиск постійним, та зміна температури компенсується теплообміном, щоб підтримувати температуру [2].



**Рисунок 3.1 – Схематична діаграма експериментального бінарного процесу змішування**

Коли змішування закінчене, загальна зміна об'єму (яка виміряна зміною положення поршня  $d$ ) становить [2]:

$$\Delta V^t = (n_1 + n_2)V - n_1V - n_2V \quad (3.1)$$

Оскільки процес відбувається при постійному тиску, кількість переданої теплоти дорівнює загальній зміні ентальпії системи [2]:

$$Q = \Delta H^t = (n_1 + n_2)H - n_1H_1 - n_2H_2 \quad (3.2)$$

Ділення цих рівнянь на  $n_1 + n_2$  дає [2]:

$$\Delta V \equiv V - x_1V_1 - x_2V_2 = \frac{\Delta V^t}{n_1 + n_2} \quad (3.3)$$

та

$$\Delta H \equiv H - x_1 H_1 - x_2 H_2 = \frac{\Delta Q}{n_1 + n_2} \quad (3.4)$$

Отже, зміна об'єму та ентальпії при змішуванні отримані з вимірних значень зміни об'єму та переданої теплоти. Через їх експериментальне поєднання  $\Delta Q$  та  $\Delta H$  зазвичай називають теплотою змішування [2].

Аналогічні рівняння можуть бути записані для будь-якої властивості, і вони можуть також бути узагальнені для застосування до змішування будь-якої кількості компонентів [2]:

$$\Delta M \equiv M - \sum_i x_i M_i \quad (3.5)$$

Рівняння (3.5), таким чином, визначає рівняння для класу термодинамічних властивостей, відомі як зміна властивостей при змішуванні.

Зміна властивостей при змішуванні залежить від тиску, температури та складу і прямо стосується надлишкових властивостей. Ці результати прямо слідують з комбінації рівнянь, що забезпечують вираження властивостей в ідеальному розчині [2]:

$$M^E = M - M^{id} \quad (3.6)$$

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \quad (3.7)$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i \quad (3.8)$$

$$S^E = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.9)$$

$$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.10)$$

Перші два доданки в правій частині рівнянь представляють зміну властивостей при змішуванні згідно рівняння (3.5). Тоді рівняння (3.6)-(3.10) можна записати [2]:

$$V^E = \Delta V \quad (3.11)$$

$$H^E = \Delta H \quad (3.12)$$

$$S^E = \Delta S + R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.13)$$



$$G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.14)$$

Для особливого випадку ідеального розчину, кожна надлишкова властивість дорівнює нулю, тому ці властивості стають [2]:

$$\Delta V^{id} = 0 \quad (3.15)$$

$$\Delta H^{id} = 0 \quad (3.16)$$

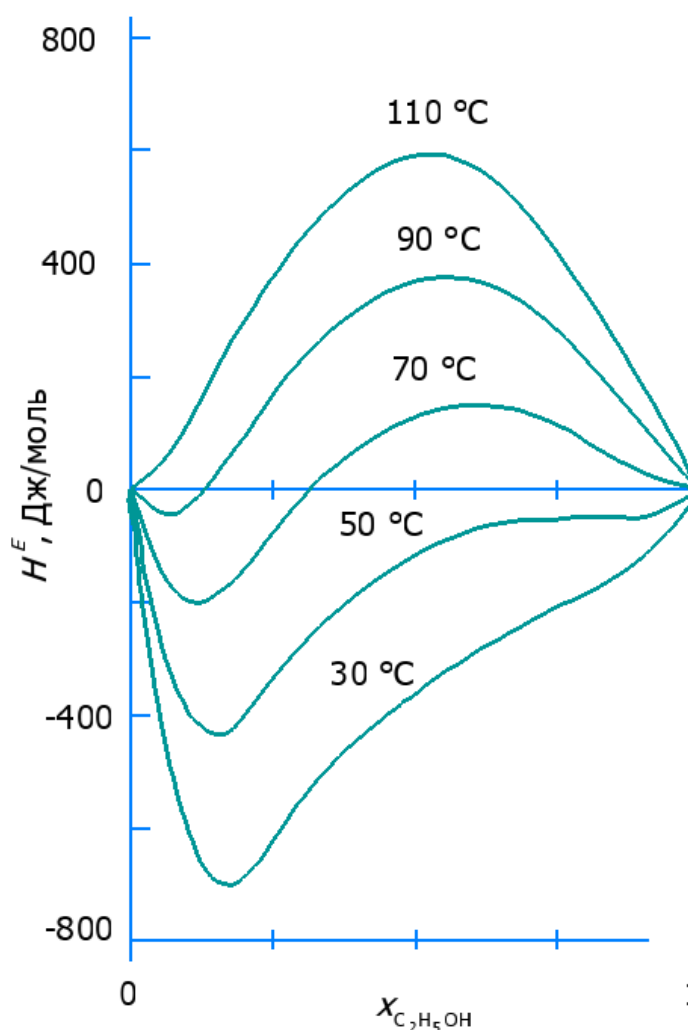
$$\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.17)$$

$$\Delta G^{id} = +RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (3.18)$$

Ці рівняння також можуть бути застосовані для сумішей ідеальних газів, як особливого випадку ідеальних розчинів [2].

Рівняння (3.7)-(3.10) показують, що надлишкові властивості та зміна властивостей при змішуванні можуть бути розраховані одне через одне. Хоча зміна властивостей при змішуванні історично була виявлена першою, через можливість безпосереднього вимірювання, надлишкові властивості, краще підходять для теоретичної основи термодинаміки розчинів. Через можливість прямого вимірювання  $\Delta V$  та  $\Delta H$  становлять найбільший інтерес серед зміни властивостей при змішуванні. Більш того, вони ідентичні з відповідними надлишковими властивостями [2].

Рисунок 3.2 показує надлишкову ентальпію  $H^E$  для системи етанол/вода, як функцію від складу для різних температур в межах 30-110°C. Для менших температур поведінка екзотермічна, з вилученням теплоти, необхідної для ізотермічного перемішування. Для вищих температур поведінка ендотермічна, з додаванням теплоти для ізотермічного перемішування. При проміжних температурах зустрічаються області як екзотермічної, так і ендотермічної поведінки. Дані цього типу часто представляються поліноміальними рівняннями в мольних частках, помножених на  $x_1 \cdot x_2$  для забезпечення того, що надлишкові властивості прямують до нуля для обох чистих компонентів [2].



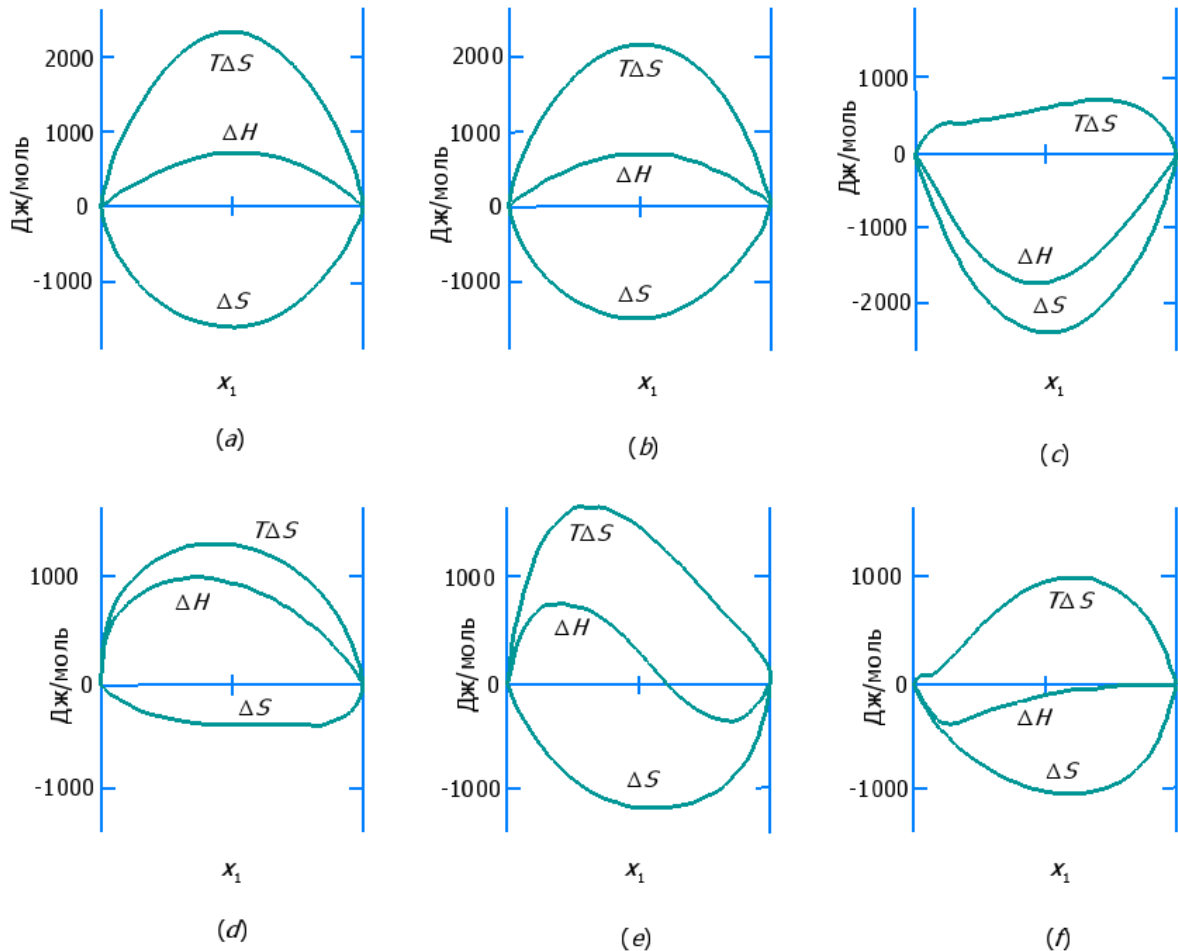
**Рисунок 3.2 – Значення надлишкової ентальпії для системи етанол/вода [2]**

Рисунок 3.3 ілюструє залежність від складу для  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  та  $T\Delta S$  для шести бінарних рідких систем при  $50^\circ\text{C}$  та атмосферному тиску. Зміни властивостей при перемішуванні проявляють різну поведінку, але більшість систем мають загальні особливості [2]:

1. Кожна  $\Delta M$  дорівнює нулю для чистих частинок.
2. Зміна енергії Гіббса при змішуванні завжди від'ємна.
3. Зміна ентропії при змішуванні завжди додатна.

Особливість 1 впливає з рівняння (3.5). Особливість 2 узгоджується з вимогою, що енергія Гіббса є мінімальною для стану рівноваги при визначених температурі та тиску. Особливість 3 відображає те, що від'ємна зміна ентропії при змішуванні є рідкісною; це не узгоджується з другим законом термодинаміки, який явно забороняє

від'ємну зміну ентропії для систем, ізольованих від їх оточуючого середовища. Для постійних тисків та температур, зміна ентропії при змішуванні спостерігаються від'ємні значення, жоден з таких випадків не представлений на рисунку 3.3 [2].



**Рисунок 3.3 – Зміна властивостей при змішуванні при 50°C для шести бінарних рідких систем: (а) хлороформ/н-гептан; (б) ацетон/метанол; (с) ацетон/хлороформ; (д) етанол/н-гептан; (е) етанол/хлороформ; (ф) етанол/вода [2]**

Для бінарних систем парціальні надлишкові властивості можуть бути представлені у вигляді [2]:

$$\bar{M}_1^E = M^E + (1 + x_1) \frac{dM^E}{dx_1} \quad (3.19)$$

$$\bar{M}_2^E = M^E + x_1 \frac{dM^E}{dx_1} \quad (3.20)$$

### 3.3 Теплові ефекти при змішуванні

Теплота змішування, визначається згідно рівняння (3.5) [2]:

$$\Delta H = H - \sum_i x_i H_i \quad (3.21)$$

Рівняння (3.21) дає зміну ентальпії, коли чисті компоненти змішуються при постійному тиску та температурі і формують один моль (або одиниці маси) розчину. Дані найбільш часто доступні для бінарних систем, для яких рівняння (3.21) стає [2]:

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H \quad (3.22)$$

Це рівняння забезпечує можливість розрахунку ентальпії бінарних сумішей з даних щодо ентальпії чистих компонентів 1 і 2 та теплоти змішування.

Дані для теплоти змішування зазвичай доступні лише для обмеженої кількості температур. Якщо теплоємності чистих речовин та температура суміші відома, теплоти змішування розраховуються для інших температур методом, аналогічним до розрахунку стандартних теплот хімічних реакцій при підвищених температурах з даних для 25°C [2].

Теплота змішування з багатьох точок зору аналогічна до теплоти реакцій. Коли відбувається хімічна реакція, енергія продуктів відрізняється від енергії реагентів при тих же самих температурах та тисках через хімічне перегрупування атомів, що їх складають. Коли формується суміш, відбуваються аналогічні зміни через зміни у взаємодії між молекулами. Це значить, що теплоти реакцій походять від змін на внутрішньо-молекулярному рівні, тоді як теплота змішування походить зі змін у міжмолекулярних взаємодіях. Внутрішньо молекулярні взаємодії (хімічні зв'язки) в загальному випадку значно міцніші за міжмолекулярні взаємодії (які виникають внаслідок електростатичних взаємодій, сил ван дер Ваальса тощо) і в результаті, теплоти реакцій зазвичай є значно більшими за порядок за теплоти перемішування. Великі значення теплот змішування спостерігаються коли міжмолекулярні взаємодії в розчині сильно відрізняються від взаємодій в чистих компонентах. Приклади включають системи з водневими зв'язками та системи, що містять електроліти, що дисоціюють в розчині [2].

### 3.4 Діаграми ентальпія-концентрація

Діаграми ентальпія-концентрація ( $H$ - $x$ ) є корисним засобом представлення даних щодо ентальпії для бінарних розчинів. Вони будуються як функції складу (мольна частка або масова частка одного компоненту) для ряду ізотерм, всі при фіксованому тиску (зазвичай 1 стандартна атмосфера). Рівняння (3.22), розв'язане для  $H$  прямо застосовне до кожної ізотерми [2]:

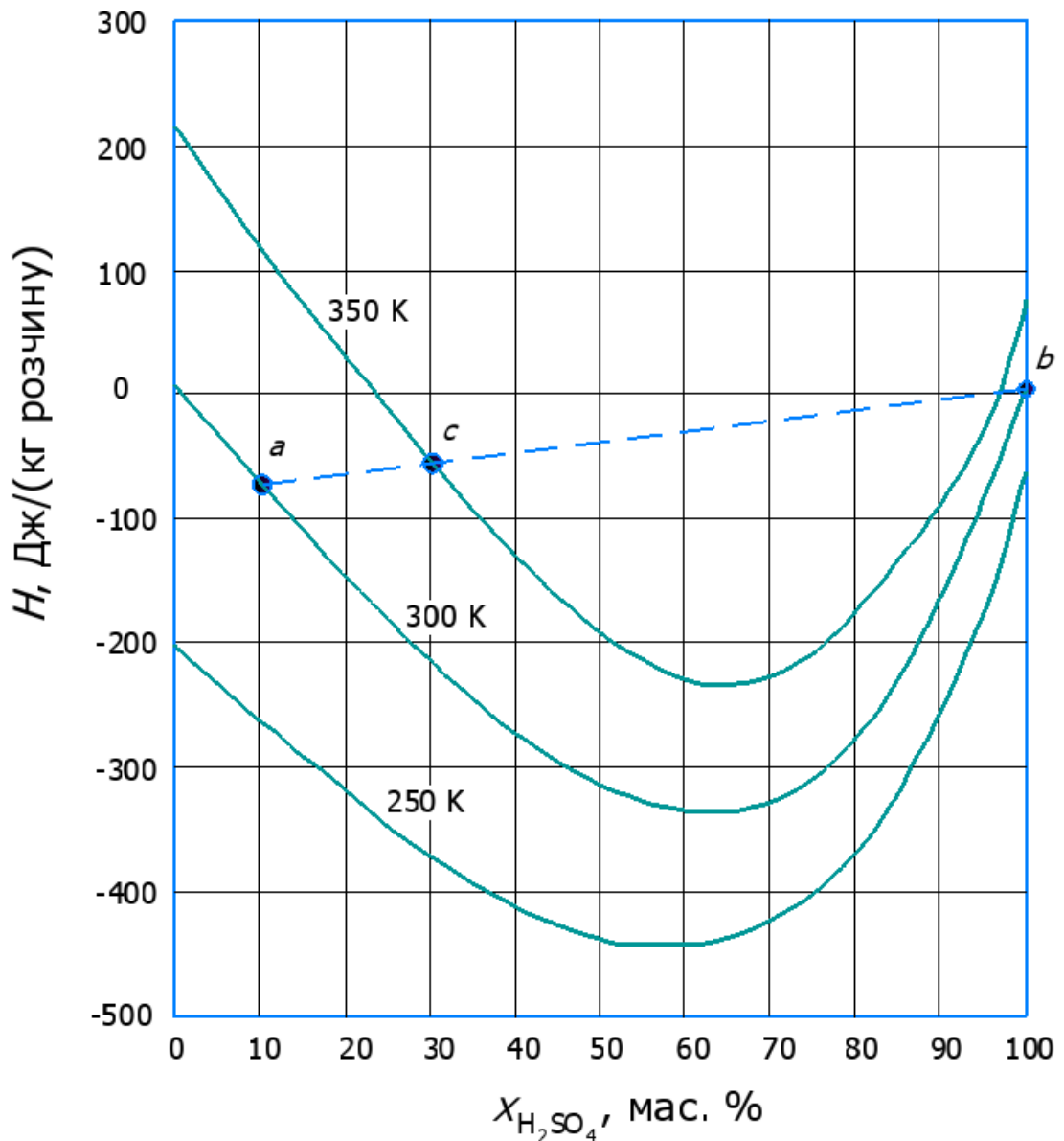
$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H \quad (3.23)$$

Значення  $H$  для розчину залежать не лише від теплоти змішування, але також і від ентальпій  $H_1$  та  $H_2$  чистих компонентів. Одного разу вони встановлені для кожної ізотерми,  $H$  фіксується для всіх розчинів, оскільки  $\Delta H$  унікальне і вимірюване значення для всіх компонентів та температур. Оскільки абсолютні ентальпії невідомі, довільні умови нульової точки вибираються для ентальпій чистих компонентів, та встановлюється базис діаграми. Підготовка повних  $H$ - $x$  діаграм з багатьма ізотермами є важливою задачею, і їх було опубліковано відносно мало. Рисунок 3.4 представляє спрощену  $H$ - $x$  діаграму для суміші сульфатна кислота/вода, лише з трьома ізотермами. Базис цієї діаграми  $H=0$  для чистих компонентів при 298,15 K та склад і ентальпія ґрунтуються на масах [2].

Корисною особливістю будь-якої діаграми ентальпія/концентрація є те, що всі розчини формуються адіабатичним перемішуванням двох інших розчинів, представлених точкою, що лежить на прямій лінії, що з'єднує точки, які представляють початкові розчини. Це можна показати таким чином [2].

Нехай індекси  $a$  та  $b$  ідентифікують два бінарні розчини, що містять  $n_a$  та  $n_b$  моль або одиниць маси відповідно. Нехай індекс  $c$  ідентифікує кінцевий розчин, що отримується адіабатичним змішуванням розчинів  $a$  та  $b$ , для якого  $\Delta H^t = Q = 0$  та загальний енергетичний баланс становить [2]:

$$(n_a + n_b) H_c = n_a H_a + n_b H_b \quad (3.24)$$



**Рисунок 3.4 –  $H$ - $x$  діаграма для  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  [2]**

На діаграмі ентальпія-концентрація цієї розчини представляються точками, позначеними  $a$ ,  $b$  та для наших потреб показана точка  $c$ , що лежить на прямій лінії, яка проходить через точки  $a$  та  $b$ . Для лінії, що проходить через точки  $a$  та  $b$  [2]:

$$H_a = m \cdot x_{1a} + k \quad (3.25)$$

$$H_b = m \cdot x_{1b} + k \quad (3.26)$$

Підстановка цих виразів в матеріальний баланс дає [2]:

$$(n_a + n_b)H_c = n_b(m \cdot x_{1a} + k) + n_b(m \cdot x_{1b} + k) =$$

$$= m(n_a x_{1a} + n_b x_{1b}) + (n_a + n_b)k \quad (3.27)$$

З матеріального балансу компонента 1 [2]:

$$(n_a + n_b) x_{1c} = n_a x_{1a} + n_b x_{1b} \quad (3.28)$$

Комбінування цих рівнянь з попередніми дає, після спрощення [2]:

$$H_c = m x_{1c} + k \quad (3.29)$$

Це показує, що точка *c* лежить на тій же самій прямій, що і точки *a* та *b*. Цей засіб може бути використаний для графічної оцінки кінцевої температури, коли два розчини адіабатично змішуються. Така графічна оцінка проілюстрована на рисунку 3.4 для процесу змішування 10 %(мас)  $H_2SO_4$  при 300 К (точка *a*) з чистою  $H_2SO_4$  при 300 К (точка *b*) у співвідношенні 3,5:1, для отримання 30 %(мас) розчину  $H_2SO_4$  (точка *c*). Графічна конструкція показує, що після адіабатичного змішування, температура буде близька до 350 К [2].

Оскільки ентальпії чистих  $H_1$  та  $H_2$  є довільними, коли розглядається лише одна ізотерма, вони можуть бути задані рівними нулю, і в цьому випадку рівняння (3.22) стає [2]:

$$H = \Delta H = H^F \quad (3.30)$$

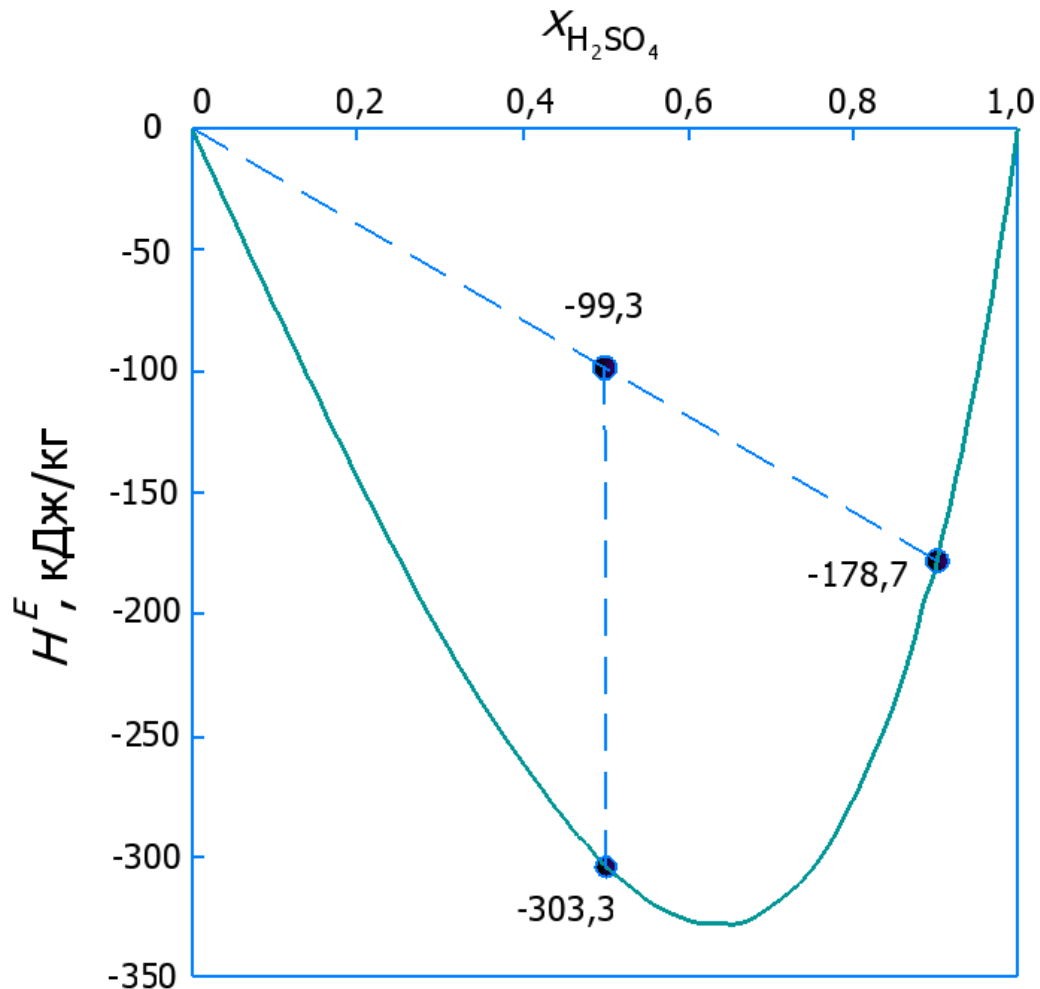
Діаграма  $H^F$ - $x$  тоді служить як діаграма ентальпія/концентрація для одиничної температури. Існує багато таких діаграм для одиничної температури в літературі, і вони зазвичай супроводжуються рівняннями, які представляють криві. Прикладом є діаграма на рисунку 3.5, яка показує дані для сульфатної кислоти/води при 25°C. Знову,  $x_{H_2SO_4}$  є масовою часткою сульфатної кислоти та  $H^F$  є базисом на основі одиниці маси [2].

Ізотерма, показана на рисунку 3.5, представлена рівнянням [2]:

$$H^F = (-735,3 - 824,5x_1 + 195,2x_1^2 - 914,4x_1^3) x_1 (1 - x_1) \quad (3.31)$$

Числа суміжні з точками на графіку отримані з цього рівняння. Форма цього рівняння є типовою моделлю для надлишкових властивостей: поліноміальна за структурою, помножена на  $x_1$  та  $x_2$ . Добуток  $x_1 \cdot x_2$  гарантує, що надлишкові властивості наближаються до нуля для обох чистих компонентів. Саме воно буде набувати форму симетричної параболи з максимумом або мінімумом при  $x_1=0,5$ .

Множення поліному на  $x_1$  масштабує та викривляє симетричну параболу [2].



**Рисунок 3.5 – Надлишкові ентальпії для  $H_2SO_4/H_2O$  при  $25^\circ C$  [2]**

Проста задача – знайти кількість теплоти, яка має бути відведена, щоб підтримати початкову температуру ( $25^\circ C$ ), коли чиста вода неперервно змішується з 90% водним розчином сульфатної кислоти для розведення її до 50%. Розрахунок може бути здійснений за традиційним матеріальним та енергетичним балансом. Ми прийемо за базис 1 кг 50% отриманої кислоти. Якщо  $m_a$  – маса 90% кислоти, маса кислоти буде  $0,9 m_a$ . Баланс маси по кислоті буде  $0,9 m_a = 0,5$ , звідки  $m_a = 0,5556$ . Енергетичний баланс для цього процесу, приймаючи нехтовно малі значення зміни кінетичної та потенційної енергії, є різницею між кінцевою та початковою ентальпіями [2]:

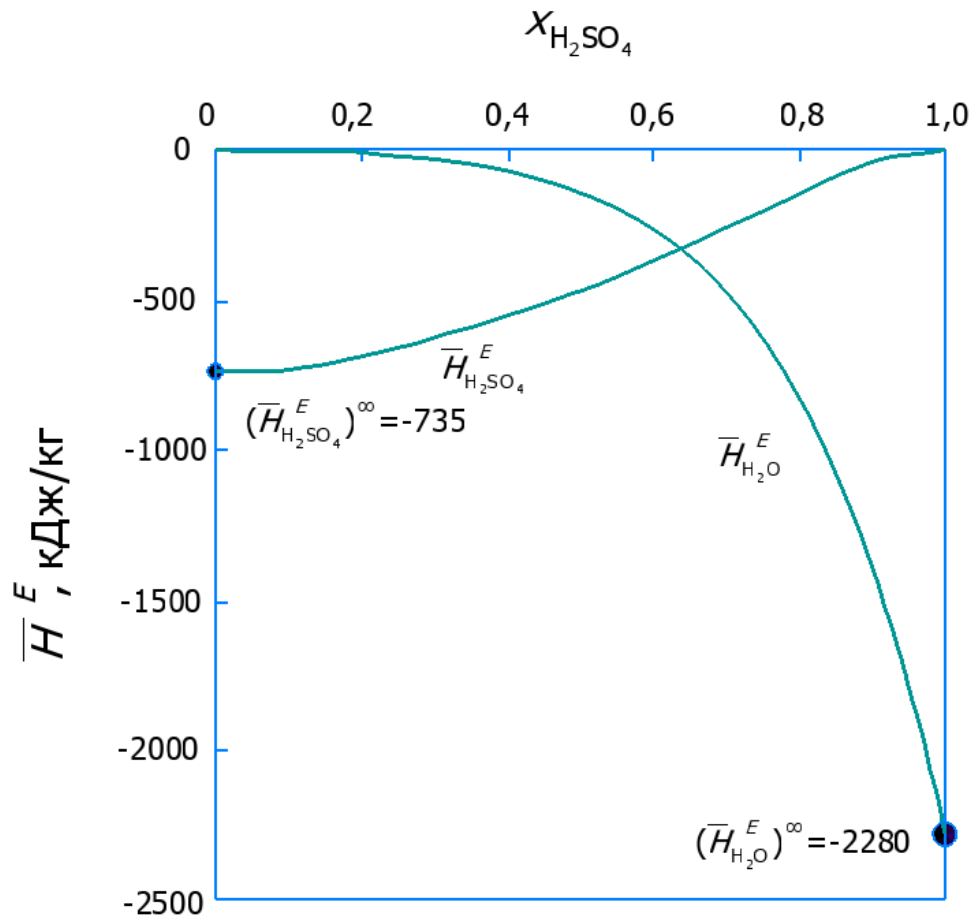


$$Q = H_f^E - H_a^E \cdot m_a = -303,3 - (-178,7)(0,5556) = -204,0 \text{ кДж}$$

Значення ентальпій показано на рисунку 3.5.

Альтернативна процедура представлена двома прямими лініями на рисунку 3.5, перша – для адіабатичного перемішування чистої води з 90% водним розчином. Ентальпія цього розчину  $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$  лежить на лінії, що з'єднує точки, що представляють не змішані компоненти. Ці лінії є прямопропорційні, звідки  $H^E = (-178,7 / 0,5)(0,5) = -99,3$ . Температура в цій точці значно вище за 25°C і вертикальна лінія представляє охолодження до 25°C, для якого  $Q = \Delta H^E = -303,3 - (-99,3) = 204,0$  кДж. Оскільки початковий крок є адіабатичним, цей охолоджуючий крок та загальний теплообмін процесу, що вказує, що з системи має бути вилучено 204 кДж/кг. Зростання температури при адіабатичному перемішуванні не може бути отримано прямо з діаграми, як ця з однією ізотермою, але воно може бути оцінене, якщо відоме ненаближене значення теплоємності кінцевого розчину [2].

Рівняння (3.31) може бути використане для отримання парціальних надлишкових ентальпій  $\bar{H}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^E$  та  $\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^E$ . Це дає результат показаний на рисунку 3.6, де всі значення віднесені до одиниці маси. Дві криві далекі від симетрії, наслідок асиметричної природи кривої  $H^E$ . При високих концентраціях  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^E$  досягає високих значень, на справді нескінченно розбавлене значення наближається до прихованої теплоти води. Це причина того, що коли вода додається до чистої сульфатної кислоти, виділяється велика кількість теплоти і необхідна велика інтенсивність відведення теплоти для ізотермічного змішування. При звичайних умовах ступінь теплообміну далекий від адекватного, та результуюче зростання температури спричиняє локальне закипання та розбризкування. Ця проблема не виникає, коли кислота додається до води,  $\bar{H}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^E$  менше на третину від нескінченно-розбавленого значення води [2].



**Рисунок 3.6 – Парціальні надлишкові ентальпії для  $H_2SO_4/H_2O$  при  $25^\circ C$**

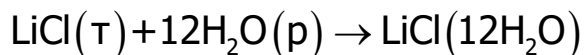
### 3.5 Теплота розчинення

Коли тверді речовини чи гази розчиняються в рідинах, теплові ефекти називаються теплотою розчинення та вони ґрунтуються на розчиненні 1 моля розчиненої речовини. Якщо компонент 1 – це розчинена речовина, тоді  $x_1$  – це кількість молей розчиненої речовини на один моль розчину. Оскільки  $\Delta H$  – це тепловий ефект на моль розчину,  $\Delta H/x_1$  – тепловий ефект на моль розчиненої речовини. Отже [2]:

$$\Delta \tilde{H} = \frac{\Delta H}{x_1} \quad (3.32)$$

де  $\Delta \tilde{H}$  – теплота розчинення на основі одного моля розчиненої речовини.

Процес розчинення зручно представляти рівнянням фізичної зміни, аналогічного до рівняння хімічної реакції. Коли  $i$  моль  $\text{LiCl}(т)$  змішується з 12 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , процес представляється у вигляді [2]:



Позначення  $\text{LiCl}(12\text{H}_2\text{O})$  представляє розчинення 1 моля  $\text{LiCl}$  розчиненого в 12 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Теплота розчинення для цього процесу при  $25^\circ\text{C}$  та 1 бар становить  $\Delta\tilde{H} = -33,614$  Дж. Це значить, що ентальпія 1 моля  $\text{LiCl}$  в 12 молях  $\text{H}_2\text{O}$  на 33,614 Дж менша, ніж сума ентальпій 1 моля чистого  $\text{LiCl}(т)$  та 12 моль  $\text{H}_2\text{O}(р)$ . Рівняння для фізичних змін легко поєднуються з рівняннями для хімічних реакцій [2].

### Контрольні запитання

1. Проаналізувати зміну властивостей при змішуванні
2. Пояснити загальні особливості поведінки систем при змішуванні
3. Проаналізувати теплові ефекти при змішуванні
4. Обґрунтувати застосування діаграми ентальпія-концентрація
5. Проаналізувати теплоту розчинення

## 4. ОЦІНКА ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

### 4.1 Формулювання залишкових властивостей

Найбільш прийятна процедура розрахунку для термодинамічних властивостей газів та парів вимагає даних  $PVT$  та теплоємності ідеального газу. Першочергові рівняння ґрунтуються на концепції стану ідеального газу та визначенні залишкової ентальпії та залишкової ентропії [3]:

$$H = H^{ig} + H^R \quad (4.1)$$

та

$$S = S^{ig} + S^R \quad (4.2)$$

Ентальпія та ентропія є простими сумами властивостей ідеального газу та залишкових властивостей, які оцінюються окремо [3].

Для стану ідеального газу при постійному складі [3]:

$$dH^{ig} = C_p^{ig} dT \quad (4.3)$$

$$dS^{ig} = C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (4.4)$$

Інтегрування від початкового стану ідеального газу при нормальному стані при умовах  $T_0$  та  $p_0$  до стану ідеального газу при  $T$  та  $p$  дає [3]:

$$H^{ig} = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} dT \quad (4.5)$$

$$S^{ig} = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.6)$$

Заміна в рівнянні для  $H$  та  $S$  веде до [3]:

$$H = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} dT + H^R \quad (4.7)$$

$$S = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} + S^R \quad (4.8)$$

Стандартний стан при  $T_0$  та  $P_0$  вибраний довільно, та значення присвоєні  $H_0^{ig}$  та  $S_0^{ig}$  також є довільними. На практиці, лише зміни в  $H$  та  $S$  становлять інтерес, та значення в стандартному стані в кінці кінців усуваються в їх розрахунках [3].

Теплоємність в стані ідеального газу  $C_p^{ig}$  є функцією  $T$ , але не  $P$ . Для сумішей, теплоємність є просто молярним середнім  $\sum_i x_i C_p^{ig}$ .

Емпіричні рівняння, що описують залежність від температури  $C_p^{ig}$  доступні для багатьох чистих газів, що часто набувають форми [3]:

$$C_p^{ig} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (4.9)$$

де  $A$ ,  $B$ ,  $C$  та  $D$  – сталі характеристики окремих газів та будь-яка з  $C$  чи  $D$  дорівнює нулю. Оцінка інтеграла  $\int C_p^{ig} dT$  та  $\int (C_p^{ig} / T) dT$  досягається підстановкою  $C_p^{ig}$  після чого іде інтегрування. Для границь температури в  $T_0$  та  $T$  результат зручно виражений у вигляді [3]:

$$\int_{T_0}^T C_p^{ig} dT = AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left( \frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (4.10)$$

та

$$\int_{T_0}^T \frac{C_p^{ig}}{T} dT = A \ln \tau + \left[ BT_0 + \left( CT_0 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left( \frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (4.11)$$

де

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0} \quad (4.12)$$

Рівняння (4.7) та (4.8) можуть іноді бути вигідно виражені в альтернативній формі через використання засобу теплоємності [3]:

$$H = H_0^{ig} + \langle C_p^{ig} \rangle_H (T - T_0) + H^R \quad (4.13)$$

$$S = S_0^{ig} + \langle C_p^{ig} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \quad (4.14)$$

де  $\langle C_p^{ig} \rangle_H$  та  $\langle C_p^{ig} \rangle_S$  – середні теплоємності специфічні відповідно для розрахунків ентальпії та ентропії. Вони знаходяться з таких рівнянь [3]:

$$\langle C_p^{ig} \rangle_H = A + \frac{B}{2} T_0 (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \quad (4.15)$$

$$\langle C_p^{ig} \rangle_S = A + \left[ B T_0 + \left( C T_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left( \frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \left( \frac{\tau - 1}{\ln \tau} \right) \quad (4.16)$$

## 4.2 Фазовий перехід рідина/пара

Коли диференціальна кількість чистої рідини в рівновазі її парю в механізмі циліндр-поршень випаровуються при постійній температурі  $T$  та тиску пари  $P_i^{sat}$ . Рівняння (2.24), застосовне до процесу, зменшується до  $d(n_i G_i) = 0$ , звідки [3]:

$$n_i dG_i + G_i dn_i = 0 \quad (4.17)$$

Оскільки система замкнута,  $dn_i = 0$  і отже  $dG_i = 0$ ; це вимагає, щоб молярна (або питома) енергія Гіббса пари була ідентичною з нею для рідини [3]:

$$G_i^l = G_i^v \quad (4.18)$$

де  $G_i^l$  та  $G_i^v$  – молярна енергія Гіббса індивідуальних фаз.

Якщо температура двофазної системи змінюється та якщо дві фази продовжують співіснувати в рівновазі, тоді тиск пари має також змінитися відповідно до його залежності від температури. Оскільки рівняння (4.18) зберігається для всіх таких змін [3]:

$$dG_i^l = dG_i^v \quad (4.19)$$

Замінюючи вирази для  $dG_i^l$  та  $dG_i^v$  згідно рівняння (2.24) дає [3]:

$$V_i^l dp = p_i^{sat} - S_i^l dT = V_i^v dp_i^{sat} - S_i^v dT \quad (4.20)$$

що після перетворень стає [3]:

$$\frac{dP_i^{sat}}{dT} = \frac{S_i^v - S_i^l}{V_i^v - V_i^l} = \frac{\Delta S_i^{lv}}{\Delta V_i^{lv}} \quad (4.21)$$

Зміна ентропії  $\Delta S_i^{lv}$  та зміна об'єму  $\Delta V_i^{lv}$  є змінами, які відбуваються, коли одиниця кількості чистого хімічного компоненту переходить з фази  $l$  до фази  $v$  при постійній температурі та тиску. Інтегрування рівняння (2.30) для цієї зміни веде до прихованої теплоти фазового переходу [3]:

$$\Delta H_i^{lv} = T \Delta S_i^{lv} \quad (4.22)$$

Отже,  $\Delta S_i^{lv} = \Delta H_i^{lv} / T$ , та заміна в рівнянні (4.21) дає [3]:

$$\frac{dp_i^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_i^{lv}}{T \Delta V_i^{lv}} \quad (4.23)$$

Рівняння (4.23) відоме як рівняння Клапейрона. Воно є точною термодинамічною залежністю, що забезпечує зв'язок між властивостями рідкої та парової фази. Його використання передбачає знання відповідної залежності тиску пари від температури. Емпірична за природою, така залежність може бути апроксимована за рівнянням [3]:

$$\ln p^{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (4.24)$$

де  $A$  та  $B$  – константи для даного компонента. Це рівняння дає приблизне наближення взаємовідношення тиску пари для всього температурного діапазону. Більш того, це зручна основа для інтерполяції між значеннями, які достатньо рознесені [3].

Рівняння Антуана, яке є більш задовільним для загального використання, має форму [3]:

$$\ln p^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.25)$$

Принциповою перевагою цього рівняння є те, що константи  $A$ ,  $B$  та  $C$  є легко доступні для великої кількості компонентів [3].

Точне представлення даних щодо тиску пари в широкому діапазоні температур вимагає рівняння великої складності. Рівняння Вагнера, одне з найкращих, виражає тиск пари як функцію приведеної температури [3]:

$$\ln p_r^{sat} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau} \quad (4.26)$$

тут:

$$\tau \equiv 1 - T_r \quad (4.27)$$

та  $A$ ,  $B$ ,  $C$  і  $D$  – константи. Значення констант для цього рівняння або рівняння Антуана наведено для багатьох компонентів в спеціальній літературі, наприклад [5].

### 4.3 Властивості рідкої фази

Дані ентальпії та ентропії насиченої рідини, розрахунок цих властивостей для чистої стисненої рідини отримується інтегруванням при постійній температурі рівнянь (2.48) та (2.49) [3]:

$$H_i = H_i^{sat} + \int_{p_i^{sat}}^p V_i (1 - \beta_i T) dT \quad (4.28)$$

$$S_i = S_i^{sat} - \int_{p_i^{sat}}^p \beta_i V_i dp \quad (4.29)$$

де об'ємна стисливість компонента  $i$  при температурі  $T$  становить [3]:

$$\beta_i \equiv \frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_p \quad (4.30)$$

Оскільки  $\beta_i$  та  $V_i$  слабо залежать від тиску для рідин, вони зазвичай приймаються постійними при значеннях температури насичення рідини [3].

### 4.4 Властивості з $PVT$ кореляцій

Спершу наведемо загальні рівняння для оцінки приведених властивостей з таких представлень. Рівняння (2.133), застосовне для чистого матеріалу, може бути записане [3]:

$$d \left( \frac{G^R}{RT} \right) = \frac{V^R}{RT} dp \quad (\text{constant } T) \quad (4.31)$$



Інтегрування від нуля до довільного тиску  $p$  дає [3]:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^p \frac{V^R}{RT} dp \quad (\text{constant } T) \quad (4.32)$$

де при нижній границі  $G^R / RT$  встановлюється рівною нулю на основі того, що в стані нульового тиску буде стан ідеального газу. Залишковий об'єм стосується прямо до відповідного фактору стиснення [3]:

$$V^R \equiv V - V^{ig} = \frac{ZRT}{p} - \frac{RT}{p} = (Z - 1) \frac{RT}{p} \quad (4.33)$$

Таким чином [3]:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^p (Z - 1) \frac{dp}{p} \quad (\text{constant } T) \quad (4.34)$$

Диференціювання рівняння (4.34) по температурі згідно рівняння (2.134) дає [3]:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^p \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right) \frac{dp}{p} \quad (\text{constant } T) \quad (4.35)$$

Рівняння (2.20) записане, для залишкових властивостей стає [3]:

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \quad (4.36)$$

З точки зору рівняння (2.120), (4.34) та (4.36) може альтернативно бути виражене як [3]:

$$\ln \phi = \int_0^p (Z - 1) \frac{dp}{p} \quad (\text{constant } T) \quad (4.37)$$

та

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \ln \phi \quad (4.38)$$

Значення  $Z$  та  $(\partial Z / \partial T)_p$  отримуються з експериментальних даних, та інтегралів в рівнянні (4.34), (4.35) та (4.37) можуть бути оцінені числовими чи графічними методами. Альтернативно, виражені аналітично коли  $Z$  отримується з рівняння стану. Залишкові властивості, таким чином, оцінені з  $PVT$  або відповідного рівняння стану [3].

#### 4.4.1 Кореляція відповідного стану Пітцера

Кореляція відповідного стану з трьома параметрами розвинена Пітцером описана в [3]. Вона є основою для фактору стиснення:

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \quad (4.39)$$

де  $Z^0$  та  $Z^1$  – функції від приведеної температури  $T_r$  та приведенного тиску  $p_r$ . Ексцентричний фактор  $\omega$  визначається рівняння [3]:

$$\omega = -\log(p_r^{\text{sat}})_{T_r=0,7} - 1 \quad (4.40)$$

Рівняння (4.37) та (4.35) представлені в узагальненій формі заміною відношень [3]:

$$p = p_c p_r \quad (4.41)$$

$$T = T_c T_r \quad (4.42)$$

$$dp = p_c dp_r \quad (4.43)$$

$$dT = T_c dT_r \quad (4.44)$$

Результуючі рівняння [3]:

$$\ln \phi = \int_0^{p_r} (Z - 1) \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.45)$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{p_r} \left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.46)$$

Доданки з правої частини цих рівнянь залежать лише від верхньої границі інтегрування  $p_r$  та приведеної температури, при якій вони оцінені. Отже, значення  $\ln \phi$  та  $H^R / RT_c$  можуть бути визначені один раз для всіх, при будь-якій приведеній температурі та тиску з узагальнених даних щодо фактору стиснення [3].

Підстановка для  $Z$  в рівнянні (4.45) та (4.39) дає [3]:

$$\ln \phi = \int_0^{p_r} (Z^0 - 1) \frac{dp_r}{p_r} + \omega \int_0^{p_r} Z^1 \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.47)$$

Ці рівняння можуть бути записані в альтернативній формі як [3]:

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1 \quad (4.48)$$

де

$$\ln \phi^0 \equiv \int_0^{p_r} (Z^0 - 1) \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.49)$$

$$\ln \phi^1 \equiv \int_0^{p_r} Z^1 \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.50)$$

Оскільки рівняння (4.48) може також бути записане [3]:

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^\omega \quad (4.51)$$

Кореляції можуть бути представлені для  $\phi^0$  та  $\phi^1$ , а також для їх логарифмів [3].

Диференціювання рівняння (4.39) дає [3]:

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} = \left( \frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{p_r} + \omega \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{p_r} \quad (4.52)$$

Підстановка для  $(\partial Z / \partial T_r)_{p_r}$  в рівнянні (4.46) дає [3]:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{p_r} \left( \frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{p_r} \frac{dp_r}{p_r} - \omega T_r^2 \int_0^{p_r} \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{p_r} \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.53)$$

Знову, в альтернативній формі [3]:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \quad (4.54)$$

де

$$\frac{(H^R)^0}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{p_r} \left( \frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{p_r} \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.55)$$

$$\frac{(H^R)^1}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{p_r} \left( \frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{p_r} \frac{dp_r}{p_r} \quad (4.56)$$

Залишкова ентропія за рівнянням (4.38) тут записана у вигляді [3]:

$$\frac{S^R}{R} = \frac{1}{T_r} \left( \frac{H^R}{RT_c} \right) - \ln \phi \quad (4.57)$$

Оригінальна кореляція Пітцера для  $Z$  та отримані величини були визначені графічно та представлені в табличній формі. Однак, пізніше були розвинені аналітичні уточнення до таблиць, з розширеним діапазоном та підвищеною точністю. Найбільш популярними кореляціями типу Пітцера є кореляція Лі та Кеслера. Ці таблиці покривають як рідку, так і газові фази та охоплюють діапазон  $0,3 \leq T_r \leq 4,0$  та  $0,01 \leq p_r \leq 10,0$ . Показані на рисунках 4.1 та 4.2 ізобари  $-(H^R)^0 / RT_c$  та  $-(H^R)^1 / RT_c$  з незалежною змінною  $T_r$ , накреслені з цих таблиць. Рисунки 4.3 та 4.4 – ізотерми  $\phi^0$  та  $\phi^1$  з незалежною змінною  $T_r$ . Рисунки 4.5 та 4.6 – ізотерми  $\phi^0$  та  $\phi^1$  з незалежною змінною  $p_r$  [3].

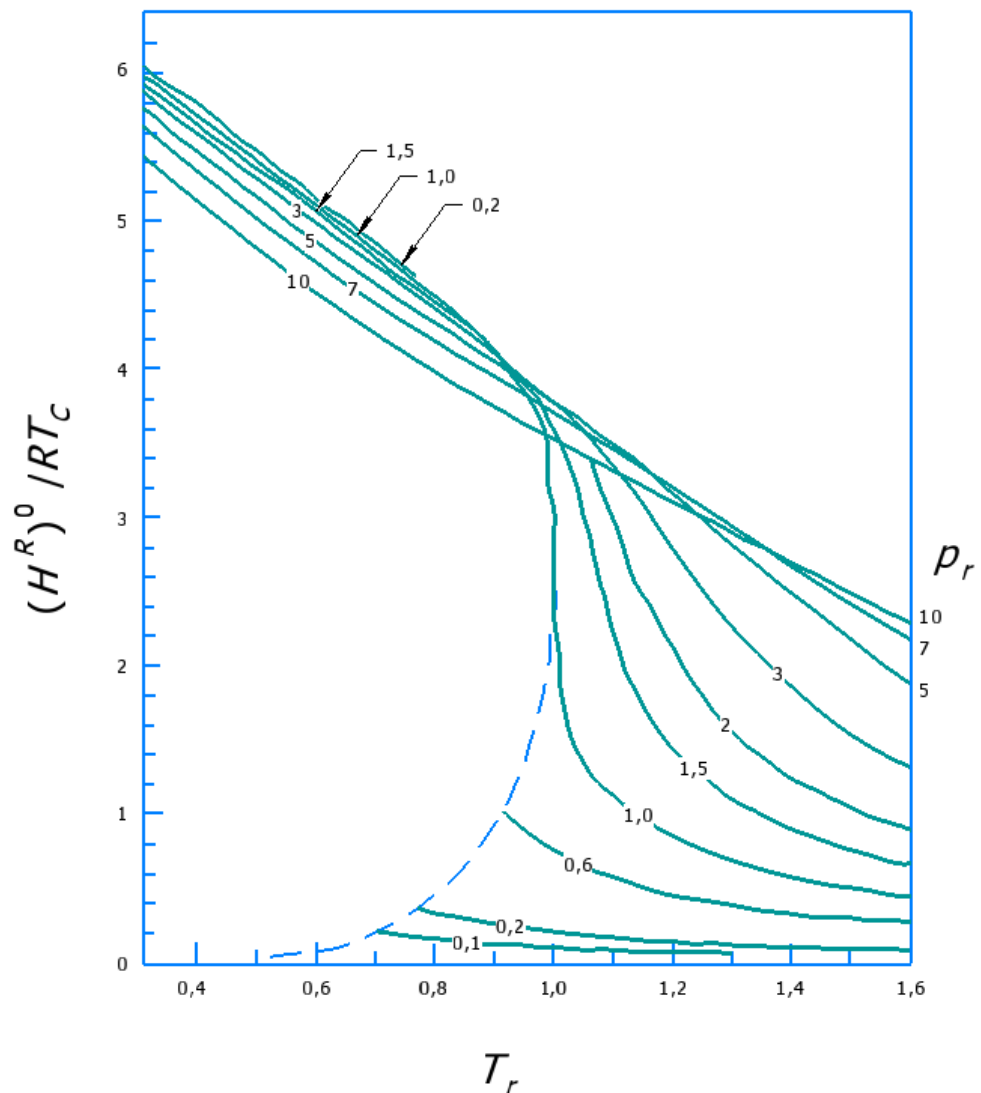


Рисунок 4.1 – Кореляція  $-(H^R)^0 / RT_c$  [3]

Хоча кореляція Пітцера ґрунтується на даних для чистої речовини, вона також може бути використана для розрахунків властивостей суміші, методика визначення параметрів для таких випадків наведена в [3]

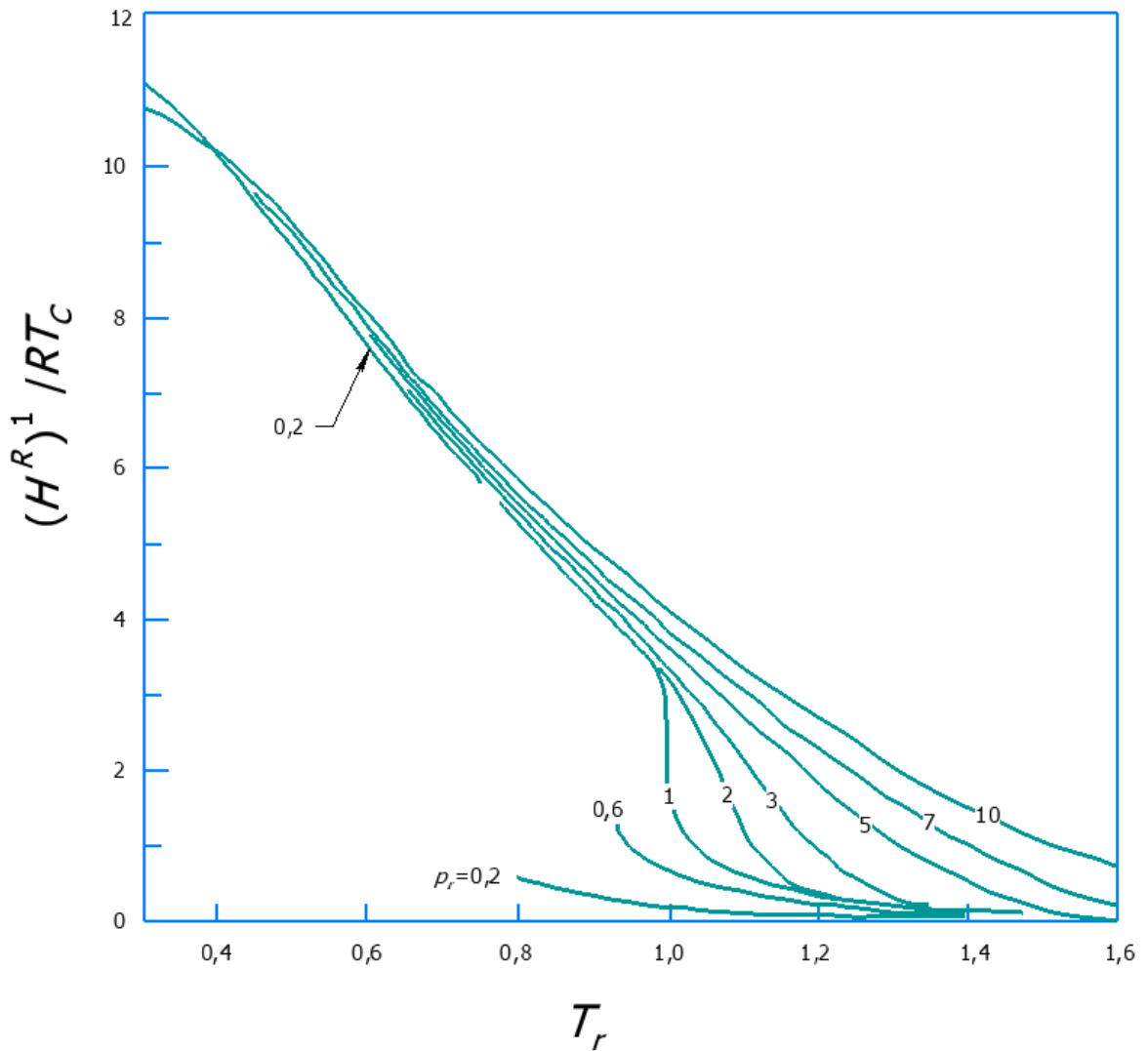


Рисунок 4.2 – Кореляція  $-(H^R)^1 / RT_c$  [3]

#### 4.4.2 Альтернативне формулювання властивостей

Пряме застосування рівнянь (4.35) та (4.37) може бути зроблене лише з рівнянням стану, яке можна розв'язати відносно об'єму, тобто коли воно виражене через об'єм. Більшість рівнянь стану насправді виражають тиск, тому необхідні альтернативні рівняння [3].

Рівняння (4.34) перетворене через застосування загального відношення  $pV = Z \cdot R \cdot T$ . Диференціювання при постійному тиску  $T$  дає [3]:

$$pdV + Vdp = RTdZ \quad (\text{constant } T) \quad (4.58)$$

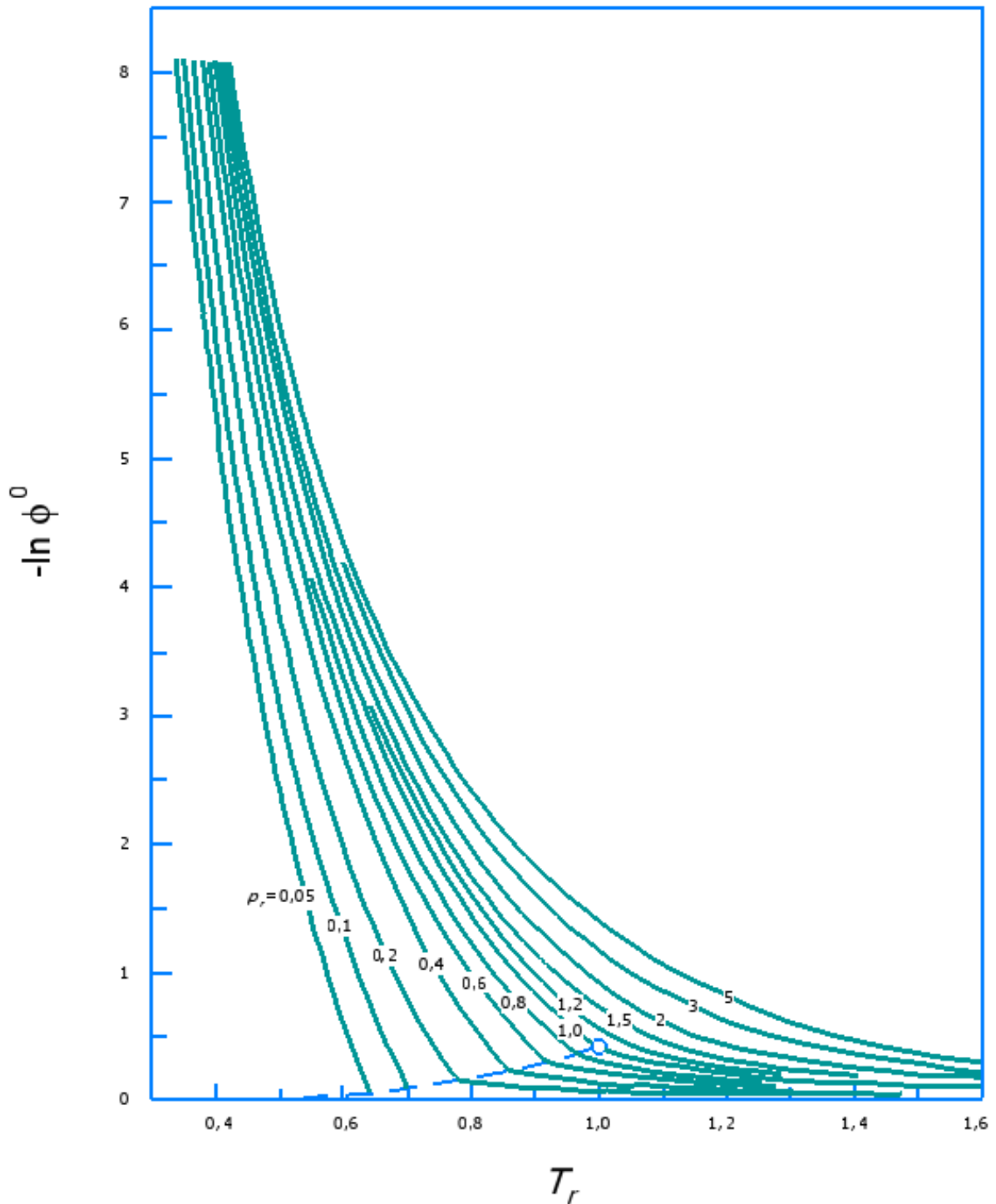
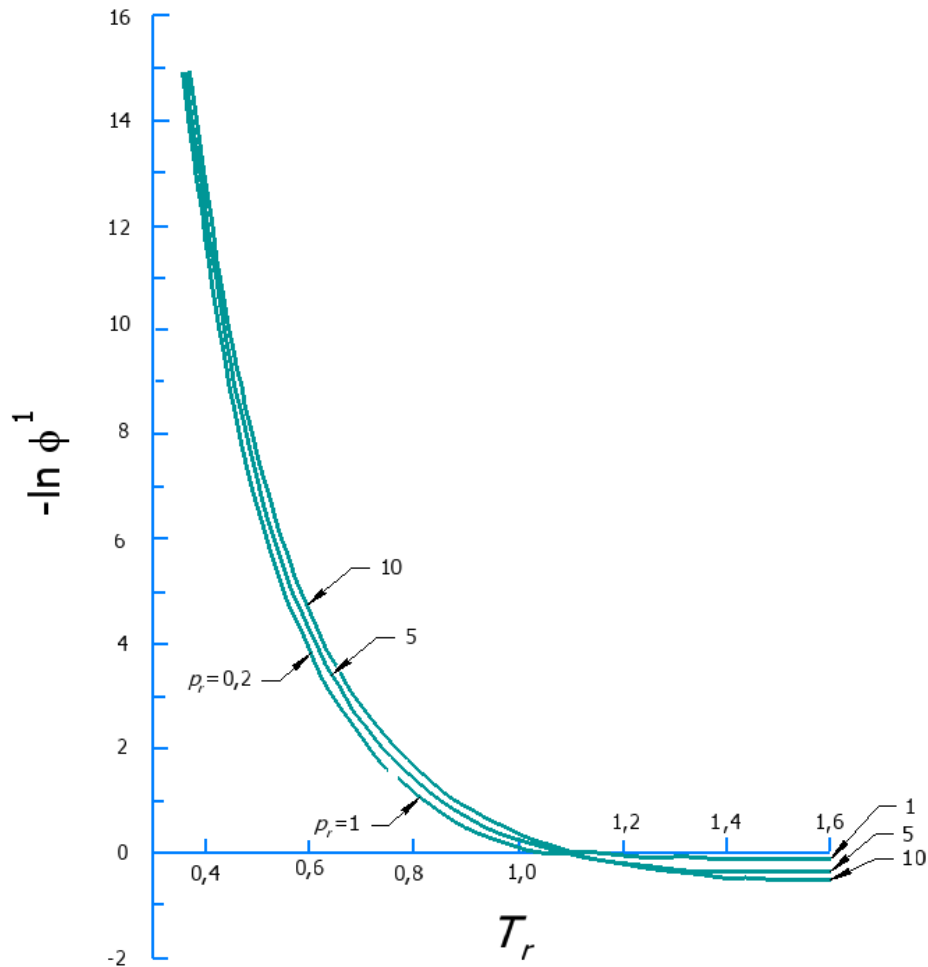


Рисунок 4.3 – Кореляція  $-\ln \phi^0$  від  $T_r$  [3]



**Рисунок 4.4 – Кореляція  $-\ln \phi^1$  від  $T_r$  [3]**

яке легко перетворюються на [3]:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dZ}{Z} - \frac{dV}{V} \quad (\text{constant } T) \quad (4.59)$$

Підстановка в рівняння (4.34) веде до [3]:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^V (Z - 1) \frac{dV}{V} \quad (4.60)$$

Молярний об'єм може бути вилучений заради молярної густини  $\rho = V^{-1}$ , що дає [3]:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln Z - \int_0^p (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} \quad (4.61)$$

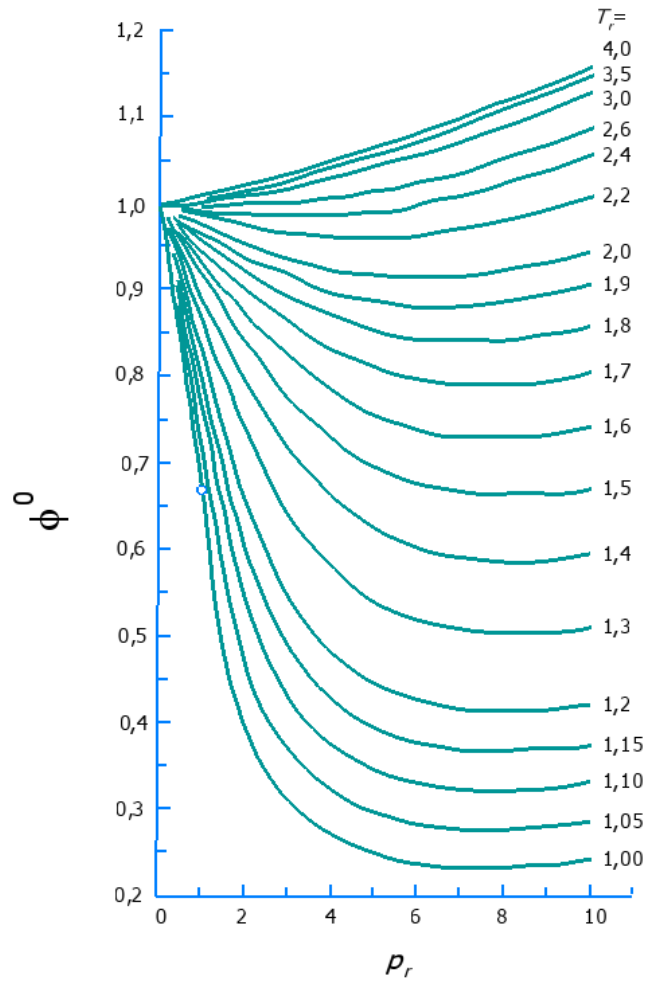


Рисунок 4.5 – Кореляція  $\phi^0$  від  $\rho_r$  [3]

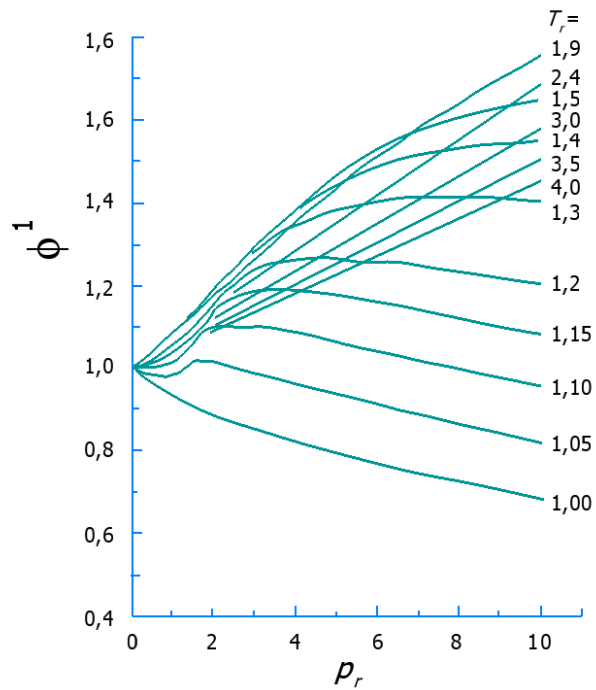


Рисунок 4.6 – Кореляція  $\phi^1$  від  $\rho_r$  [3]



Для чистого матеріалу рівняння (2.120) показує, що  $G^R / RT = \ln \phi$ , в такому випадку рівняння (4.60) та (4.61) прямо дають значення [3]:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^V (Z - 1) \frac{dV}{V} \quad (4.62)$$

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln Z - \int_0^p (Z - 1) \frac{dp}{p} \quad (4.63)$$

де нижній індекс  $i$  опущений для простоти.

Відповідне рівняння для  $H^R$  найлегше знаходиться з рівняння (2.163), застосоване для чистого матеріалу. З точки зору рівняння (2.120) та (4.33), це рівняння може бути записане [3]:

$$d \ln \phi = (Z - 1) \frac{dp}{p} - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (4.64)$$

Ділення на  $dT$  та обмеження до постійної  $V$  дає, після перетворення [3]:

$$\frac{H^R}{RT^2} = \frac{Z - 1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right)_V \quad (4.65)$$

Диференціювання  $p = ZRT/V$  забезпечує першу похідну справа та диференціювання рівняння (4.62) забезпечує другу. Підстановка веде до [3]:

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + T \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \frac{dV}{V} \quad (4.66)$$

Альтернативно [3]:

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - T \int_0^p \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} \quad (4.67)$$

Як і раніше, залишкові властивості знаходяться за рівнянням (4.38) [3].

В застосуванні до розрахунків рівноваги необхідні коефіцієнти фугітивності компонентів в суміші  $\hat{\phi}_i$ . Даний вираз для  $G^R / RT$ , як визначено з рівняння (4.55) для суміші постійного складу, відповідний рецепт для  $\ln \hat{\phi}_i$  знайдено з залежності для парціальних властивостей [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial (nG^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_j} \quad (2.135)$$

Існує два шляхи здійснення цього: працювати з результатами інтегрування рівняння (4.34) згідно рівняння (2.135) або застосувати рівняння (2.135) безпосередньо до рівняння (4.34), отримуючи [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^p (\bar{Z}_i - 1) \frac{dp}{p} \quad (4.68)$$

де  $\bar{Z}_i$  – парціальний фактор стисливості, визначений як [3]:

$$\bar{Z}_i \equiv \left[ \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_j} \quad (4.69)$$

Пряме застосування цих результатів можливе лише до рівняння стану, виражених через об'єм. Для рівнянь стану, виражених через тиск, необхідний альтернативний рецепт. На основі рівняння (2.132), яке з точки зору рівняння (4.33) може бути записане [3]:

$$d \left( \frac{nG^R}{RT} \right) = \frac{n(Z-1)}{p} dp - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \ln \hat{\phi}_i dn_i \quad (4.70)$$

Ділення на  $dn_i$  та обмежуючись постійними значеннями  $T$ ,  $n_V$  та  $n_j$  ( $j \neq i$ ) веде до [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial (nG^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_j} - \frac{n(Z-1)}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, nV, n_j} \quad (4.71)$$

але  $p = (nZ)RT / nV$  і тому [3]:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, nV, n_j} = \frac{p}{nZ} \left[ \frac{\partial (nZ)}{\partial n_j} \right]_{T, nV, n_j} \quad (4.72)$$

Комбінація останніх двох рівнянь дає [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial (nG^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_j} - \left( \frac{Z-1}{Z} \right) \left[ \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_j} \quad (4.73)$$

Альтернативно [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial (nG^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, \rho / n, n_j} - \left( \frac{Z-1}{Z} \right) \left[ \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, \rho / n, n_j} \quad (4.74)$$

Ці рівняння можуть застосовуватися як до результатів інтегрування рівняння (4.60) та (4.61), так і безпосередньо до рівнянь (4.61) та (4.61), які записані для сумішей. В останньому випадку отримуються наступні аналоги рівняння (4.68) [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_{\infty}^V \left\{ \left[ \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_j} - 1 \right\} \frac{dV}{V} - \ln Z \quad (4.75)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_0^{\rho} \left\{ \left[ \frac{\partial (nZ)}{\partial n_i} \right]_{T, \rho / n, n_j} - 1 \right\} \frac{d\rho}{\rho} - \ln Z \quad (4.76)$$

#### 4.4.3 Віриальні рівняння стану

Віриальне рівняння по густині є представленням у формі нескінченного ряду фактору стиснення  $Z$  в степенях молярної густини  $\rho$  (або зворотного молярного об'єму  $V^{-1}$ ) щодо стану реального газу при нульовій густині (нульовому тиску) [3]:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (4.77)$$

Коефіцієнти при густині в ряді  $B, C, D, \dots$ , залежать лише від температури та складу. Залежність складу визначається за відомими методиками [3]:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (4.78)$$

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (4.79)$$

і таке інше.

де  $y_i, y_j$  та  $y_k$  – мольні частки для газової суміші, з індексами  $i, j, k$ , що ідентифікують компоненти.

Коефіцієнт  $B_{ij}$  характеризує бімолекулярну взаємодію між молекулами  $i$  та  $j$ , таким чином  $B_{ij} = B_{ji}$ . Виникає два типи другого віриального коефіцієнта:  $B_{ij}$  та  $B_{jj}$ , при чому індекси такі ж самі

( $i = j$ ). Перший віриальний коефіцієнт для чистого компонента; другий – це властивість суміші, що називається взаємними коефіцієнтами. Аналогічно для третіх віриальних коефіцієнтів:  $C_{ijj}$ ,  $C_{jji}$ ,  $C_{jij}$  тощо є взаємними коефіцієнтами [3].

Хоча самі віриальні коефіцієнти легко упорядковуються на емпіричному ґрунті, «правила змішування» з рівнянь (4.78) та (4.79) впливають прямо з методів статистичної механіки. Похідні по температурі від  $B$  та  $C$  дані прямо з [3]:

$$\frac{dB}{dT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT} \quad (4.80)$$

$$\frac{dC}{dT} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k \frac{dC_{ijk}}{dT} \quad (4.81)$$

Альтернативна форма віриального рівняння виражає  $Z$  як розкладання по степеням тиску біля стану реального газу при нульовому тиску (нульова густина) [3]:

$$Z = 1 + B' p + C' p^2 + D' p^3 + \dots \quad (4.82)$$

Рівняння (4.82) є віриальним рівнянням по тиску, та  $B'$ ,  $C'$ ,  $D'$ , ... – віриальні коефіцієнти в ряді тиску. Як і коефіцієнти в ряді густин, вони залежать лише від температури та складу. Більш того, два ряди коефіцієнтів взаємопов'язані [3]:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (4.83)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (4.84)$$

і таке інше.

Застосування нескінченних рядів для практичних розрахунків, звісно, неможливе, тому на практиці використовуються усічення віриальних рівнянь. Ступені усічення обумовлені не лише за температурою та тиском, а й також доступністю кореляцій або даних для віриальних коефіцієнтів. Значення зазвичай можна знайти для  $B$  та часто для  $C$ , але рідко для коефіцієнтів вищого порядку. Застосування віриального рівняння зазвичай обмежене скороченням до двох чи трьох

доданків. Для тисків до декількох бар, вирази з двох доданків в тисках, з  $B$  за рівнянням (4.83) зазвичай мають переваги [3]:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (4.85)$$

Для надкритичних температур, воно задовільне навіть для вищих тисків, коли температура зростає. Для тисків вище діапазону, де рівняння (4.85) корисне, нижче критичного тиску віриальне розкладання по густині, скорочене до трьох доданків, зазвичай прийнятне [3].

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 \quad (4.86)$$

Рівняння для отримуваних властивостей можуть бути розвинені з кожного з цих виразів. Розглянемо перше рівняння (4.85), яке виражене в об'ємі. Рівняння (4.35), (4.37) та (4.68) таким чином є застосовними. Пряма підстановка для  $Z$  в рівнянні (4.37) дає [3]:

$$\ln \phi = \frac{Bp}{RT} \quad (4.87)$$

Диференціювання рівняння (4.85) дає [3]:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T}\right) \frac{p}{RT} \quad (4.88)$$

Тоді, за рівнянням (4.35) [3]:

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{p}{R} \left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right) \quad (4.89)$$

Та за рівнянням (4.38) [3]:

$$\frac{S^R}{R} = -\frac{p}{R} \frac{dB}{dT} \quad (4.90)$$

Множення рівняння (4.86) на  $n$  дає [3]:

$$nZ = n + (nB) \frac{p}{RT} \quad (4.91)$$

Диференціювання згідно рівняння (4.69) веде до [3]:

$$\bar{Z}_i = 1 + \left[ \frac{\partial (nB)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \frac{p}{RT} \quad (4.92)$$

Звідки за рівнянням (4.68) [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial(nB)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \frac{p}{RT} \quad (4.93)$$

Рівняння (4.78) може бути записане [3]:

$$nB = \frac{1}{n} \sum_k \sum_l n_k n_l B_{kl} \quad (4.94)$$

звідки, за рахунок диференціювання [3]:

$$\left[ \frac{\partial(nB)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} = 2 \sum_k y_k B_{ki} - B \quad (4.95)$$

Звідки [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left( 2 \sum_k y_k B_{ki} - B \right) \frac{p}{RT} \quad (4.96)$$

Рівняння (4.87) виражене в тисках, та рівняння (4.63), (4.67) і (4.76) таким чином є застосовні. Пряма заміна рівняння (4.86) в рівнянні (4.63) веде до [3]:

$$\ln \phi = 2B\rho + \frac{3}{2}C\rho^3 - \ln Z \quad (4.97)$$

Більш того [3]:

$$\frac{H^R}{RT} = \left( B - T \frac{dB}{dT} \right) \rho + \left( C - \frac{T}{2} \frac{dC}{dT} \right) \rho^2 \quad (4.98)$$

Залишкова ентропія знаходиться за рівнянням (4.38) [3].

Застосування рівняння (4.76) забезпечує вираз для  $\ln \hat{\phi}_i$ . Спершу, з рівняння (4.86) [3].

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_j} \right]_{T, \rho / n, n_j} = \\ & = 1 + \left\{ B + \left[ \frac{\partial(nB)}{\partial n_j} \right]_{T, n_j} \right\} \rho + \left\{ 2C + \left[ \frac{\partial(nC)}{\partial n_j} \right]_{T, n_j} \right\} \rho \end{aligned} \quad (4.99)$$

Підстановка в рівняння (4.76) дає, інтегруванням [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left\{ B + \left[ \frac{\partial(nB)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \right\} \rho + \frac{1}{2} \left\{ 2C + \left[ \frac{\partial(nC)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \right\} \rho^2 - \ln Z \quad (4.100)$$

Похідна по кількості молей від  $nB$  дана за рівнянням (4.95), відповідна похідна від  $nC$ , аналогічно знайдена з рівняння (4.79), становить [3]:

$$\left[ \frac{\partial(nC)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} = 3 \sum_k \sum_l y_k y_l C_{kli} - 2C \quad (4.101)$$

Насамкінець,

$$\ln \hat{\phi}_i = 2\rho \sum_k y_k B_{ki} + \frac{3}{2} \rho^2 \sum_k \sum_l y_k y_l C_{kli} - \ln Z \quad (4.102)$$

В процесі розрахунку, зазвичай розглядають як незалежні змінні  $T$  та  $P$ , а не  $T$  та  $\rho$  (або  $T$  та  $V$ ). Застосування рівняння (4.97), (4.98) та (4.102) таким чином вимагає попереднього розв'язку рівняння (4.86) для  $Z$  або  $\rho$ . Оскільки  $Z = p / \rho RT$ , рівняння (4.86) може бути записане в двох еквівалентних формах:

$$Z^3 - Z^2 - \left( \frac{Bp}{RT} \right) Z - \frac{Cp^2}{(RT)^2} = 0 \quad (4.103)$$

або

$$\rho^3 + \left( \frac{B}{C} \right) \rho^2 + \left( \frac{1}{C} \right) \rho - \frac{p}{CRT} = 0 \quad (4.104)$$

У випадку, коли для цих рівнянь отримуються три дійсні корені, лише найбільше  $Z$  (найменше  $\rho$ ), що відповідає паровій фазі, має фізичне значення, оскільки віриальне рівняння придатне лише для парів та газів.

#### 4.4.4 Кубічне рівняння стану

Найпростішим вираженням, яке може (в принципі) представити об'ємну поведінку як парової, так і рідкої фази, є кубічне рівняння в молярному об'ємі. Всі такі вирази охоплюються загальним рівнянням [3]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \varepsilon)} \quad (4.105)$$

де параметри  $b$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\eta$  та  $\varepsilon$  можуть залежати від температури та складу. Особливі випадки отримуються визначенням значень чи виразів для різних параметрів.

Сучасний розвиток кубічного рівняння стану почався в 1949 році з публікацією рівняння Редліха-Квонга [3]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (4.106)$$

де

$$a(T) = \frac{a}{T^{1/2}} \quad (4.107)$$

та  $a$  та  $b$  – функції лише від складу. Це рівняння, як і інші кубічні рівняння стану, має три корені по об'єму, з яких два можуть бути комплексні. Фізично значиме значення  $V$  завжди дійсне, додатне та більше за константу  $b$ . Коли  $T > T_c$ , розв'язок для  $V$  при будь-якому додатному значенні  $P$  дає лише один додатний корінь. Коли  $T = T_c$ , це також вірно, за виключенням критичного тиску, де є три корені, кожен з яких дорівнює  $V_c$ . Для  $T < T_c$  існує лише один дійсний додатний корінь при високих тисках, але для діапазону нижчих тисків, існує три дійсні додатні корені. Тут, середній корінь не має значення; найменший корінь відповідає рідкому чи рідиноподібному об'єму; а найбільший корінь є об'ємом пари чи пароподібної речовини. Об'єми насичених рідин та насичених парів даються найбільшими та найменшими коренями, коли  $P$  дорівнює тиску насичення  $P^{sat}$  [3].

Застосування кубічних рівнянь стану до сумішей вимагає вираження параметрів рівняння стану як функцій від складу. Немає жодної точної теорії як такої, що розвинена для віриальних коефіцієнтів, що передбачає залежність від складу та емпіричне правило змішування забезпечує приблизні відношення. Правило змішування, яке було прийняте як корисне для рівняння Редліха-Квонга має вигляд [3]:

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (4.108)$$



з  $a_{ij} = a_{ji}$ , та

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (4.109)$$

Розрізняють два типи  $a_{ij}$ : параметри чистих компонентів (однакові індекси) та параметри взаємодії (різні індекси);  $b_i$  – параметри для чистих компонентів [3].

Параметри оцінки можуть бути визначені за рівняннями [3]:

$$a_{ij} = \frac{0.42748R^2 T_{cij}^{2,5}}{p_{cij}} \quad (4.110)$$

$$b_i = \frac{0,08664RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (4.111)$$

Методика розрахунку  $T_{cij}$  та  $p_{cij}$  наведена в [3].

Множення рівняння Рідліха-Квонга (рівняння (4.106)) на  $V/RT$  веде до його альтернативної форми [3]:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1,5}} \left( \frac{h}{1+h} \right) \quad (4.112)$$

Звідки [3]:

$$Z - 1 = \frac{h}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1,5}} \left( \frac{h}{1+h} \right) \quad (4.113)$$

де [3]:

$$h = \frac{bp}{ZRT} \quad (4.114)$$

Рівняння (4.60) та (4.67) в поєднанні з рівнянням (4.113) дає [3]:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(1-h)Z - \left( \frac{a}{bRT^{1,5}} \right) \ln(1+h) \quad (4.115)$$

та

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \left( \frac{3a}{2bRT^{1,5}} \right) \ln(1+h) \quad (4.116)$$

Одного разу визначивши  $a$  та  $b$  за рівняннями від (4.108) до (4.111), тоді для даних  $T$  та  $P$  значення  $Z$ ,  $G^R / RT$  та  $H^R / RT$  знайдені за рівняннями (4.112), (4.115) та (4.116) та  $S^R / R$  за рівнянням (4.38).

Процедура вимагає початкового розв'язку (4.112) та (4.114) для  $Z$  та  $h$  [3].

Оригінальне рівняння Рідліха-Квонга рідко коли є задовільним для розрахунку рівноваги пара/рідина, тому були розвинені рівняння спеціально для цих цілей. Найбільш популярними є рівняння Соава/Рідліха/Квонга, модифікація рівняння Рідліха/Квонга та рівняння Пенга/Робінсона. Обидва рівняння розроблені спеціально для досягнення обґрунтованого тиску пари для чистих рідин. Однак, немає гарантій, що молярні об'єми розраховані за цими рівняннями більш точні за значення, отримані за оригінальними рівняннями Рідліха/Квонга. Також були розвинені і інші рівняння, які описані в спеціальній літературі [6-11].

#### 4.5 Вирази для надлишкової енергії Гіббса

В принципі, процедура рівняння стану може бути корисною для розрахунків рідкої фази, так само як для властивостей газової фази, і багато чого було досягнуто в розвитку  $PVT$  рівнянь стану, що підходять для обох фаз. Однак, широко вживаною альтернативою для рідкої фази є застосування надлишкових властивостей [3].

Надлишковою властивістю першочергової важливості для інженерних розрахунків є надлишкова енергія Гіббса  $G^E$ , оскільки її канонічними змінними є  $T$ ,  $p$  та склад, змінні зазвичай задані або знайдені в проектному розрахунку. Знаючи  $G^E$  як функцію  $T$ ,  $p$  та складу, в принципі можна розрахувати з нього всі інші надлишкові властивості (див. наприклад, рівняння з [2.173] по [2.175]). Як відмічено в [3], надлишковий об'єм для рідких сумішей зазвичай малий; залежність  $G^E$  від тиску може бути безпечно проігнорована. Отже, інженерні зусилля при описі  $G^E$  зосереджуються на представленні її залежності від складу та температури [3].

Для бінарної системи, при постійній  $T$ ,  $G^E$  є функцією лише від  $x_1$ , та величина найбільш звичайно представляється вираженням  $G^E / x_1 x_2 RT$ . Найпростішою процедурою є вираження цієї величини як степеневого ряду по  $x_1$  [3]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \dots \quad (\text{constant } T) \quad (4.117)$$

Еквівалентний степеневий ряд з деякими перевагами відомий як вираз Рідліха/Кейзера [3]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (4.118)$$

На практиці, різні усічення цього ряду є прийнятними. Для кожного окремого вираження, що представляє  $G^E / x_1 x_2 RT$ , питомі вирази для  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$  отримуються із застосуванням рівняння (2.175). Коли всі параметри є нулями, та розчин є ідеальним. Якщо  $C = D = \dots = 0$ , тоді [3]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B \quad (4.119)$$

де  $B$  – константа при даній температурі. Відповідні рівняння для  $\ln \gamma_1$  та  $\ln \gamma_2$  будуть [3]:

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \quad (4.120)$$

$$\ln \gamma_2 = Bx_1^2 \quad (4.121)$$

Симетрична природа цих залежностей доведена. Значення для нескінченного розбавлення коефіцієнтів активності становить  $\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = B$  [3].

Якщо  $\ln D = \dots = 0$ , тоді [3]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) = B + C(2x_1 - 1) \quad (4.122)$$

Та в цьому випадку  $G^E / x_1 x_2 RT$  – лінійна функція від  $x_1$ . Заміна  $B + C = 2A_{21}$  та  $B - C = A_{12}$  перетворює цей вираз на рівняння Маргулеса [3]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \quad (4.123)$$

Застосування рівняння (2.175) веде до [3]:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (4.124)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_1] \quad (4.125)$$

Альтернативне рівняння отримується, коли обернена величина  $G^E / x_2 x_2 RT$  виражена як лінійна функція від  $x_1$  [3]:

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = B' + C'(x_1 - x_2) = B' + C'(2x_1 - 1) \quad (4.126)$$

Це також може бути записано [3]:

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = B'(x_1 + x_2) + C'(x_1 - x_2) = (B' + C')x_1 + (B' - C')x_2 \quad (4.127)$$

Заміна  $B' + C' = 1 / A'_{12}$  дає [3]:

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = \frac{x_1}{A'_{21}} + \frac{x_2}{A'_{12}} = \frac{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2}{A'_{12} A'_{21}} \quad (4.128)$$

або

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \quad (4.129)$$

Коефіцієнт активності за цим рівнянням визначається за [3]:

$$\ln \gamma_1 = A'_{12} \left( 1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right)^{-2} \quad (4.130)$$

$$\ln \gamma_2 = A'_{21} \left( 1 + \frac{A'_{21} x_1}{A'_{12} x_2} \right)^{-2} \quad (4.131)$$

Ці рівняння відоме як рівняння ван Лаара. Коли  $x_1 = 0$ ,  $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$  коли  $x_2 = 0$ ,  $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$  [3].

Вираз Рідліха/Кістера, рівняння Маргелуса та рівняння ван Лаара – є окремими випадками дуже загальної процедури, що ґрунтується на раціональних функціях, тобто, на рівняннях для  $G^E$  представлених відношеннями поліномів. Хоча, забезпечуючи суттєву гнучкість у встановленні рівноваги в системі пара-рідина для бінарних систем, вони не мають теоретичного фундаменту, а також раціонального базису для їх розширення до багатокомпонентних систем. Також вони не містять виразів для залежності від температури для параметрів [3].

Сучасні теоретичні розробки в молекулярній термодинаміці поведінки рідина-тверде тіло часто ґрунтуються на концепції локального складу, що припускає врахування для порядку близької дії та недовільної молекулярної орієнтації, що виникає з різниці в молекулярному розмірі та міжмолекулярних силах. Введені з публікацією моделі поведінки  $G^E$  відомі як рівняння Вілсона, вони ініціювали розвиток альтернативних моделей локального складу, таких як NRTL (Non-Random-Two-Liquid) або рівняння Ренона та Праусніца та UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) рівняння Абрамса та Праусніца. Подальшим значним розвитком, що ґрунтувався на методі UNIQUAC, є метод UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients). Запропонований Фреденслундом, Джонсом та Прауїтшецом та отримав детальну проробку Фреденслундом, Гмелінгом та Расмусеном, воно забезпечує розрахунок коефіцієнта активності з внесків різних груп, що складають молекули розчину [3].

Рівняння Вілсона, як рівняння Маргулеса та рівняння ван Лаара, містить лише два параметри для бінарної системи ( $A_{12}$  та  $A_{21}$ ), та записані [3]:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21}) \quad (4.132)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) \quad (4.133)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 A_{21}) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) \quad (4.134)$$

Звідки [3]

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \quad (4.135)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{11} \quad (4.136)$$

Як  $\Lambda_1$ , так і  $\Lambda_2$  повинні бути додатними числами [3].

Рівняння NRTL містить три параметри для бінарної системи та записується [3]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad (4.137)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4.138)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_2 + x_1 G_{21})^2} \right] \quad (4.139)$$

тут [3]

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad (4.140)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (4.141)$$

та [3]

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad (4.142)$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad (4.143)$$

де  $\alpha$ ,  $b_{12}$  та  $b_{21}$  – параметри, специфічні для кожної пари частинок, та незалежні від складу та температури. Значення для нескінченного розбавлення коефіцієнтів активності описуються рівняннями [3]:

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad (4.144)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (4.145)$$

Моделі локального складу мають обмежену гнучкість в апроксимації даних, але вони адекватні для більшості інженерних потреб. Більш того, вони опосередковано придатні для узагальнення до багатокомпонентних систем без введення будь-яких параметрів після тих, що необхідні для описання складових бінарної системи. Наприклад, рівняння Вілсона для багатокомпонентної системи записується [3]:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \sum_i x_i A_{ij} \quad (4.146)$$

та

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j A_{kj}} \quad (4.147)$$

де  $\Lambda_{ij} = 1$  для  $i = j$ , і таке інше. Всі індекси в цих рівняннях відносяться до тих же самих компонентів, та всі суми виконуються по всім компонентам. Для кожної пари  $ij$  є два параметри, оскільки  $A_{ij} = A_{ji}$ . Наприклад, в потрійній системі три можливі пари  $ij$  поєднані параметрами  $\Lambda_{12}$ ,  $\Lambda_{21}$ ,  $\Lambda_{13}$ ,  $\Lambda_{31}$  та  $\Lambda_{23}$  [3].

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT} \quad (i \neq j) \quad (4.148)$$

де  $V_i$  та  $V_j$  – молярні об'єми при температурі  $T$ , чистих рідин  $i$  та  $j$  та  $a_{ij}$  – константа, незалежна від складу та температури. Таким чином, рівняння Вілсона, як і інші модель локального складу, було побудовано на приблизній залежності від температури для параметрів. Більш того, всі параметри знайдені з даних для бінарних (на відміну від багатокомпонентних) систем. Це робить визначення параметрів для моделей локального складу задачею керованих пропорцій.

Рівняння UNIQUAC розглядає  $g \equiv G^E/RT$  як таке, що складається з двох адитивних частин, комбінаторного доданка  $g^C$ , який враховує різницю в розмірі та формі молекул і залишковий доданок  $g^R$  (не є залишковою властивістю), що враховує молекулярну взаємодію [3]:

$$g = g^C + g^R \quad (4.149)$$

Функція  $g^C$  містить лише параметри чистих речовин, тоді як функція  $g^R$  включає два бінарні параметри, для кожної пари молекул. Для мультикомпонентної системи [3]:

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta}{\Phi_i} \quad (4.150)$$

$$g^R = - \sum_{i \neq j} q_i x_i \ln \left( \sum_i \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (4.151)$$

де

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4.152)$$

та

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (4.153)$$

Індекс  $i$  ідентифікує компонент, та  $j$  – макетний індекс; всі суми зроблені по всіх компонентах. Відмітимо, що  $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$ , однак коли  $i = j$ , тоді  $\tau_{ji} = \tau_{ij} = 1$ . В цих рівняннях  $r_i$  (відносний молекулярний об'єм) та  $q_i$  (відносна площа поверхні молекули) є параметрами чистої частинки. Вплив температури на  $g$  починається від параметрів взаємодії в рівнянні (4.151), які залежать від температури [3]:

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad (4.154)$$

Параметри для рівняння UNIQUAC, таким чином є значеннями  $(u_{ji} - u_{ii})$ .

Вирази для  $\ln \gamma_i$  знайдені застосуванням рівняння (2.175) для рівняння UNIQUAC для  $g$  (рівняння з (4.149) до (4.151)). Результат дається такими рівняннями [3]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.155)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (4.156)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (4.157)$$

де на додачу до рівняння (4.153) та (4.154) [3]:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.158)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4.159)$$

$$s_i = \sum_j \theta_j \tau_{ij} \quad (4.160)$$



Знову, індекс  $i$  ідентифікує компоненти,  $j$  та  $l$  є макетними індексами. Значення для параметрів  $r_i$ ,  $q_i$  та  $(u_{ji} - u_{ij})$  представлені Гмелінгом, Онкеном та Арлтом [3].

Параметри Вілсона  $\Lambda_{ij}$ , NRTL параметри  $G_{ij}$  та UNIQUAC параметри  $\tau_{ji}$ , всі вони мають внутрішню залежність від температури Больцманіського типу з походження виразу для  $G^E$ , але лише приблизно. Розрахунок властивостей чутливий до цих залежностей (наприклад, теплота змішування та розчинність рідина/рідина) є в загальному випадку лише якісно правильною [3].

### Контрольні запитання

1. Пояснити особливості формулювання залишкових властивостей
2. Пояснити особливості аналізу властивостей при фазовому переході рідина/пара
3. Проаналізувати властивості рідкої фази
4. Проаналізувати вираження властивості з  $PVT$  кореляцій
5. Пояснити кореляцію відповідного стану Пітцера
6. Пояснити альтернативне формулювання властивостей
7. Проаналізувати віриальні рівняння стану
8. Проаналізувати кубічне рівняння стану
9. Пояснити особливості виразів для надлишкової енергії Гіббса

## 5. РІВНОВАГА

### 5.1 Фазова рівновага

Аналіз фазової рівноваги забезпечує першочергову мотивацію для розвитку основи термодинаміки розчинів та створення моделей властивостей сумішей, для використання в цій основі. В практичному сенсі, вибіркоче виділення хімічних компонентів в окремій фазі забезпечує підґрунтя майже всіх промислових процесів розділення та очищення матеріалів, від дистиляції нафти або алкогольних напоїв до кристалізації фармацевтичних речовин та вилучення діоксиду вуглецю з викидів теплових електростанцій. В результаті, аналіз задач фазової рівноваги є ключовою компетенцією, яку очікують від хімічного інженера [2].

#### 5.1.1 Природа рівноваги

**Рівновага** – це умови, за яких не відбувається жодних змін у макроскопічних властивостях з часом. При рівновазі, всі потенціали, що можуть викликати зміни точно збалансовані так, що не існує жодних рушійних сил для змін в системі. Ізольована система, що містить рідку та парову фази в близькому контакті в кінці кінців досягне кінцевого стану, при якому не існує жодної тенденції для змін в середині системи. Температура, тиск та склад фаз досягають фінальних значень, які після цього залишаються постійними. В такому випадку, система знаходиться в рівновазі. Тим не менше, на мікроскопічному рівні, умови не залишаються статичними. Молекули, що містяться в фазах, у даний момент, не є тими ж самими молекулами, що пізніше займають туж саму фазу. Молекули постійно переходять з однієї фази в іншу. Однак, середня швидкість переходу молекул однакова в обох напрямках, і жодного сумарного перенесення речовини між фазами не відбувається. В інженерній практиці, припущення рівноваги підтверджується тоді, коли воно веде до результатів з задовільною точністю. Наприклад, в рибойлерах для ректифікаційних колон зазвичай припускається рівновага між парою і рідиною. Для скінченного ступеня випаровування

це – наближення, яке не вносить значної похибки в інженерні розрахунки [2].

### 5.1.2 Правило фаз. Теорема Дюема

Правило фаз для систем без реакцій, отримується із застосуванням алгебраїчних правил. Отже, кількість змінних, що мають бути незалежно зафіксовані в системі при рівновазі, є різницею між загальною кількістю змінних, що характеризують інтенсивний стан системи при кількості незалежних рівнянь, які можуть бути записані відносно цих змінних [2].

Інтенсивний стан  $PVT$ -системи, що містить  $N$  хімічних компонентів та  $\pi$  фаз в рівновазі характеризується її температурою  $T$ , тиском  $p$  та  $(N-1)$  мольними частками для кожної фази. Кількість цих змінних в правилі фаз становить  $2+(N-1)\cdot\pi$ . Масові кількості фаз не є змінними в правилі фаз, оскільки вони не мають впливу на інтенсивний стан системи [2].

Як стане зрозуміло, незалежне рівняння фазової рівноваги може бути записане відносно кожного з  $N$  компонентів для кожної пари наявних фаз. Отже, кількість незалежних рівнянь фазової рівноваги становить  $(\pi-1)\cdot N$ . Різниця між кількістю змінних в правилі фазової рівноваги та кількості незалежних рівнянь, пов'язаних з ними, є кількістю змінних, які можуть бути незалежно зафіксовані. Вони отримали назву ступені свободи системи  $F$ , їх кількість [2]:

$$F = 2 + (N - 1)\pi - (\pi - 1)N \quad (5.1)$$

Після скорочень, цей вираз стає правилом фаз [2]:

$$F = 2 - \pi + N \quad (5.2)$$

Теорема Дюема є іншим правилом, аналогічним до правила фаз, яке застосовується до екстенсивного стану закритих систем при рівновазі. Коли обидва – інтенсивний і екстенсивний стани системи сталі, то стан системи називають повністю визначеним та він характеризується не лише  $2+(N-1)\cdot\pi$  інтенсивними змінними правила фаз, а й масами (або кількостями молей) фаз. Отже, загальна кількість змінних становить [2]:

$$2 + (N - 1)\pi + \pi = 2 + N\cdot\pi \quad (5.3)$$

Для закритої системи, сформованої з визначених кількостей хімічних компонентів, рівняння матеріального балансу можуть бути записані для кожної з  $N$  частинок, забезпечуючи ще  $N$  рівнянь. Це, на додачу до  $(\pi-1) \cdot N$  рівнянь фазової рівноваги, представляє кількість незалежних рівнянь, яка дорівнює [2]:

$$(\pi - 1)N + N = \pi \cdot N \quad (5.4)$$

Різниця між кількістю змінних та кількістю рівнянь таким чином становить [2]:

$$2 + N \cdot \pi - \pi \cdot N = 2 \quad (5.5)$$

На основі цього результату, теорема Дюема сформулюється таким чином [2]:

***Для будь-якої закритої системи, що утворена з відомих кількостей визначених хімічних компонентів, стан рівноваги повністю визначається, коли будь-які дві незалежні змінні фіксовані.***

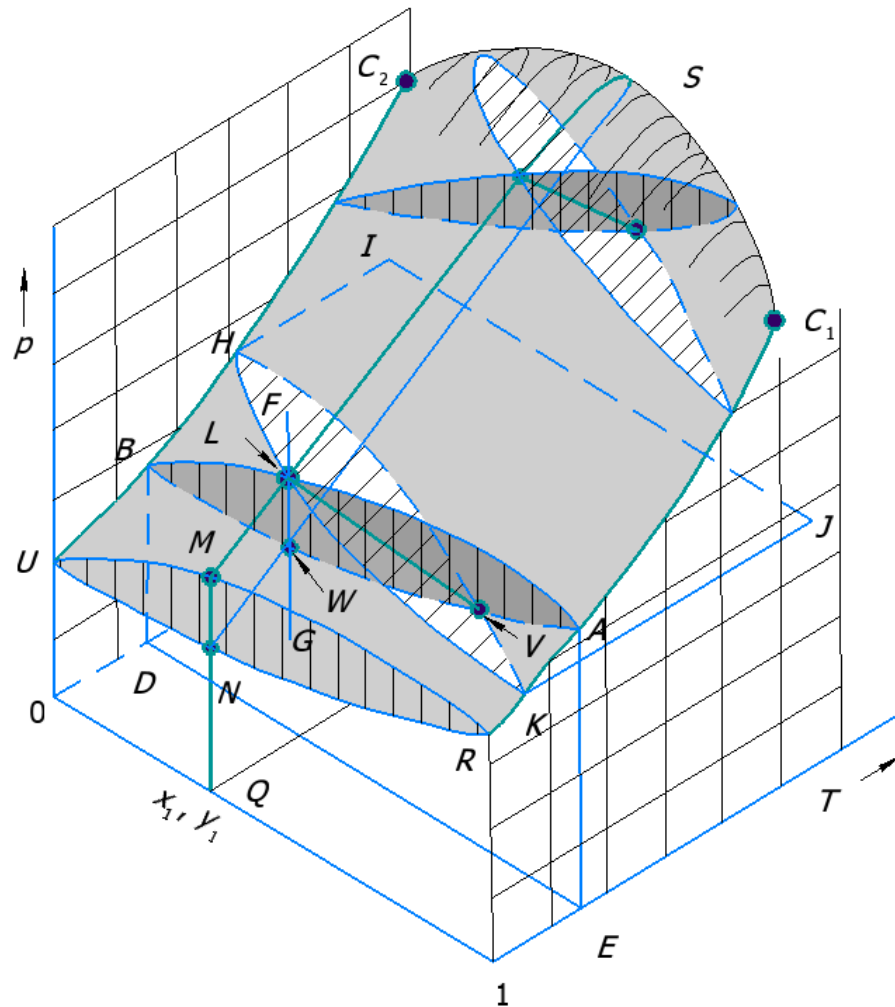
Дві незалежні змінні, в загальному випадку, можуть бути як інтенсивними так і екстенсивними. Однак, кількість незалежних інтенсивних змінних визначається правилом фаз. Отже, коли  $F = 1$ , щонайменше одна змінна повинна бути екстенсивною, а коли  $F = 0$  – обидві мають бути екстенсивними [2].

### 5.1.3 Рівновага пара/рідина: якісна оцінка

Рівновага пара рідина (РПР. Англійською – vapor/liquid equilibrium (VLE)) є станом співіснування парової та рідкої фаз. В цьому якісному описі, буде обмежено розглядом двох хімічних компонентів, оскільки системи більшої складності не можуть бути адекватно представлені графічно [2].

Для систем, що містять два хімічні компоненти ( $N = 2$ ), правило стає  $F = 4 - \pi$ . Оскільки має бути щонайменше одна фаза ( $\pi=1$ ), максимальна кількість змінних в правилі фаз, які повинні бути визначені для фіксування інтенсивного стану системи має бути три: температура, тиск та мольна (чи масова) частка одного з компонентів. Всі стани рівноваги системи, можуть бути, таким чином, представлені в тривимірному просторі  $p$ - $T$ -склад. В середині цього простору, стани пар

фаз, що співіснують у рівновазі ( $F = 4 - 2 = 2$ ) визначають поверхні. Схематична безрозмірна діаграма, що ілюструє ці поверхні для РПР показана на рисунку 5.1 [2].



**Рисунок 5.1 –  $p$ - $T$ - $x$ - $y$ -діаграма для рівноваги пара/рідина**

Цей рисунок схематично показує поверхні  $p$ - $T$ -склад, що містить рівноважний стан насиченої пари та насиченої рідини для компонентів 1 та 2, а також бінарної системи. Тут, компонент 1 легший або більш леткий. Нижчі поверхні містять стани насиченої пари, це  $p$ - $T$ - $y_1$  поверхні. Верхні поверхні містять стани насиченої рідини, це  $p$ - $T$ - $x_1$  поверхні. Ці поверхні перетинаються вздовж ліній  $RKAC_1$  та  $UBHC_2$ , які представляють криві залежності тиску пари від температури для чистих компонентів 1 та 2. Більш того, нижня і верхня поверхні формують неперервну округлену поверхню поперек верхньої діаграми між  $C_1$  та  $C_2$ , критичні точки чистих компонентів 1 та 2; критичні точки різних сумішей

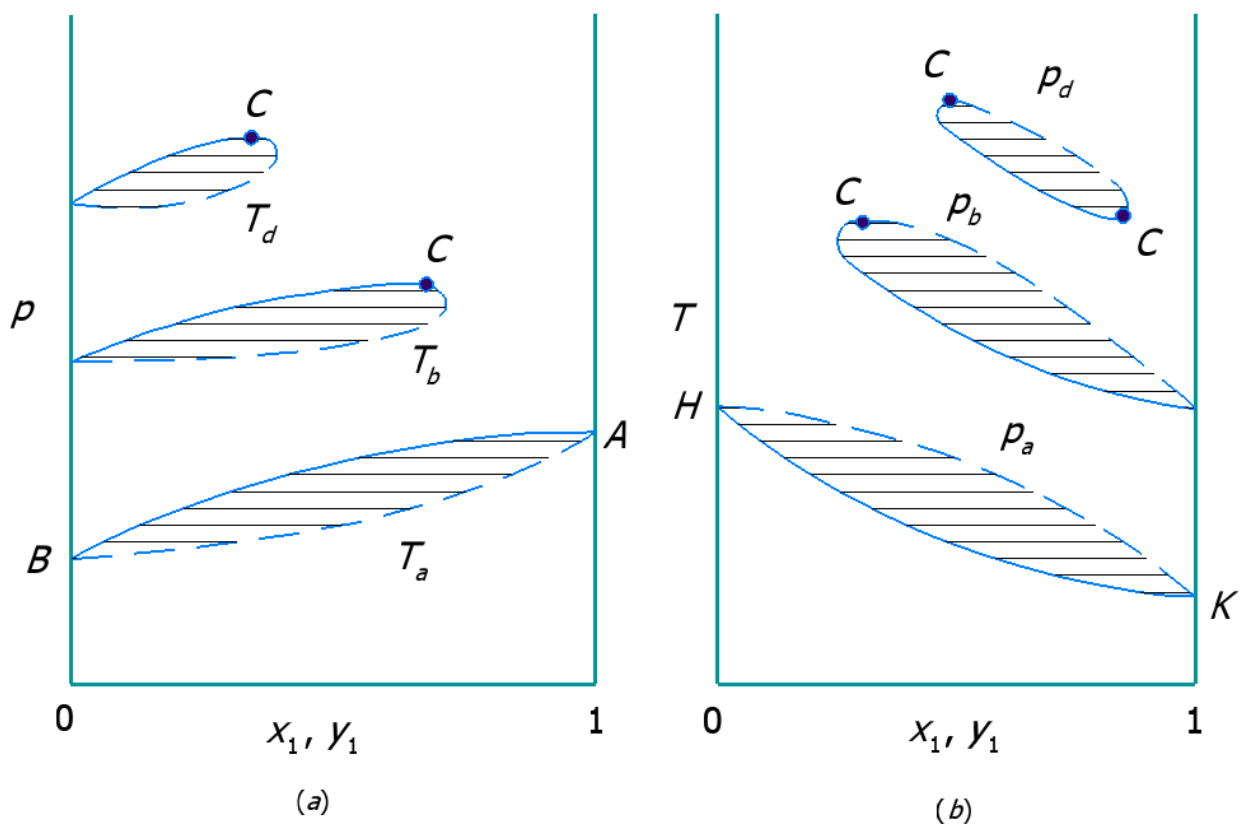
двох компонентів лежать вздовж лінії заокруглених країв поверхні між  $C_1$  та  $C_2$ . Ці критичні стани визначаються точками, в яких парова та рідка фаза в рівновазі стають однаковими. Оскільки геометричні особливості відрізняються відкритим кінцем (при малих температурах та тисках) та трьома закритими краями, що сформовані критичними станами та кривими тиску пари чистих компонентів, пару поверхонь часто називають «фазовим конвертом». В середині фазового конверту не існує жодної стабільної фази в точках. Коли тиск, температура та загальний склад відповідає точкам в середині конверту, відбувається розділення на парову та рідку фази. Вони мають склади, які опускаються на нижню і верхню поверхню відповідно при температурі та тиску системи [2].

Область переохолодженої рідини лежить вище верхньої поверхні на рисунку 5.1, область перегрітої пари лежить нижче нижньої поверхні. Внутрішній простір двох поверхонь є область співіснування, як рідкої, так і парової фази. Якщо розпочати з рідини, за умов, представлених точкою  $F$  та зменшити тиск при постійній температурі та складі вздовж вертикальної лінії  $PG$ , перша бульбашка пари з'явиться в точці  $L$ , яка лежить на верхній поверхні. Отже,  $L$  називається точкою бульбашки, та верхня поверхня називається поверхнею точок бульбашки. Стан бульбашки пари в рівновазі з рідиною при  $L$  представлений точкою на нижній поверхні при температурі та тиску  $L$ . Ця точка позначається  $V$ . Лінія  $LV$  є прикладом лінії зв'язку, яка поєднує точки, що представляють фази в рівновазі [2].

Якщо тиск надалі зменшуватиметься вздовж лінії  $FG$ , більше рідини випаровуватиметься, доки в  $W$  процес не закінчиться. Отже,  $W$  лежить на нижній поверхні та представляє стан насиченої пари, що має склад суміші. Оскільки  $W$  є точкою, в якій остання крапля рідини (роси) зникає, вона називається точкою роси, та нижня поверхня називається поверхнею точок роси. Продовження зменшення тиску продукує розширення пари в області перегрітої пари [2].

Через складність тривимірних діаграм, як рисунок 5.1, детальні характеристики бінарної рівноваги пара/рідина зазвичай зображуються двовимірними графіками, які відображають різні площини, що розсікають тривимірну діаграму. Три головні площини, кожна

перпендикулярна до однієї з координатних осей показані на рисунку 5.1. Отже, вертикальна площина перпендикулярна до осі температур окреслена як  $AEDBLA$ . Лінії на цій площині формують діаграму  $P-x_1-y_1$  при постійному тиску. Якщо лінії з декількох таких площин спроецювати на одну паралельну площину, отримується діаграма, подібна до показаної на рисунку 5.2 *a*. Вона показує графіки  $p-x_1-y_1$  для трьох різних температур. Одна з них, а саме для  $T_a$ , представляє переріз на рисунку 5.1, позначений  $AEDBLA$ . Горизонтальні лінії є лініями зв'язку, які з'єднують склади фаз в рівновазі. Температури  $T_b$  та  $T_d$  лежать між двома критичними температурами чистих компонентів, які ідентифікуються точками  $C_1$  та  $C_2$  на рисунку 5.1. Криві для цих двох температур, таким чином, не протягуються через всю діаграму. Критична точка суміші позначена літерою  $C$ . Вона є дотичною точкою в якій горизонтальна лінія дотикається до кривої. Це через те, що всі лінії зв'язку, що поєднують фази в рівновазі, є горизонтальними та лінія зв'язку ідентичних фаз (за визначенням критичної точки) має, таким чином, бути останньою лінією, що розсікає діаграму [2].



**Рисунок 5.2 –  $p$ - $x$ - $y$  – діаграма для трьох температур (а) та  $T$ - $x$ - $y$  – діаграма (б) для трьох тисків [2]**

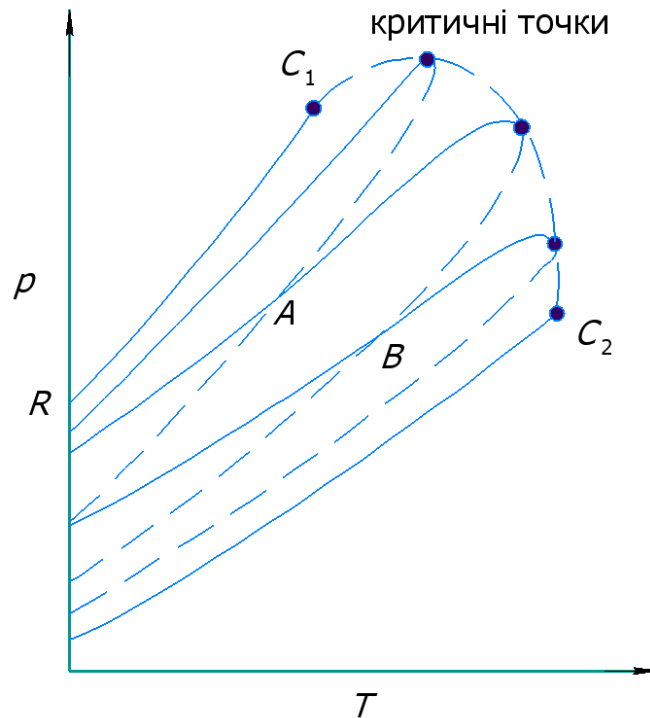
Горизонтальна площина, що проходить крізь рисунок 5.1, перпендикулярно до осі  $p$  позначена як  $KJHLK$ . Якщо дивитися зверху, то лінії на цій площині представляють  $T$ - $x_1$ - $y_1$  діаграму. Коли лінії для декількох тисків проєціюються на паралельні площини, результуюча діаграма показана на рисунку 5.2 *b*. Цей рисунок аналогічний рисунку 5.2 *a*, за виключенням того, що він представляє фазову поведінку для трьох постійних тисків  $p_a$ ,  $p_b$ , та  $p_d$ . Рисунок для  $p_a$  представляє переріз рисунка 5.1, позначений  $KJHLK$ . Тиск  $p_b$  лежить між критичними точками двох чистих компонентів в точках  $C_1$  та  $C_2$ . Тиск  $p_d$  знаходиться вище критичних тисків обох чистих компонентів. Таким чином, діаграма  $T$ - $x_1$ - $y_1$  виявляється у формі островів. Аналогічна поведінка діаграми  $p$ - $x_1$ - $y_1$  є нехарактерною. Відмітимо, що на діаграмі  $p$ - $x_1$ - $y_1$ , верхні криві представляють насичену рідину, а нижні – насичену пару, але для діаграми  $T$ - $x_1$ - $y_1$  верхні криві представляють насичену пару, а нижні – насичену рідину. Для уникнення плутанини, слід пам'ятати, що пара утворюється при високих температурах та низьких тисках [2].

Інший можливий графік включає залежність молярної частки пари  $y_1$  від молярної частки рідини  $x_1$  для постійного тиску (рисунок 5.2 *b*) чи температури (рисунок 5.2 *a*). Такі графіки зменшують розмірність представлення подальшим представленням співіснування фаз одиначною кривою, з відсутністю інформації про тиск та температуру, замість пар кривих, що обмежують двовимірну область. Отже, вони надають менше інформації ніж діаграми  $T$ - $x_1$ - $y_1$  та  $p$ - $x_1$ - $y_1$ , але більш звичні для швидкого зв'язку між фазовими складами при постійних температурі та тиску [2].

Третя площина позначена на рисунку 5.1, вертикальна і перпендикулярна до осі складу, проходить через точки  $SLMN$  та  $Q$ . Коли проєціюється на паралельну площину, лінії з різних площин формують діаграми, як показано на рисунку 5.3. Це діаграма  $pT$ ; лінії  $UC_2$  та  $RC_1$  – криві тиску пари для чистих компонентів, які позначені тими ж літерами, як і на рисунку 5.1. Кожна внутрішня петля представляє  $pT$  поведінку насиченої рідини та насиченої пари для системи з постійним повним складом. Різні петлі виникають для різних складів. Зрозуміло, що відношення  $pT$  для насиченої рідини відрізняється від насиченої пари того ж складу. Це контрастує з поведінкою чистих компонентів, для яких



точки бульбашок та роси співпадають. В точках  $A$  та  $B$  на рисунку 5.3 лінії насиченої рідини та насиченої пари перетинаються. В таких точках насичена рідина одного складу та насичена пара іншого складу мають однакові тиски та температури, і таким чином дві фази знаходяться в рівновазі. Лінії зв'язку, що співпадають в точках  $A$  та  $B$ , перпендикулярні до площини  $pT$ , як показано лінією зв'язку  $LV$  на рисунку 5.1 [2].



**Рисунок 5.3 –  $pT$ -діаграма для різних складів [2]**

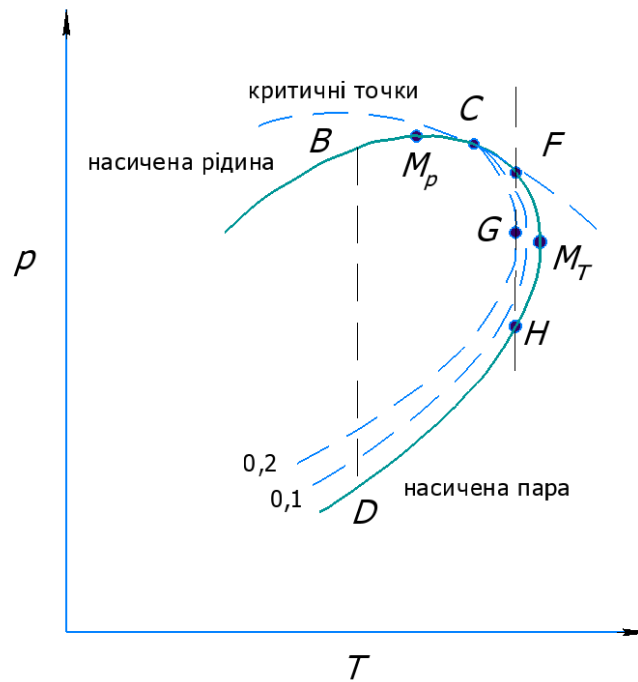
### 5.1.3.1 Критичні точки бінарних сумішей та ретроградна конденсація

Критичні точки бінарних сумішей виявляються, коли заокруглений кінець петлі на рисунку 5.3 дотичний до оболонкової кривої. Інакше кажучи, оболонкова крива є геометричним місцем критичних точок. Можна перевірити це розглядаючи дві сусідні петлі та те, що нічого не станеться в точці перетину, коли їхнє розділення наблизатиметься до нуля. Рисунок 5.3 показує, що розташування критичних точок на заокруглених кінцях петель варіюється зі складом. Для чистих компонентів, критична точка є найвищою температурою при найвищому тиску, при яких парова та рідка фази можуть співіснувати, але для сумішей це в загальному випадку не так. Отже, в багатьох умовах процес конденсації може відбуватися в результаті зменшення тиску [2].

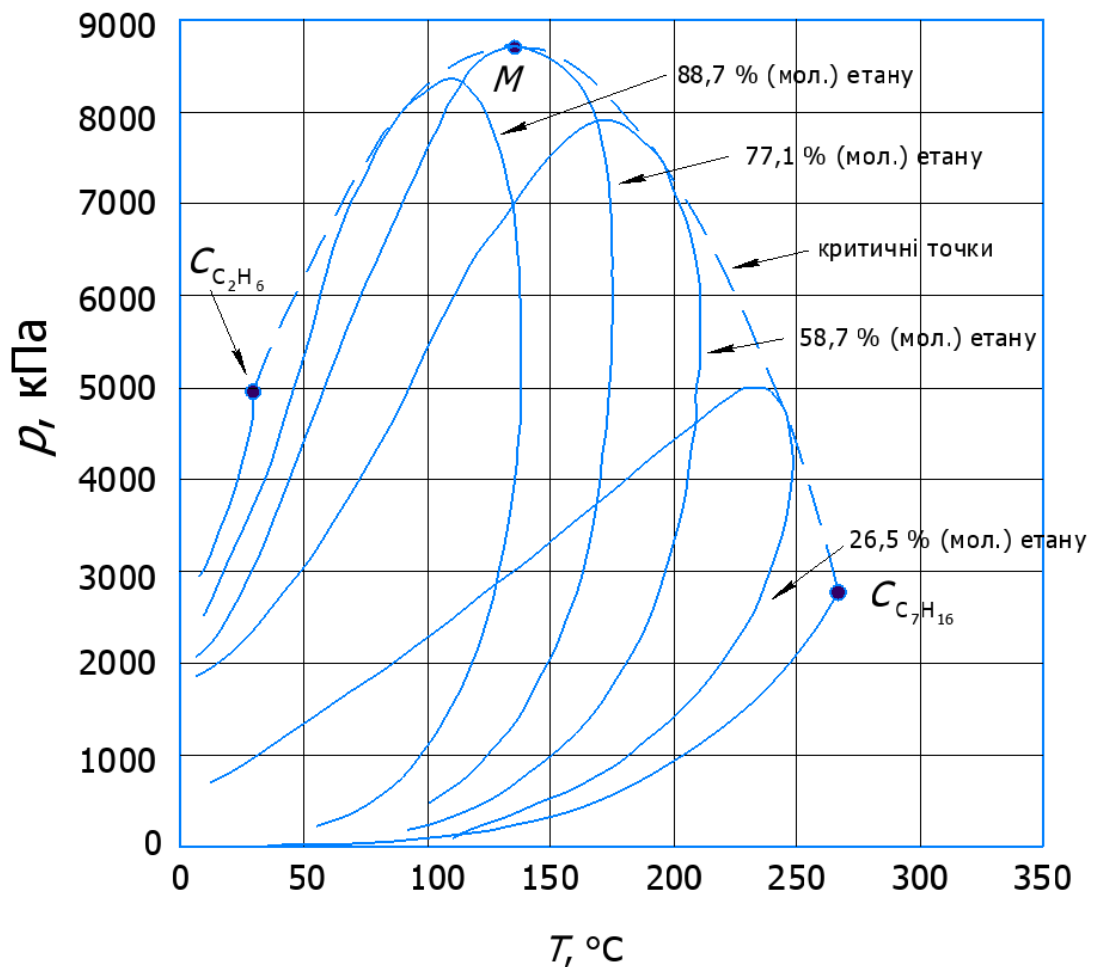
Розглянемо розширений заокруглений кінець одиничної  $pT$  петлі, показаної на рисунку 5.4. Критична точка позначена як  $C$ , точки максимального тиску та максимальної температури позначені як  $M_p$  та  $M_T$  відповідно. Внутрішні штрихові криві показують частку загальної системи, яка є рідиною в двофазній суміші пари та рідини. Зліва від критичної точки  $C$  зменшення тиску вздовж лінії, такої як  $BD$ , супроводжується випаровуванням рідини від точки бульбашки до точки роси, як і можна очікувати. Однак, якщо початкові умови відповідають точці  $F$ , стану насиченої пари, зрідження відбувається зі зменшенням тиску і досягає максимуму в точці  $G$ , після чого випаровування відбувається до досягнення точки роси в точці  $H$ . Це явище називають ретроградною конденсацією. Воно може бути важливим в роботі глибоких свердловин природного газу, коли тиск та температура в підземних формаціях може відповідати умовам точки  $F$ . Якщо тиск на вході в свердловину відповідає умовам точки  $G$ , потік продукту зі свердловини є рівноважною сумішшю пари та рідини. Оскільки менш леткі компоненти концентруються в рідкій фазі, досягається значне розділення. В середині самих підземних формацій, тиск прямує до падіння, коли надходження газу вичерпуються. Якщо цього не уникнути, це веде до формування рідкої фази та відповідного зменшення в продуктивності родовища. Відновлення тиску, таким чином, є звичною практикою. Тобто, збіднений газ (газ, з якого менш леткі компоненти були вилучені) повертають до підземних резервуарів для підтримки підйомного тиску [2].

$pT$ -діаграма для системи етан/н-гептан показана на рисунку 5.5 та  $y_1-x_1$  діаграма для декількох тисків тієї ж самої системи показані на рисунку 5.6. Традиційно, такі графіки будуються так, що  $y_1$  та  $x_1$  позначають мольні частки більш леткого компонента в суміші. Максимальна та мінімальна концентрації більш летких частинок, які можна досягнути дистиляцією при даному тиску позначаються точками перетину прийнятної  $y_1-x_1$  кривої з діагоналлю, для яких ці точки пари та рідини мають однакові склади. Вони є по факту критичними точками, за виключенням  $y_1 = x_1 = 0$  або  $y_2 = x_2 = 0$ . Точка  $A$  на рисунку 5.6 представляє склад парової та рідкої фази при максимальному тиску, при якому фази можуть співіснувати в системі етан/н-гептан. Склад

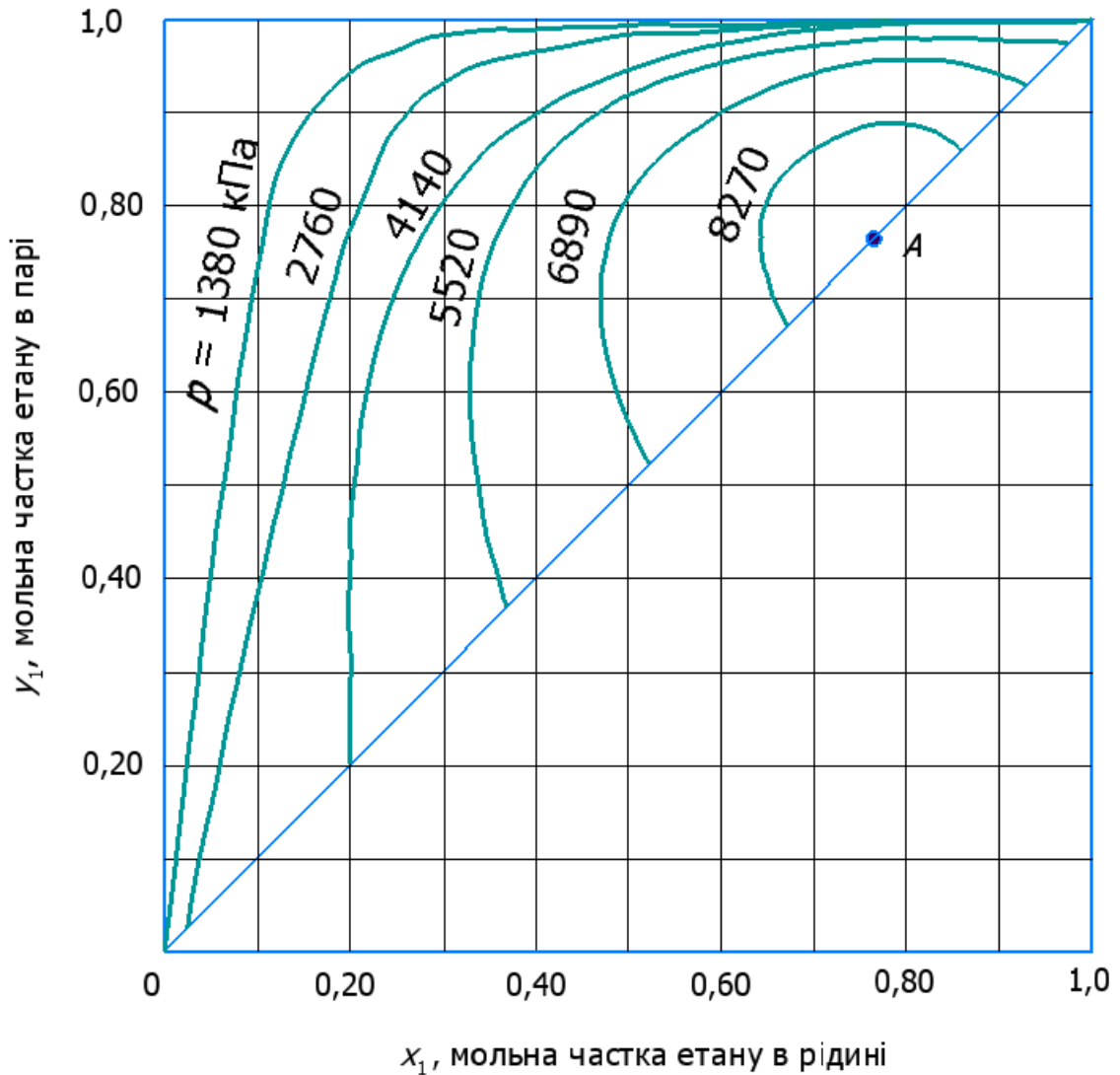
приблизно 77% (моль) етану та тиск близько 87,1 бар. Відповідна точка на рисунку 5.5 позначена  $M$  [2].



**Рисунок 5.4 – Частина  $p$ - $T$ -діаграми в критичній області [2]**



**Рисунок 5.5 – Діаграма етан/н-гептан [2]**



**Рисунок 5.6 –  $x$ - $y$  – діаграма етан/н-гептан [2]**

Діаграма  $pT$  на рисунку 5.5 є типовою для сумішей неполярних речовин, таких як вуглеводні. Діаграма  $pT$  для дуже різних типів систем, таких як метанол/бензол показана на рисунку 5.7. Природа кривих на цьому рисунку показує, наскільки може бути важко передбачити поведінку частинок настільки різних як метанол та бензол, особливо за умов біля критичної точки суміші [2].

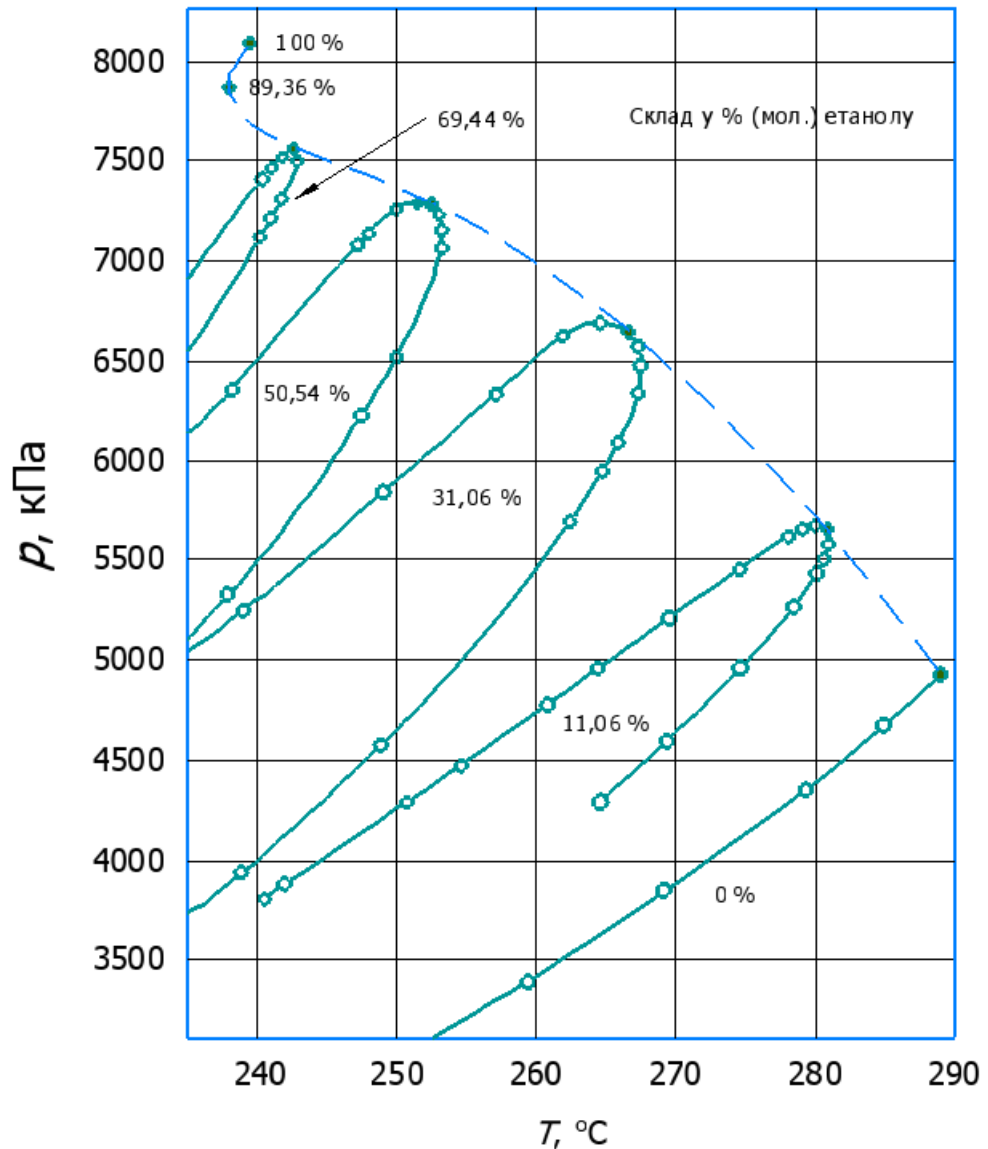
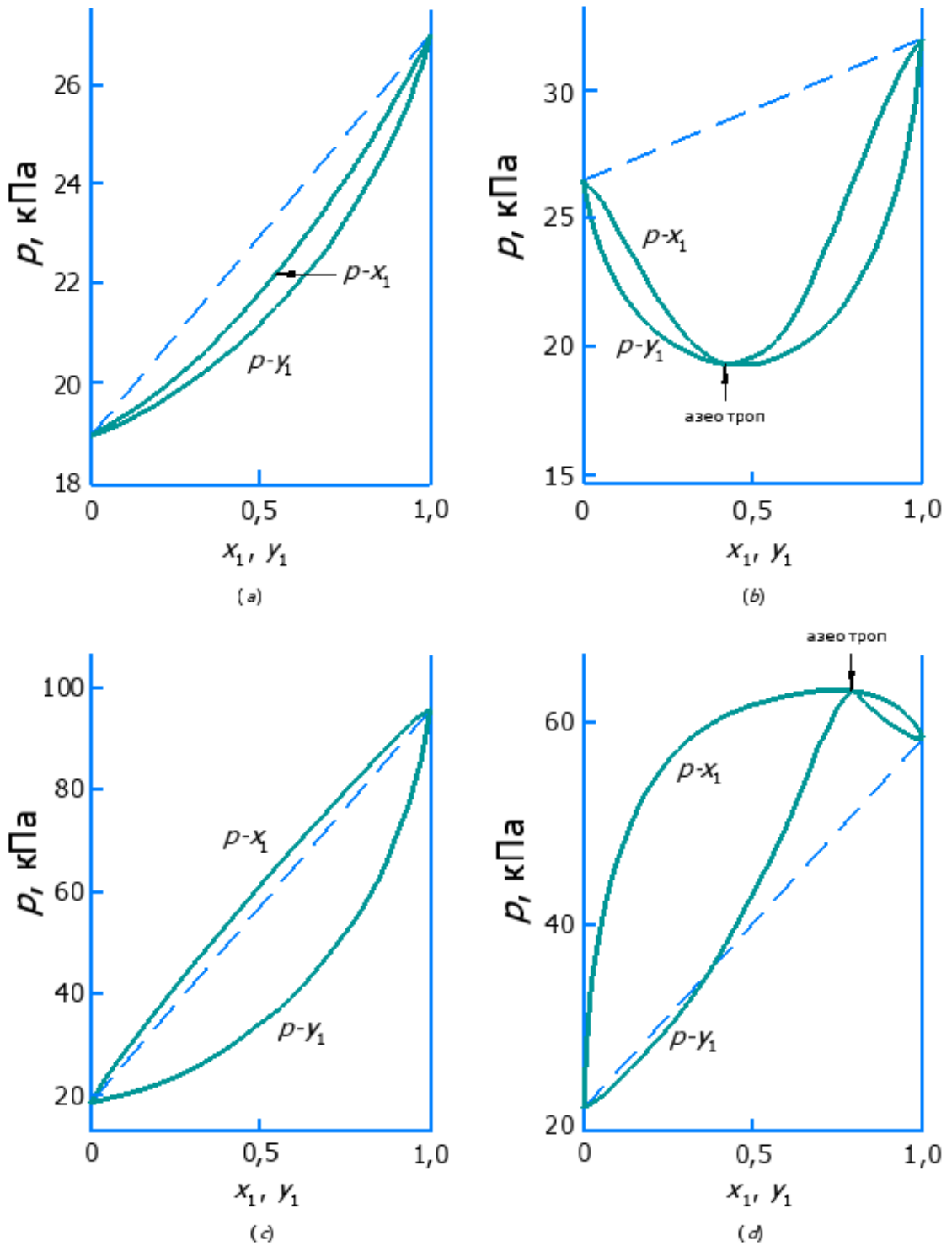


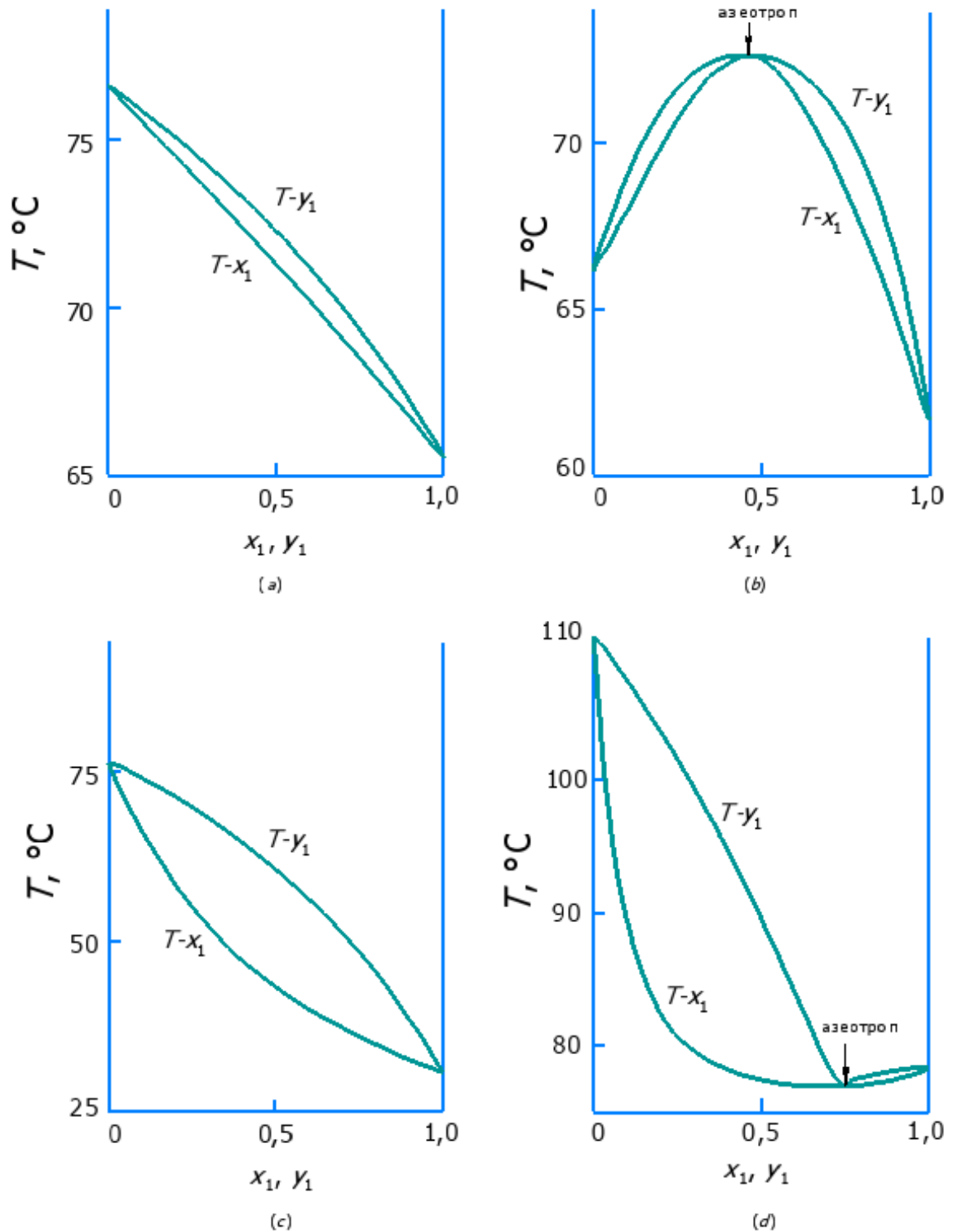
Рисунок 5.7 –  $pT$ -діаграма метанол/бензол [2]

### 5.1.3.2 Приклади рівноваги пара/рідина при низькому тиску

Хоча рівновага пара/рідина в критичній області має суттєве значення в нафтовій та газовій промисловості, більшість хімічних процесів здійснюються при значно нижчих тисках. Рисунки 5.8 та 5.9 показують традиційні типи поведінки  $p$ - $x$  та  $T$ - $x$  за умов достатньо віддалених від критичної області [2].



**Рисунок 5.8 –  $p$ - $x$  діаграми при постійній температурі:**  
**а) тетрагідрофуран/тетрахлорид карбону при 30°C;**  
**б) хлороформ/ тетрагідрофуран при 30°C; в) фуран/тетрахлорид карбону при 30°C; д) етанол/толуол при 65°C [2]**



**Рисунок 5.9 –  $T$ - $x$  діаграми при постійному тиску 101,3 кПа: *a*) тетрагідрофуран/тетрахлорид карбону; *b*) хлороформ/тетрагідрофуран; *c*) фуран/тетрахлорид карбону; *d*) етанол/толуол [2]**

На рисунку 5.8 *a* показано дані для тетрагідрофурану/тетрахлориду вуглецю при 30°C. Якщо рідка фаза поводить ся як ідеальний розчин, як було визначено раніше, парова фаза буде поводитися як суміш ідеальних газів, тоді кажуть, що система слідує закону Рауля. Це найпростіша модель рівноваги рідина/пара. Для систем, що підлягають дії закону Рауля, залежність  $P-x_1$  або крива точок бульбашок є прямою лінією, що поєднує тиск пари чистих компонентів. На рисунку 5.8 *a*, криві бульбашок пари лежать нижче лінійної залежності  $P-x_1$ , характеристики поведінки закону Рауля. Коли таке від'ємне відхилення від лінійності стає суттєвим, відносна різниці тисків двох чистих компонентів, крива  $P-x_1$ , демонструє мінімум, як показано на рисунку 5.8 *b* для системи хлороформ/тетрагідрофуран при 30°C. Цей рисунок показує, що крива  $P-y_1$  також має мінімум в тій же самій точці. Отже, в цій точці, де  $x_1 = y_1$  криві точок роси та точок бульбашки є дотичними до тієї ж горизонтальної лінії. Кипляча рідина цього складу продукує пару точно такого ж складу, та рідина таким чином не змінює складу при її випаровуванні. Розділення такого розчину дистиляцією неможливо. Для опису цього стану використовується термін азеотроп [2].

Дані для фурану/тетрахлориду карбону при 30°C, показані на рисунку 5.8 *c*, забезпечують приклад системи, для яких крива  $P-x_1$  лежить вище лінійної залежності  $P-x_1$ . Система, показана на рисунку 5.8 *d*, для етанолу/толуолу при 65°C демонструє додатне відхилення від лінійності, достатньо велике, щоб спричинити максимум на кривій  $P-x_1$ . Цей стан є азеотропом максимального тиску. Так само як і для азеотропу мінімального тиску, склад парової та рідкої фази в рівновазі ідентичний [2].

Значне від'ємне відхилення від лінійності  $P-x_1$  відображає міжмолекулярне притягання в рідкій фазі, що сильніше між несхожими парами молекул, ніж між схожими парами молекул. І навпаки, значне додатне відхилення отримується для розчинів, у яких рідкофазні міжмолекулярні взаємодії сильніші між подібними молекулами, ніж між різними. В цьому пізнішому випадку сили між подібними молекулами можуть бути настільки сильними, що усуватимуть змішуваність, та

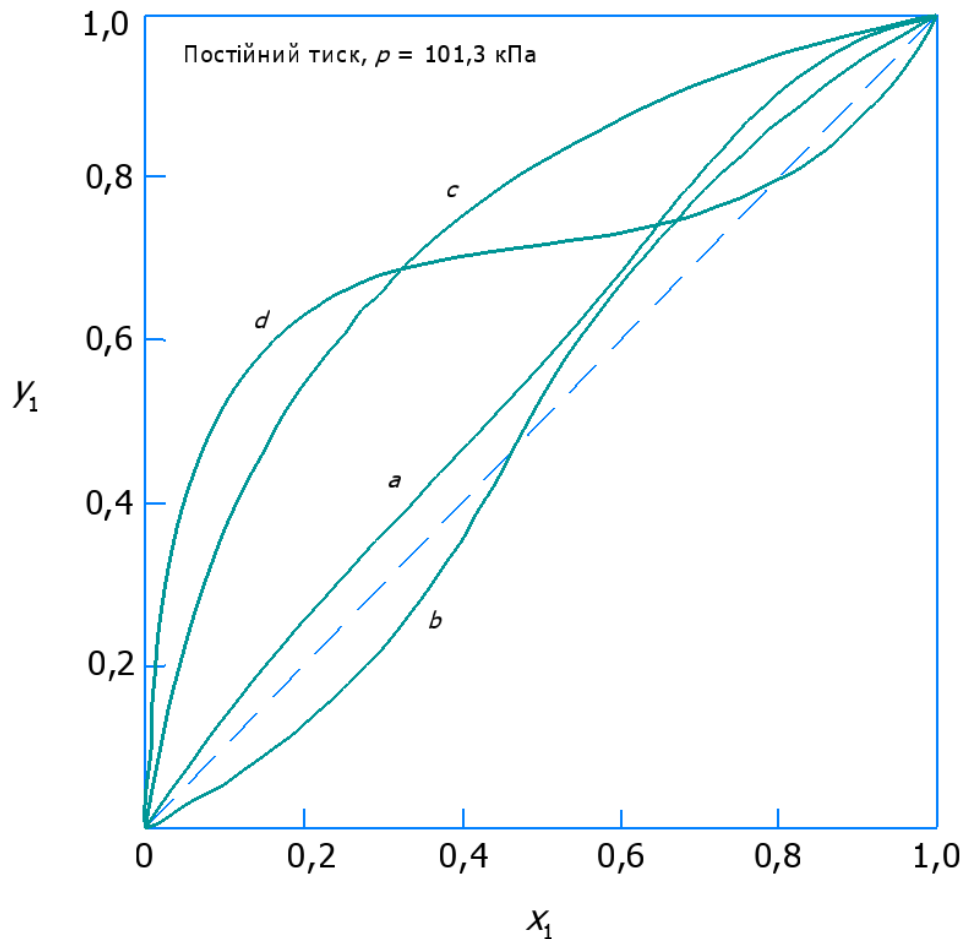


система тоді буде формувати дві окремі рідкі фази в певному діапазоні складів, як буде показано пізніше [2].

Оскільки процеси дистиляції частіше проводяться при постійному тиску, ніж при постійній температурі, дані  $T-x_1-y_1$  діаграм при постійному тиску мають великий практичний інтерес. Чотири таких діаграми, що відповідають діаграмам на рисунку 5.8, показані на рисунку 5.9. Відмітимо, що криві точок роси ( $T-y_1$ ) лежать нижче кривих точок бульбашок ( $T-x_1$ ). Більш того, азеотропа мінімального тиску на рисунку 5.8 *b* виявляється як азеотропа максимальної температури (чи максимального кипіння) на рисунку 5.9 *b*. Аналогічна відповідність існує між рисунками 5.8 *d* та 5.9 *d*. Діаграми  $y_1-x_1$  при постійному тиску для тих же самих систем показані на рисунку 5.10. Точки, в яких криві перетинають діагональну лінію представляють азеотропи, для яких в цій точці  $y_1 = x_1$ . Такі  $y-x$  діаграми корисні для кількісного аналізу процесу дистиляції. Більше віддалення кривих  $y-x$  та діагоналей забезпечує легше розділення. Оцінка рисунку 5.10 одразу показує, що повне розділення сумішей тетрагідрофуран та тетрахлорид карбону шляхом дистиляції можливе, а розділення суміші фуран/тетрахлорид карбону буде значно простіше реалізувати. Аналогічно, діаграма показує, що інші дві системи сформують азеотропну суміш та не можуть бути повністю розділені процесом дистиляції при цьому тиску [2].

### 5.1.3.3 Випаровування бінарних сумішей при постійній температурі

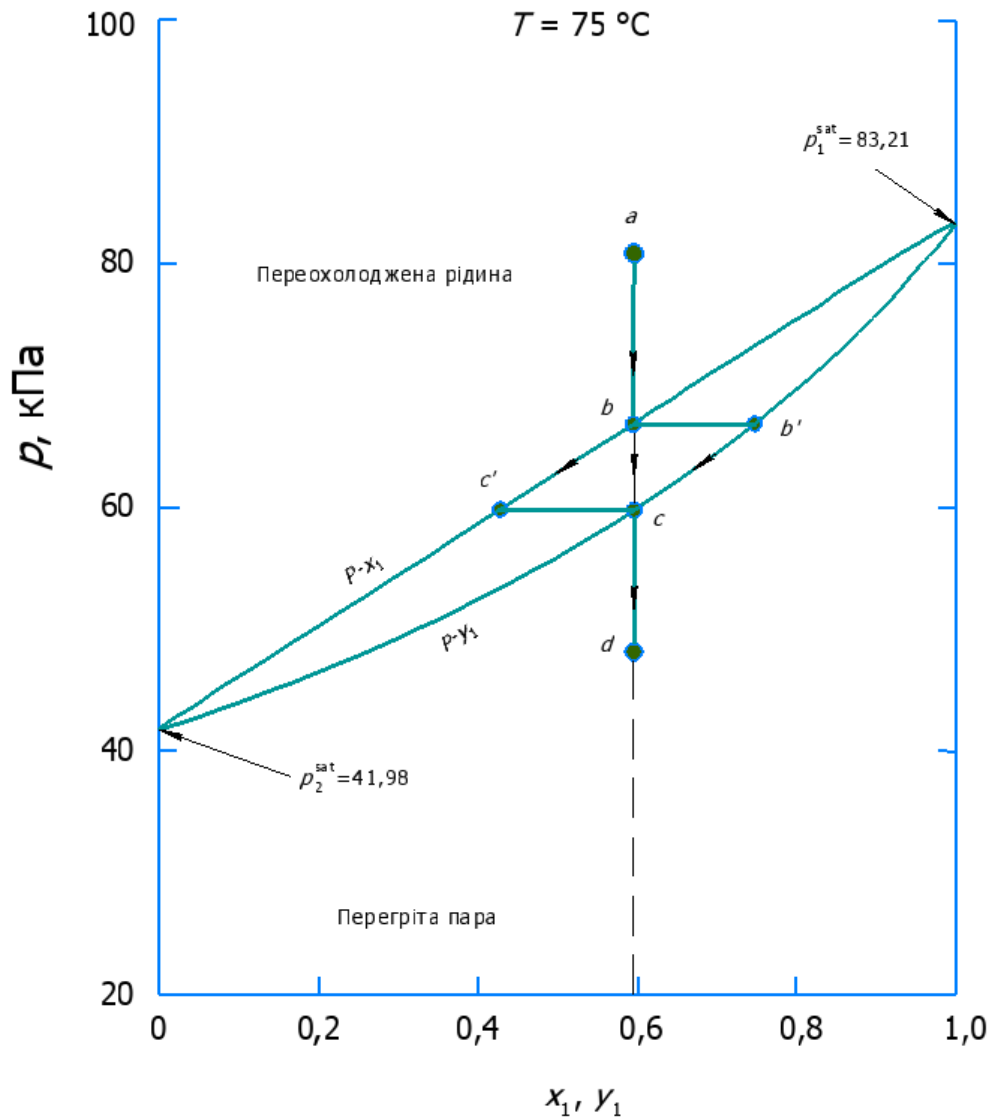
Діаграма  $P-x_1-y_1$  на рисунку 5.11 описує поведінку ацетонітрилу/нітрометану при  $75^\circ\text{C}$ . Лінія, позначена  $P-x_1$  представляє стан насиченої рідини; область переохолодженої рідини лежить над цією кривою. Крива, позначена  $P-y_1$  представляє стан насиченої пари, область перегрітої пари лежить під цією кривою. Точки, що лежать між лініями насиченої рідини і насиченої пари знаходяться в двофазній області, де насичена пара і насичена рідина можуть співіснувати в рівновазі. Лінії  $P-x_1$  та  $P-y_1$  перетинаються на краях діаграми, де насичена рідина і насичена пара чистих речовин співіснують при тисках  $P_1^{\text{sat}}$  та  $P_2^{\text{sat}}$  [2].



**Рисунок 5.10 –  $x$ - $y$  діаграми при постійному тиску 101,3 кПа:**  
***a*) тетрагідрофуран/тетрахлорид карбону; *b*) хлороформ/тетрагідрофуран; *c*) фуран/тетрахлорид карбону; *d*) етанол/толуол [2]**

Щоб проілюструвати природу фазової поведінки в цій бінарній системі, слід слідувати курсом процесу розширення при постійній температурі на діаграмі  $P$ - $x_1$ - $y_1$ . Уявімо, що переохолоджена рідина з 60% (моль) ацетонітрилу та 40% (моль) нітродметану знаходиться в пристрої циліндр/поршень при 75°C. Її стан представлений точкою  $a$  на рисунку 5.11. Відсуваючи достатньо повільно поршень, зменшуючи тиск, поки система підтримується в рівновазі при 75°C. Оскільки система замкнута, загальний склад залишається постійним, стан системи в цілому опускається по вертикальній лінії проведеної від точки  $a$ . Коли тиск досягає значення в точці  $b$ , система є насиченою рідиною на межі випаровування. Подальше мінімальне зменшення тиску продукує бульбашки пари, представлені точкою  $b'$ . Дві точки  $b$  та  $b'$  разом

представляють рівноважний стан. Точка  $b$  – точка бульбашки, та лінія  $P-x_1$  – геометричне місце точок бульбашок [2].



**Рисунок 5.11 –  $P$ -ху діаграма для ацетонітрилу/нітрометану при  $75^\circ\text{C}$  [2]**

Якщо тиск надалі зменшуватиметься, кількість пари зростатиме та кількість рідини зменшуватиметься, зі станами двох фаз, що слідує шляхами  $b'c$  та  $bc'$ , відповідно. Точкова лінія від точки  $b$  до точки  $c$  представляє загальний стан двофазної системи. Насамкінець, коли досягаються точка  $c$ , рідина, представлена точкою  $c'$ , майже повністю зникає, лише залишаються краплини (роса). В певний момент роса випаровується, в точці  $c$  залишається лише насичена пара і подальше зменшення тиску веде до пересиченої пари в точці  $d$  [2].

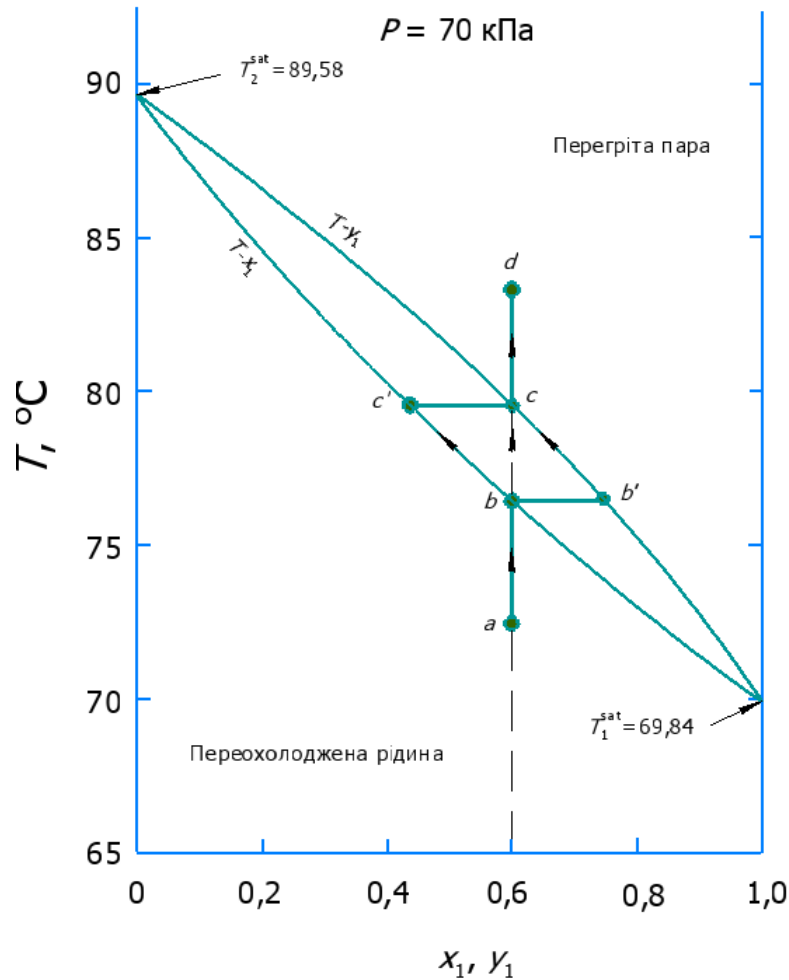
Протягом цього процесу, об'єм системи буде залишатися майже постійним і області переохолодженої рідини від точки  $a$  до точки  $b$ . Від точки  $b$  до точки  $c$ , об'єм буде різко зростати, але переривчасто. Для чистих речовин, фазовий перехід буде відбуватися при одному тиску (тиску пари), але для бінарних сумішей це відбувається в діапазоні тисків. Насамкінець, від точки  $c$  до точки  $d$  об'єм буде приблизно обернено пропорційний до тиску. Аналогічно, потоки теплоти, що необхідні для підтримання постійної температури при зменшенні тиску будуть нехтовно малими в області переохолодженої рідини та малими в області перегрітої пари, але будуть знаними між точками  $b$  та  $c$ , де питома теплота пароутворення має бути підведена [2].

#### **5.1.3.4 Випаровування бінарних сумішей при постійному тиску**

Рисунок 5.12 є  $T$ - $x_1$ - $y_1$  діаграмою для тієї ж самої системи при постійному тиску в 70 кПа. Крива  $T$ - $y_1$  представляє стан насиченої пари, зі станом перегрітої пари, що лежить вище нього. Крива  $T$ - $x_1$  представляє стан насиченої рідини, зі станом переохолодженої рідини, що лежить нижче її. Двофазна область лежить між двома кривими [2].

З посиланням на рисунок 5.12, розглянемо процес нагрівання від стану переохолодженої рідини в точці  $a$  до стану перегрітої пари в точці  $d$ . На рисунку 5.12 показаний шлях для постійного складу 60 мол. % ацетонітрилу. Температура рідини зростає в результаті нагрівання від точки  $a$  до точки  $b$ , де з'являється перша бульбашка пари. Отже, точка  $b$  є точкою бульбашки та  $T$ - $x_1$  є геометричним місцем точок бульбашки [2].

Якщо температура надалі зростатиме та кількість рідини зменшуватиметься, стани двох фаз слідуватимуть шляхами  $b'c$  та  $bc'$ , відповідно. Точкова лінія від точки  $b$  до точки  $c$  представляє загальні стани двофазної системи. Насамкінець, коли точка  $c$  досягається, рідина, представлена точкою  $c'$  майже повністю зникає, залишаються лише краплини (роса). Точка  $c$ , таким чином, є точкою роси, та  $T$ - $y_1$  є геометричним місцем точок роси. Одного разу, роса випарується, лише залишиться насичена пара в точці  $c$  і подальше нагрівання веде до перегрітої пари в точці  $d$  [2].



**Рисунок 5.12 –  $T$ - $x$  діаграма для ацетонітрилу/нітрометану при 70 кПа**

Зміна в об'ємі та теплових потоках в цьому процесі буде аналогічною для випадку випаровування при постійній температурі, з різким змінами в об'ємі при перетині двофазної області. Вище  $a$ , нижче двофазного регіону, теплові потоки та зміни температури будуть стосуватися теплоємностей пари та рідини, відповідно. В середині двофазної області, видима теплоємність буде значно вищою, оскільки вона буде включати як відчутний компонент, необхідний для зростання температури обох фаз, так і більший прихований тепловий компонент, який необхідний для переходу речовини від рідкої до парової фази [2].

#### 5.1.4 Рівновага та стабільність фаз

В попередніх обговореннях, припускалося, що присутні одиничні рідкі фази. Повсякденний досвід показує, що такі припущення не завжди

справедливі; салатна заправка з олії та оцту забезпечує прототипний приклад його порушення. В такому випадку, енергія Гіббса при змішуванні понижена розпаданням рідини на дві окремі фази, і в такому випадку кажуть, що одинична фаза нестабільна. В цьому пункті, буде продемонстровано, що рівноважний стан закритої системи при сталих температурі та тиску є таким, що мінімізує енергію Гіббса, а потім буде застосований критерій проблеми стабільності фаз [2].

Розглянемо закриту систему, що містить довільну кількість компонентів і складається з довільної кількості фаз в яких температура та тиск є просторово однорідними (не обов'язково постійними в часі). Система спочатку перебуває в нерівноважному стані з розгляду масообміну між фазами та хімічними реакціями. Зміни, що відбуваються в системі не обов'язково оборотні, і вони роблять систему навіть ближчою до рівноважного стану. Можна уявити, що система розташована в оточуючому середовищі так, що система і оточуюче середовище завжди перебувають в термічній та механічній рівновазі. Теплообмін та робота розширення тоді відбуваються оборотно. В таких умовах зміна ентропії навколишнього середовища становить [2]:

$$dS_{surr} = \frac{dQ_{surr}}{T_{surr}} = -\frac{dQ}{T} \quad (5.6)$$

Останній доданок застосований до системи, для якої теплообмін  $dQ$  має протилежний знак до  $dQ_{surr}$ , та температура системи замінює температуру оточуючого середовища оскільки обидва повинні мати те ж саме значення для оборотного теплообміну. Другий закон термодинаміки вимагає [2]:

$$dS' + dS_{surr} \geq 0 \quad (5.7)$$

де  $dS'$  – загальна ентропія системи. Комбінація цих рівнянь веде до такого [2]:

$$dQ \leq TdS \quad (5.8)$$

Застосування першого закону термодинаміки забезпечує [2]:

$$dU' = dQ + dW = dQ - p \cdot dV^t \quad (5.9)$$

або

$$dQ = dU^t + p \cdot dV^t \quad (5.10)$$

Комбінування цих рівнянь з рівнянням (5.8) дає [2]:

$$dU^t + p \cdot dV^t \leq T \cdot dS^t \quad (5.11)$$

або

$$dU^t + p \cdot dV^t - T \cdot dS^t \leq 0 \quad (5.12)$$

Оскільки це рівняння включає лише властивості, воно повинно бути задовільним для змін в стані для будь-якої закритої системи з просторово однорідними тисками та температурами, без обмежень до умов оборотності, прийнятих при їх виведенні. Нерівність застосовується до кожної покрокової зміни стану системи між нерівноважними станами та вони вказують напрямок змін, які ведуть до рівноваги. Рівність зберігається для змін між рівноважними станами (оборотні процеси) [2].

Рівняння (5.12) є настільки загальним, що застосування до практичних задач є складним; обмежені версії є набагато кориснішими. Наприклад, за перевіркою [2]:

$$(dU^t)_{S^t, V^t} \leq 0 \quad (5.13)$$

де індекси позначають властивості, які залишаються постійними. Аналогічно, для процесів, що відбуваються при  $U^t$  та  $V^t$  [2]:

$$(dS^t)_{U^t, V^t} \leq 0 \quad (5.14)$$

Ізольована система необхідно обмежена постійною внутрішньою енергією та об'ємом, та для таких систем впливає прямо з другого закону термодинаміки, що останнє рівняння справедливе [2].

Якщо процес обмежений протіканням при постійній температурі та тиску, рівняння (5.12) може бути записане [2]:

$$dU_{T,p}^t + d(pV^t)_{T,p} - d(TS^t)_{T,p} \leq 0 \quad (5.15)$$

або

$$d(U^t + pV^t - T \cdot S^t) \leq 0 \quad (5.16)$$

З визначення енергії Гіббса [2]:

$$G^t = H^t - TS^t = U^t + pV^t - TS^t \quad (5.17)$$

Отже

$$(dG^t)_{T,p} \leq 0 \quad (5.18)$$

Серед можливих спеціалізацій рівняння (5.12), це є найбільш корисним, оскільки тиск та температура, які є легко вимірювані та контрольовані, є такими, що найбільш традиційно зберігаються постійними, за інші пари змінних, таких як об'єм чи внутрішня енергія [2].

Рівняння (5.18) показує, що всі необоротні процеси відбуваються при постійному тиску та температурі в тому напрямку, що спричинює зменшення енергії Гіббса в системі. Таким чином [2]:

***Рівноважний стан закритої системи є такий стан, для якого загальна енергія Гіббса є мінімальною з розгляду до всіх можливих змін при даних тисках та температурах.***

Цей критерій рівноваги забезпечує загальний метод визначення рівноважних станів. Їх записують як вираз  $G^t$ , як функцію кількості молей частинок в різних фазах та далі знаходять ряд значень, для числа молів, що мінімізують енергію Гіббса, що підлягають обмеженню збереження маси та елементів. Ця процедура може бути застосована до задач фазової рівноваги, рівноваги хімічних реакцій, або об'єднаної реакційно-фазової рівноваги, а також найбільш корисне для складних задач рівноваги [2].

Рівняння (5.18) забезпечує критерій, якому повинна задовольняти будь-яка одинична фаза, яка стабільна з точки зору того, що інакше вона розпадається на дві фази. Це вимагає, щоб енергія Гіббса в рівноважному стані мала мінімальне значення з точки зору всіх можливих змін при даному тиску та температурі. Отже, наприклад, коли змішування двох рідин відбувається при постійному тиску та температурі, загальна енергія Гіббса повинна зменшуватися, оскільки стан суміші має бути одним з нижчих рівнів енергії Гіббса порівняно з незмішаним станом. В результаті [2]:

$$G^t \equiv nG < \sum_i n_i G_i \quad (5.19)$$

Звідки

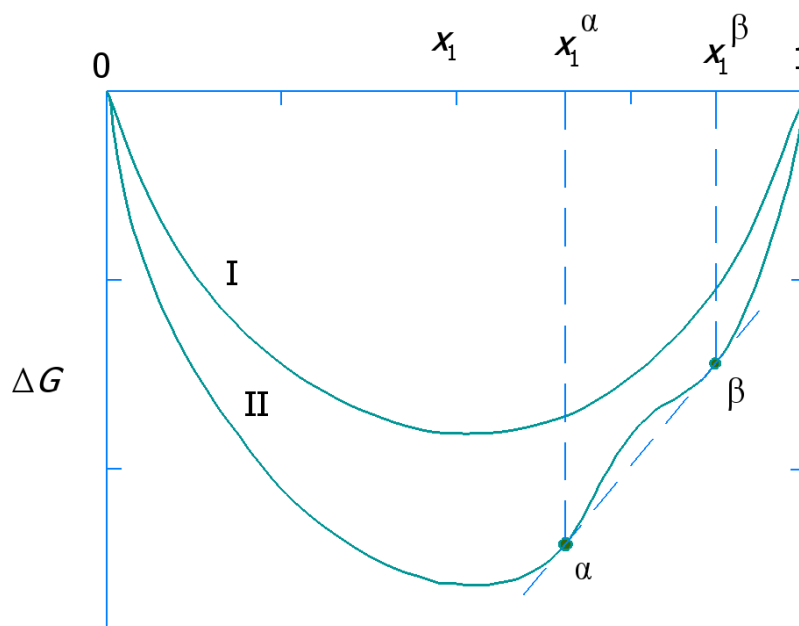
$$G < \sum_i x_i G_i \quad (5.20)$$

або



$$G - \sum_i x_i G_i < 0 \quad (\text{const } T, p) \quad (5.21)$$

Згідно визначення, величина зліва є зміною енергії Гіббса при змішуванні. Тобто,  $\Delta G \leq 0$ . Отже, як відмічалось раніше, зміна енергії Гіббса при змішуванні завжди має бути від'ємною, а графік залежності енергії Гіббса від концентрації для бінарної системи має виглядати як одна з кривих, показаних на рисунку 5.13. Криву II, однак, слід розглянути детальніше. Якщо у випадку, коли відбувається змішування, система може досягнути нижнього значення енергії Гіббса формуванням двох фаз, а не формуванням однієї фази, тоді система розпадається на дві фази. Це по факту ситуація, представлена між точками  $\alpha$  та  $\beta$  на кривій II на рисунку 5.13. Оскільки пряма пунктирна лінія з'єднує точки  $\alpha$  та  $\beta$ , загальні значення  $G$  для діапазону станів, що містять дві фази складів  $x_1^\alpha$  та  $x_1^\beta$  в різних пропорціях. Таким чином, суцільна крива, показана між точками  $\alpha$  та  $\beta$  не може представляти стабільні фази відносно розпаданню фаз. Рівноважний стан між  $\alpha$  та  $\beta$  містить дві фази [2].



**Рисунок 5.13 – Зміна енергії Гіббса при змішуванні [2]**

Цей розгляд веде до такого критерію стабільності для однофазної бінарної системи, для якої  $\Delta G \equiv G - x_1 G_1 - x_2 G_2$  [2]:

**При простійних температурі та тиску, однофазна бінарна суміш стабільна тоді і тільки тоді, якщо  $\Delta G$  та її перша похідна є неперервними функціями від  $x_1$ , а друга похідна додатна.**

Отже:

$$\frac{d^2 \Delta G}{dx_1^2} > 0 \quad (\text{const } T, p) \quad (5.22)$$

та

$$\frac{d^2 \Delta(G / RT)}{dx_1^2} > 0 \quad (\text{const } T, p) \quad (5.23)$$

Ця вимога має значну кількість наслідків. Для бінарної системи можна записати [2]:

$$\frac{\Delta G}{RT} = x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2) + \frac{G^E}{RT} \quad (5.24)$$

звідки

$$\frac{d^2 (\Delta G / RT)}{dx_1^2} = \frac{1}{x_1 x_2} + \frac{d^2 (G^E / RT)}{dx_1^2} \quad (5.25)$$

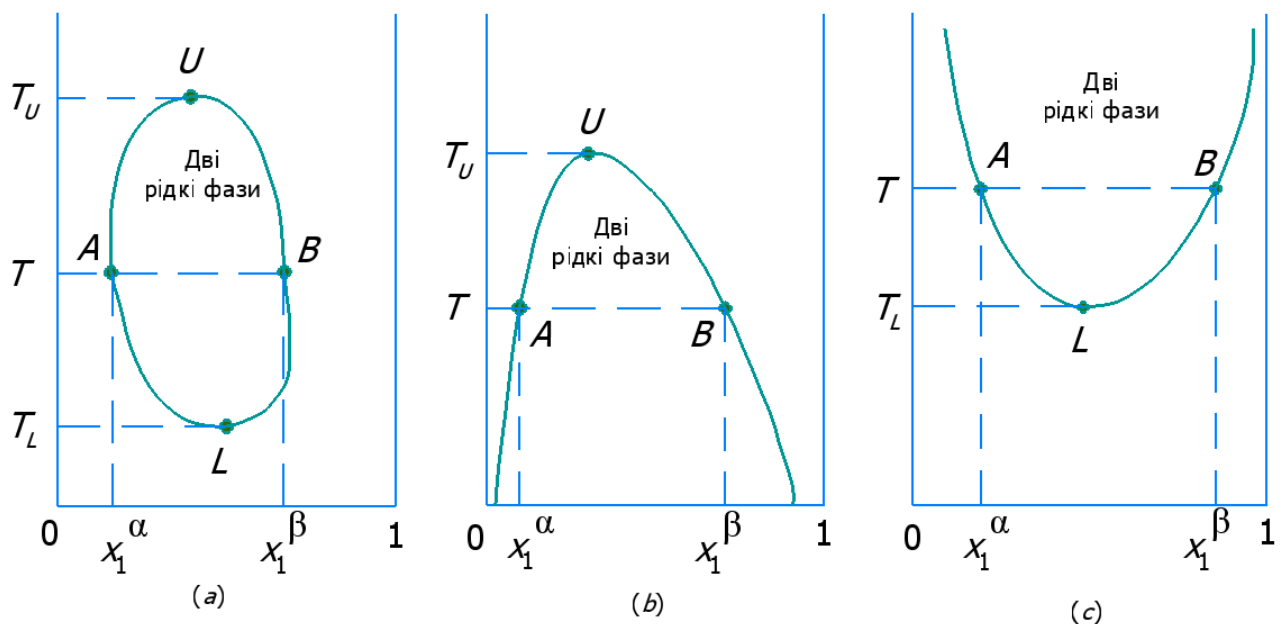
Отже, стабільність вимагає [2]:

$$\frac{d^2 (\Delta G^E / RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1 x_2} \quad (5.26)$$

#### 5.1.4.1 Рівновага рідина/рідина

Для умов постійного тиску або коли вплив тиску нехтовно малий, бінарні системи рідина/рідина традиційно зображають діаграмами розчинності, графіками залежності температури від концентрації. Рисунок 5.14 показує бінарні діаграми розчинності трьох типів. Перша, рисунок 5.14 а, показує криві (бінодальні криві), які називають «острів». Вони представляють склад співіснуючих фаз: крива  $UAL$  для фази  $\alpha$  (збагачена компонентом 2), та крива  $UBL$  для фази  $\beta$  (збагачена компонентом 1). Рівновага складів  $x_1^\alpha$  та  $x_1^\beta$  при певному значенні температури визначається перетином горизонтальною лінією зв'язку з бінодальними кривими. При кожній температурі, ці склади є такими, для яких кривизна залежності енергії Гіббса від концентрації змінює знак.

Між цими складами, є ввігнутість вниз (від'ємна друга похідна), а за їх межами ввігнутість вгору. В цих точках кривизна дорівнює нулю. Це точки перегину на кривій  $\Delta G = f(x_1)$ . Температура  $T_L$  є нижньою температурою змішування або нижньою критичною температурою розчинення. Температура  $T_U$  – верхня температура змішування, або верхня критична температура розчинення. Між цими точками можлива рівновага рідина/рідина, якщо  $T < T_L$  та  $T > T_U$  отримується одинична рідка фаза для всього діапазону складів. Точки перегину є граничними станами двофазної рівноваги для якої всі властивості фаз ідентичні [2].



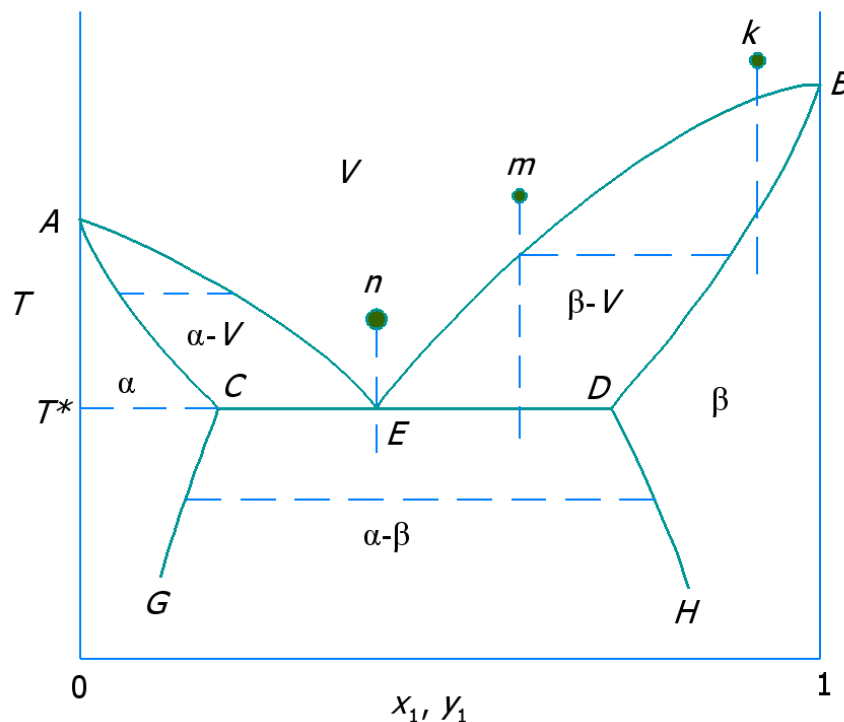
**Рисунок 5.14 – Три типи діаграм розчинності рідина/рідина при постійному тиску [2]**

Насправді, поведінка, показана на рисунку 5.14 а спостерігається рідко. Бінодальні криві рівноваги рідина/рідина часто перериваються кривими для ще одних фазових переходів. Коли вони перетинають криву замерзання, існує лише верхня критична точка розчинення, коли вони перетинають точку бульбашок рівноваги пара/рідина, існує лише нижня критична точка. Коли вони перетинають обидві, точки перегину немає [2].

### 5.1.5 Рівновага пара/рідина/рідина

Як відмічалось вище, бінодальні криві, що представляють рівновагу рідина/рідина можуть перетинати криву бульбашок рівноваги

пара/рідина. Це служить основою до явища рівноваги пара/рідина/рідина. Бінарні системи двох рідких фаз та однієї парової фази в рівновазі мають один ступінь свободи згідно правила фаз. Для даного тиску, температура та склад всіх трьох фаз, таким чином, є фіксованими. На діаграмі температура/склад точки, що представляють всі стани трьох фаз в рівновазі, опиняються на горизонтальній лінії при  $T^*$ . На рисунку 5.15 точки  $C$  та  $D$  представляють дві рідкі фази, та точка  $E$  представляє парову фазу. Якщо до системи додається більше будь-якого компонента, загальний склад лежить між точками  $C$  і  $D$ , та якщо підтримується тиск трифазної рівноваги, правило фаз вимагає, щоб температура та склад фаз був незмінний. Однак, відносні кількості фаз підганяють себе, щоб відобразити зміни в загальному складі системи [2].



**Рисунок 5.15 –  $T$ - $x$ - $y$ -діаграма при постійному тиску для бінарної системи, яка виявляє рівновагу пара/рідина/рідина [2]**

При температурі вище  $T^*$  на рисунку 5.15, система може бути в одній рідкій фазі, двох фазах, залежно від загального складу. В області  $\alpha$  система є одиничною рідкою фазою, збагаченою компонентом 2, в області  $\beta$  вона є одиничною рідиною, збагаченою компонентом 1. В

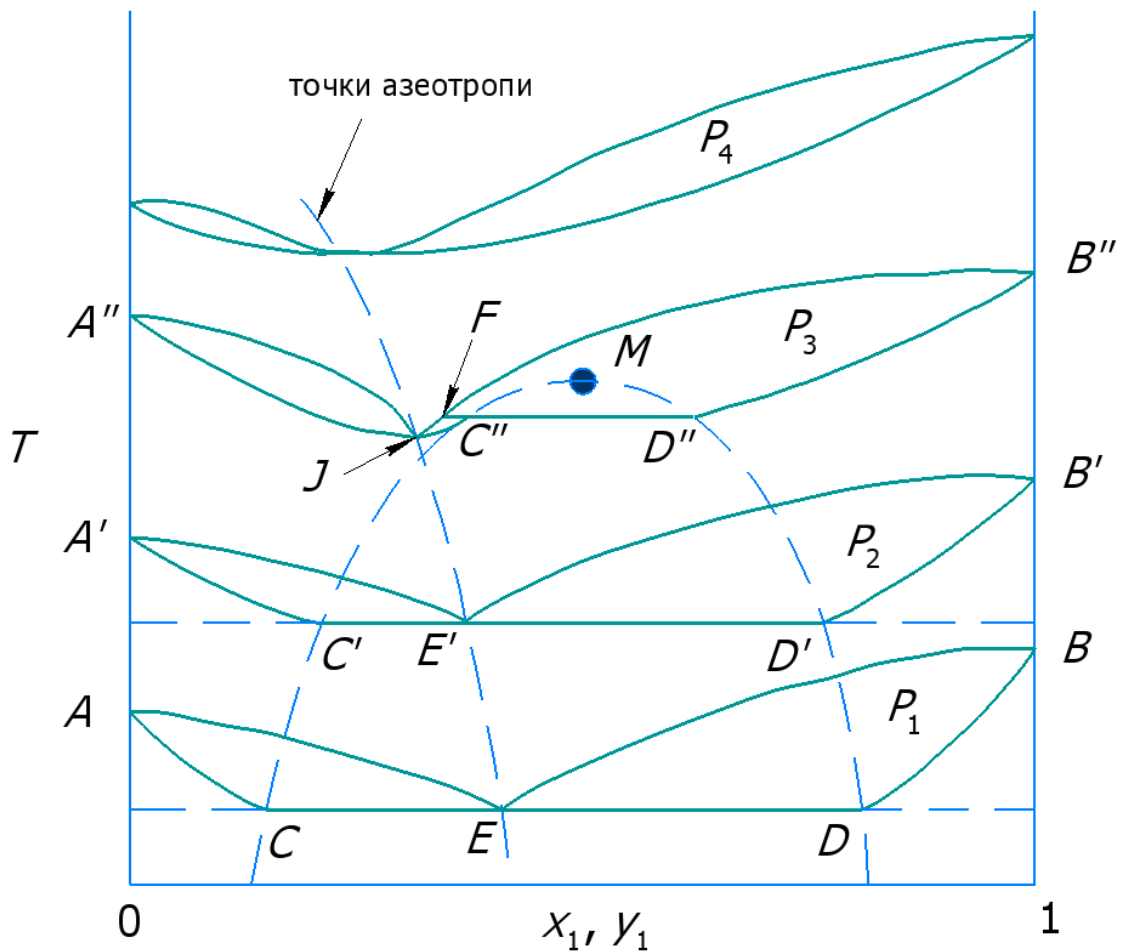
області  $\alpha$ - $V$ , рідина та пара знаходяться в рівновазі. Стани індивідуальних фаз знаходяться на лініях  $AC$  та  $AE$ . В області  $\beta$ - $V$ , рідка та парова фази, описані лініями  $BD$  та  $BE$ , існують в рівновазі. Насамкінець, в області, позначеній  $V$ , система є одиничною паровою фазою. Нижче температури трьох фаз  $T^*$  система виключно є рідиною, що відповідає умовам рівноваги рідина/рідина [2].

Коли пара охолоджується при постійному тиску, вона слідує шляху, представленою на рисунку 5.15 вертикальними лініями. Показано декілька таких ліній. Якщо починати від точки  $k$ , пара спершу досягне її точки роси на лінії  $BE$  та далі її точки бульбашки на лінії  $BD$ , де конденсація в одиничну фазу  $\beta$  закінчується. Це такий же самий процес, що має місце, коли компоненти повністю змішуються. Якщо починати з точки  $n$ , конденсація не відбувається поки не дотягнеться температура  $T^*$ . Тоді конденсація відбувається безпосередньо при цій температурі, в результаті якої отримуються дві рідкі фази, представлені точками  $C$  та  $D$ . Якщо вона почнеться з проміжної точки  $m$ , процес є комбінацією двох, щойно описаних. Після досягнення точки роси, пара, слідує шляху вздовж лінії  $BE$ , знаходиться в рівновазі з рідиною, що слідує шляху вздовж лінії  $BD$ . Однак, при температурі  $T^*$  пара є в точці  $E$ . Всі інші конденсації, такими чином, відбуваються при цій температурі, утворюючи дві рідини в точці  $C$  та  $D$  [2].

Рисунок 5.15 зображений для одного постійного тиску. Рівновага складу фаз, а отже і розташування ліній, змінюються з тиском, але загальна природа діаграми є однаковою в діапазоні тисків. Для більшості систем, компоненти стають більш розчинними один в одному зі зростанням температури, як показано лініями  $CG$  та  $DH$  на рисунку 5.15. Якщо ця діаграма накреслена для послідовно вищих тисків, відповідна трифазна рівноважна температура зростає, та лінії  $CG$  та  $DH$  продовжуються далі і далі, допоки вони не зустрінуться в критичній точці розшарування рідина/рідина  $M$ , як показано на рисунку 5.16 [2].

Коли тиск зростає, лінія  $CD$  стає коротшою і коротшою (як показано на рисунку 5.16), допоки в точці  $M$  зменшиться до диференційної довжини. Для ще більш високого тиску ( $p_4$ ) температура вище температури критичного розчину, і тут існує одна рідка фаза.

Діаграма представляє двофазну рівновагу пара/рідина, та вона має форму діаграми, яка виявляє азеотропу мінімального кипіння [2].

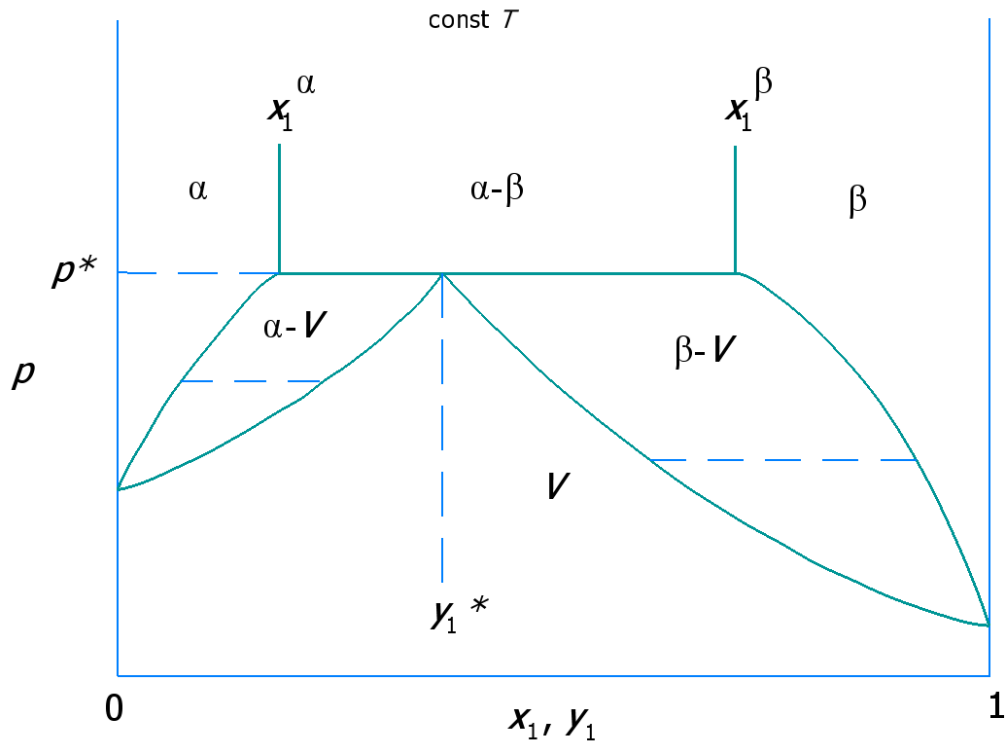


**Рисунок 5.16 –  $T$ -ху діаграма для різних тисків [2]**

Для проміжного діапазону температур, парова фаза в рівновазі з двома рідкими фазами, має склад, що не лежить між складами двох рідин. Це ілюструється на рисунку 5.16 кривими для  $p_3$ , які закінчуються точками  $A''$  та  $B'$ . Пара в рівновазі з двома рідинами в точках  $C'$  та  $D'$  в точці  $F$ . На додачу, система проявляє азеотропу, яка позначена як точка  $J$  [2].

Не всі системи поведуть себе так, як тут описано. Іноді, для температури вище критичної, температури розчинення не досягається, бо критична температура пара/рідина досягається першою. В іншому випадку, розчинність рідини зменшується зі зростанням температури. В цьому випадку нижня критична температура розчинення існує, доки тверда фаза не з'являється першою. Також існують системи, що проявляють обидві ці температури [2].

Рисунок 5.17 є фазовою діаграмою, накресленою при постійному тиску, що відповідає діаграмі постійного тиску на рисунку 5.15. Позначимо тиск трифазної рівноваги  $p^*$ , склад пари при трифазній рівновазі  $y^*$  та склад двох рідких фаз, що роблять внесок в рівноваги пара/рідина/рідина як  $x_1^\alpha$  та  $x_1^\beta$ . Границями фаз, що розділяють три області рідкої фази є розчинності [2].

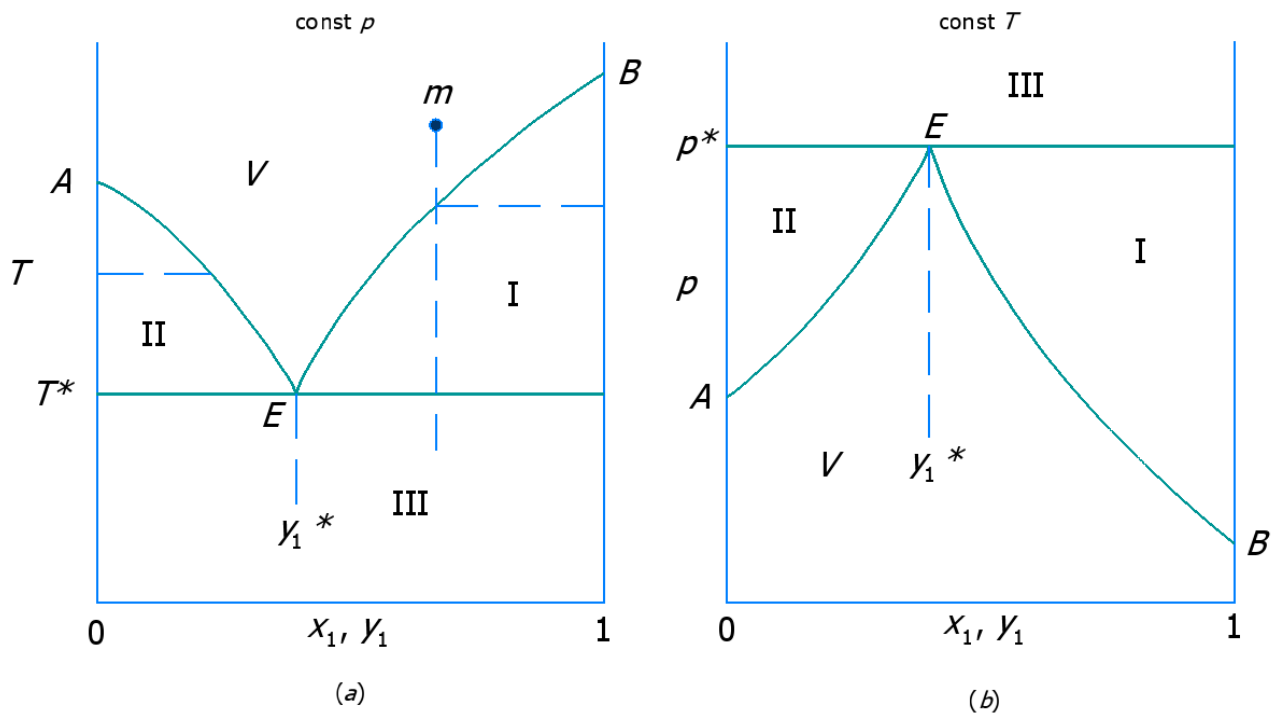


**Рисунок 5.17 –  $P$ - $x_1$  діаграма при постійній температурі для двох частково змішуваних рідин [2]**

Хоча немає двох рідин, які повністю не змішуються, ці умови настільки близько наближаються в деяких випадках, що припущення повної незмішуваності не веде до значних похибок для багатьох інженерних потреб. Характеристика фаз незмішуваних систем ілюструється діаграмою температура-склад, показаною на рисунку 5.18 *a*. Ця діаграма є окремим випадком рисунку 5.15, де фаза  $\alpha$  – чистий компонент 1, а фаза  $\beta$  – чистий компонент 2. Таким чином, лінії  $ACG$  та  $BDH$  на рисунку 5.15 стають на рисунку 5.18 вертикальними лініями при  $x_1=0$  та  $x_1=1$  [2].

В області I, парова фаза зі складом, представленим лінією  $BE$  знаходиться в рівновазі з чистим рідким компонентом 1. Аналогічно, в

області II, парова фаза, склад якої лежить вздовж лінії  $AE$  знаходиться в рівновазі з чистим рідким компонентом 2. Рівновага рідина/рідина існує в області III, де дві фази є чистими рідинними фазами компонентів 1 та 2. Якщо охолоджувати парову суміш починаючи з точки  $m$ , шлях постійного складу представлений вертикальною лінією показаною на рисунку. В точці роси, де лінія  $AE$  перетинає лінію  $BE$ , чистий рідкий компонент 1 починає конденсуватися. Подальше зменшення температури в напрямку  $T^*$  спричиняє постійну конденсацію чистого компонента 1. Склад парової фази змінюється вздовж лінії  $BE$ , доки не досягне точки  $E$ . Тут пара, що залишилася, конденсується при температурі  $T^*$ , утворюючи дві рідкі фази, одна – чистий компонент 1, друга – чистий компонент 2. Аналогічний процес, проводиться зліва від точки  $E$ , за винятком того, що першим конденсується чистий компонент 2. Фазова діаграма при постійній температурі для незмішуваної системи показана на рисунку 5.18 *b* [2].



**Рисунок 5.18 – Фазові діаграми незмішуваних рідин [2]**

## 5.2 Рівновага хімічних реакцій

Перетворення сировини в продукти з більшою вартістю за рахунок хімічних реакцій є основою промисловості і величезний масив



комерційних продуктів отримується хімічним синтезом. Сульфатна кислота, аміак, етилен, пропілен, фосфатна кислота, хлор, нітратна кислота, карбамід, бензол, етанол та етиленгліколь є прикладами хімічних продуктів, що виготовляються в масштабах багатьох мільйонів кг на рік по всьому світу. Вони, в свою чергу, використовуються в великомасштабних виробництвах, наприклад, волокон, фарб, миючих засобів, пластмас, гуми, паперу та добрив. Інші продукти хімічних реакцій варіюються від фармацевтичних продуктів до масиву неорганічних продуктів, які підтримують мікроелектронну та телекомунікаційну галузь. Хоча вони менші в обсягах виробництва, ніж традиційно використовувані продукти, слід відмітити, що їх економічний та соціальний вплив також величезний. Зрозуміло, що інженер має бути знайомий з конструкціями хімічних реакторів, їх аналізом та принципом роботи [2].

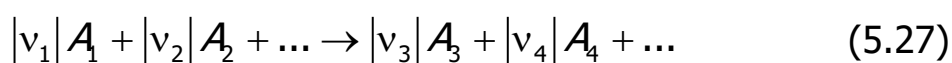
Як ступінь перетворення, так і ступінь рівноваги хімічної реакції залежить від температури, тиску, та складу реагентів. Часто, раціональна швидкість реакції досягається лише з використанням відповідного каталізатора. Наприклад, швидкість окислення діоксиду сульфуру до триоксиду сульфуру, що проводиться з каталізатором з пентоксиду ванадію, стає прийнятною при 300°C та зростає при вищих температурах. Однак, рівноважна конверсія діоксиду сульфуру в триоксид зменшується при зростанні температури, зменшуючись від близько 90% при 520°C до близько 50% при 680°C. Ці значення представляють максимально можливу конверсію, незалежно від каталізатора чи швидкості реакції. Зрозуміло, що як рівновага так і швидкість реакції має розглядатися при експлуатації хімічних реакцій для комерційних цілей. Хоча швидкості реакцій не доступні для термодинамічного аналізу, рівновага реакцій може бути таким чином проаналізована. Отже, центральна мета цього розділу – встановити відношення між реагуючими системами та їх температурами, тисками та початковими складами [2].

Багато промислових реакцій не проводиться до рівноваги, проектування реактора часто ґрунтується на швидкості реакції або на інших міркуваннях, таких як тепло- та масообмін. Однак, вибір робочих умов може залишатися під впливом міркувань рівноваги. Більш того,

рівноважний стан забезпечує точку відліку, яка вимірює покращення в процесі. Аналогічно, розгляд хімічної рівноваги часто визначає чи варто досліджувати новий процес. Наприклад, якщо термодинамічний аналіз вказує, що вихід лише 20% можливий при рівновазі і якщо вихід в 50% необхідний, щоб процес був економічно привабливим, немає потреби в подальшому аналізі. З іншого боку, якщо при рівновазі вихід становить 80%, подальші дослідження швидкості реакції та інших аспектів процесу можуть бути виправданими [2].

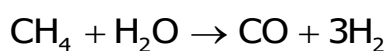
### 5.2.1 Координати реакції

В загальному випадку хімічна реакція записується у вигляді [2]:



де  $|v_i|$  – стехіометричний коефіцієнт,  $A_i$  представляє хімічну формулу. Символ  $v_i$  сам по собі називається стехіометричним номером і його знак вибирається згідно правила: «плюс» для продуктів, «мінус» для реагентів [2].

Отже для реакції [2]:



Стехіометричні числа дорівнюють:

$$v_{\text{CH}_4} = -1$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = -1$$

$$v_{\text{CO}} = 1$$

$$v_{\text{H}_2} = 3$$

Стехіометричні числа для компонентів, які не приймають участь в хімічній реакції, тобто, інертних компонентів, дорівнюють нулю [2].

Коли реакція, представлена рівнянням (5.27) просувається, зміна в кількостях молей наявних компонентів прямо пропорційна стехіометричним числам. Якщо 0,5 моль  $\text{CH}_4$  зникає в ході реакції, також зникає 0,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , одночасно формується 0,5 моль  $\text{CO}$  та 1,5 моль  $\text{H}_2$ . Застосоване до диференціальних кількостей реакції, цей принцип забезпечує рівняння [2]:

$$\frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_1}{v_1} \quad (5.28)$$

$$\frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_1}{v_1} \quad (5.29)$$

Ряд продовжується до включення всіх компонентів. Порівняння цих рівнянь веде до [2]:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots \quad (5.30)$$

Всі доданки стають рівними, вони можуть бути ідентифіковані разом одиничною величиною, яка представляє кількість реакцій. Отже  $d\varepsilon$ , одинична змінна, що представляє границю, до якої відбувається реакція, визначається рівнянням [2]:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots \equiv d\varepsilon \quad (5.31)$$

Загальна залежність, що поєднує диференціальну зміну  $dn_i$  з  $d\varepsilon$ , таким чином буде [2]:

$$dn_i = v_i d\varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.32)$$

Ця нова змінна  $\varepsilon$ , що називається координатою реакції, характеризує границю чи ступінь до якої реакція відбувається. Лише зміни в  $\varepsilon$  з точки зору мольного номера визначаються рівнянням (5.32). Визначення самого  $\varepsilon$  залежить від специфічного застосування задавання його рівним нулю для початкового стану системи перед реакцією. Отже, інтегрування рівняння (5.32) від початкового непроредагованого стану, де  $\varepsilon = 0$  та  $n_i = n_{i0}$  до стану, який досягається після довільного ступеня реакції, дає [2]:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = v_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \quad (5.33)$$

або

$$n_i = n_{i0} + v_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.34)$$

Сумуванням по всім речовинам отримаємо [2]:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i0} + \varepsilon \sum_i \nu_i \quad (5.35)$$

або

$$n = n_0 + \nu \varepsilon \quad (5.36)$$

де:

$$n \equiv \sum_i n_i$$

$$n_0 \equiv \sum_i n_{i0}$$

$$\nu \equiv \sum_i \nu_i$$

Мольна частка  $y_i$  наявної речовини пов'язана з  $\varepsilon$  відношенням [2]:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon} \quad (5.37)$$

Величина  $\nu_i$  є безрозмірною. Рівняння (5.32) таким чином вимагає, щоб  $\varepsilon$  було виражене в молях. Це веде до концепції мольо реакції, що означає зміну  $\varepsilon$  на 1 моль. Коли  $\Delta\varepsilon = 1$  моль, реакція протікає до такого ступеня, що зміна в кількості молей кожного реагенту та продукту дорівнює його стехіометричному числу [2].

### 5.2.1.1 Багатореакційна стехіометрія

Коли одночасно відбувається дві або більше незалежних реакцій, другий індекс, тут позначений як  $j$ , слугує показником реакції. Тоді окремі координати реакції  $\varepsilon_j$  застосовуються до кожної реакції. Стехіометричні числа мають подвійний індекс для позначення їх асоціації як з речовиною, так і з реакцією. Отже,  $\varepsilon_j$  позначає стехіометричне число речовини  $i$  в реакції  $j$ . Оскільки кількість молей речовини  $n_j$  може змінюватися через декілька реакцій, загальне рівняння, аналогічне до (3.32) включає суми [2]:

$$dn_i = \sum_j \nu_{i,j} d\varepsilon_j \quad (i = 1, 2, \dots, M) \quad (5.38)$$

Інтегрування від  $n_i = n_{i0}$  та  $\varepsilon_j = 0$  до довільних  $n_i$  та  $\varepsilon_j$  дає [2]:

$$n_i = n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j \quad (i = 1, 2, \dots, M) \quad (5.39)$$

Сумування по всіх компонентах дає [2]:

$$n = \sum_i n_{i_0} + \sum_i \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j = n_0 + \sum_j \left( \sum_i v_{i,j} \right) \varepsilon_j \quad (5.40)$$

Визначення загального стехіометричного числа  $v \left( \equiv \sum_i v_i \right)$  для одиничної реакції має свій аналог, тут за визначенням [2]:

$$v_j \equiv \sum_i v_{i,j} \quad (5.41)$$

Таким чином [2]:

$$n = n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j \quad (5.42)$$

Комбінація рівняння (5.42) та (5.39) дає мольну частку [2]:

$$y_i = \frac{n_{i_0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.43)$$

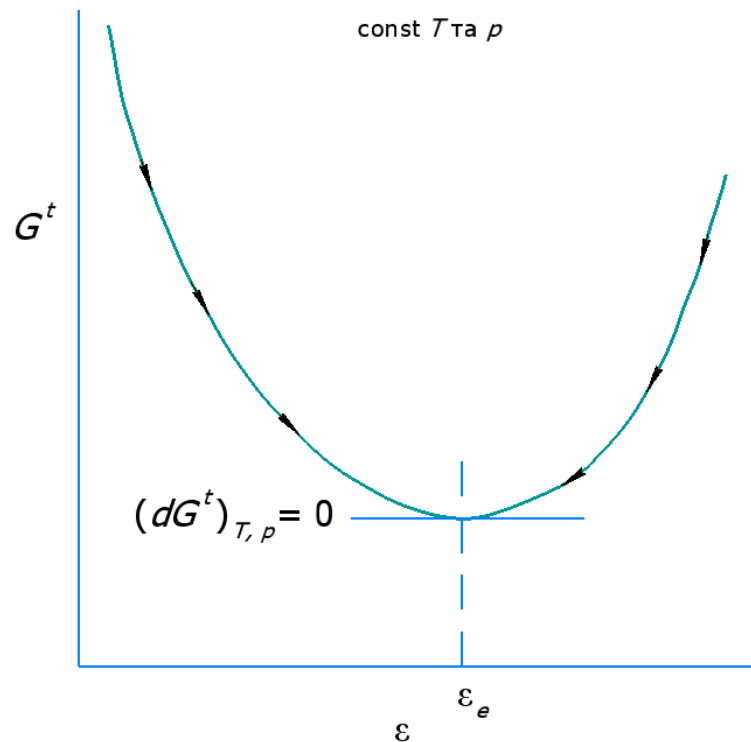
### 5.2.2 Застосування критерію рівноваги до хімічних реакцій

Вище було показано, що загальна енергія Гіббса закритої системи при постійних тиску та температурі має зменшуватися в необоротному процесі та що умови рівноваги досягаються, коли  $G^t$  досягає мінімального значення. В цьому рівноважному стані [2]:

$$\left( dG^t \right)_{T,p} = 0 \quad (5.44)$$

Отже, якщо суміш хімічних речовин не в хімічній рівновазі, будь-яка реакція, що відбувається при постійних температурі та тиску повинна зменшувати загальну енергію Гіббса системи. Значення цього для одиничної реакції проілюстровано на рисунку 5.19, яка показує схематичну діаграму  $G^t$  як функцію від  $\varepsilon$ , координати реакції. Оскільки  $\varepsilon$  – одинична змінна, що характеризує прогрес реакції, отже і склад системи, загальна енергія Гіббса при постійних температурі та тиску визначається  $\varepsilon$ . Стрілки вздовж кривої на рисунку 5.19, вказують напрямок змін в  $\left( dG^t \right)_{T,p}$ , які можливі через реакцію. Координата реакції має своє рівноважне значення  $\varepsilon_e$  в мінімумі кривої. Значенням рівняння (5.44) є те, що диференційне зміщення хімічної реакції може

відбувати в рівноважному стані без спричинення змін в загальній енергії Гіббса системи [2].



**Рисунок 5.19 – Схематичний графік загальної енергії як функції від координати реакції**

Рисунок 5.19 показує, дві значні особливості рівноважного стану для даних температури та тиску [2]:

- загальна енергія Гіббса  $G^t$  мінімальна;
- її диференціал дорівнює нулю.

Кожна з них може служити критерієм рівноваги. Отже, ми можемо написати вираз для  $G^t$  як функцію від  $\varepsilon$  та визначити значення  $\varepsilon$ , яке мінімізує  $G^t$ , або можна продиференціювати вираз, прирівняти до нуля, та розв'язати відносно  $\varepsilon$ . Остання процедура майже завжди використовується для одиничних реакцій (рисунок 5.19), та це веде до методу сталої рівноваги, як буде описано пізніше. Хоча метод сталої рівноваги може також бути застосований до багатьох реакцій, пряма мінімізація  $G^t$  часто є більш поширена [2].

Хоча вираз рівноваги розроблений для закритої системи при постійних температурі та тиску, вони не обмежені застосуванням до систем, які є дійсно закритими та досягають рівноважного стану шляхом

постійних тиску та температури. В певний момент рівноважний стан досягається, надалі змін не відбувається і система існує в цьому стані при постійних температурі та тиску. Як цей стан був насправді досягнутий не має значення. Як тільки відомо, що рівноважний стан існує при даних тиску та температурі, критерії засовують [2].

### 5.2.3 Стандартна зміна енергії Гіббса та стала рівноваги

Наступним кроком в застосуванні критерію рівноваги до хімічних реакцій є встановлення зв'язку між енергією Гіббса, яка мінімізується при рівновазі, та координати реакції. Взаємозв'язки між фундаментальними властивостями забезпечують вираз для загальної енергії Гіббса [2]:

$$d(n \cdot G) = (n \cdot V) dp - (n \cdot S) dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.45)$$

Якщо зміни в мольному числі  $n_i$  відбуваються в результаті хімічної реакції в закритій системі, у рівнянні (5.32) кожен множник  $dn_i$  може бути замінений добутком  $v_i d\varepsilon$ . Рівняння (5.45) тоді стає [2]:

$$d(n \cdot G) = (n \cdot V) dp - (n \cdot S) dT + \sum_i v_i \mu_i d\varepsilon \quad (5.46)$$

Оскільки  $n \cdot G$  є функцією стану, права частина рівняння є точним диференціальним виразом, таким чином [2]:

$$\sum_i v_i \mu_i = \left[ \frac{\partial (n \cdot G)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,p} = \left[ \frac{\partial (G^t)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,p} \quad (5.47)$$

Величина  $\sum_i v_i \mu_i$  представляє, в загальному випадку, ступінь зміни загальної енергії Гіббса системи з точки зору координат реакції при постійних температурі та тиску. Рисунок 5.19 показує, що ця величина дорівнює нулю в стані рівноваги. Критерій рівноваги хімічної реакції таким чином [2]:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (5.48)$$

Повторно наведемо визначення фугітивності речовини в розчині [2]:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(\hat{f}_i) \quad (5.49)$$

На додачу, можна записати для чистої речовини в її стандартному стані при тій же самій температурі [2]:

$$G_i^{\circ} = \Gamma_i(T) + RT \ln(f_i^{\circ}) \quad (5.50)$$

Різниця між рівняннями (5.49) та (5.50) буде [2]:

$$\mu_i - G_i^{\circ} = RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}\right) \quad (5.51)$$

Комбінування рівнянь (5.48) та (5.51), щоб усунути  $\mu_i$ , дає для рівноважного стану хімічних реакцій [2]:

$$\sum_i \nu_i \left[ G_i^{\circ} + RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}\right) \right] = 0 \quad (5.52)$$

або

$$\sum_i \nu_i G_i^{\circ} + RT \sum_i \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}\right)^{\nu_i} = 0 \quad (5.53)$$

або

$$\ln\left(\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}\right)^{\nu_i}\right) = \frac{-\sum_i \nu_i G_i^{\circ}}{RT} \quad (5.54)$$

В рівнянні (5.54) добуток береться по всім компонентам. В експоненційній формі це рівняння стає [2]:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^{\circ}}\right)^{\nu_i} = K \quad (5.55)$$

де визначення  $K$  та його логарифму буде [2]:

$$K \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \quad (5.56)$$

$$\ln(K) \equiv \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} \quad (5.57)$$

Також за визначенням [2]:

$$\Delta G^{\circ} \equiv \sum_i \nu_i G_i^{\circ} \quad (5.58)$$

Оскільки  $G_i^{\circ}$  – властивість чистої речовини в її стандартному стані при фіксованому тиску, вона залежить лише від температури. Отже,



рівняння (5.58) означає, що  $\Delta G^\circ$ , а разом з ним і  $K$ , також є функціями лише від температури [2].

**Незважаючи на її залежність від температури,  $K$  називається сталою рівноваги для реакції;  $\Delta G^\circ$  стандартною зміною енергії Гіббса реакції.**

Відношення фугітивностей в рівнянні (5.55) забезпечує зв'язок між рівноважним станом, який становить інтерес, та стандартним станом індивідуальної речовини, для якого припускається, що дані доступні. Стандартні стани є довільними, але вони повинні завжди бути при рівноважній температурі. Вибрані стандартні стани не повинні бути однаковими для всіх компонентів, які беруть участь у реакції. Однак для окремих речовин, стандартні стани представляються  $G_i^\circ$ , що має бути тим же станом, що і для фугітивності речовин  $f_i^0$  [2].

Функція  $\Delta G_i^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_i^\circ$  в рівнянні (5.58) є різницею між енергією Гіббса продуктів та реагентів (зважених їх стехіометричними коефіцієнтами), коли кожен компонент знаходиться в його стандартному стані, як чиста речовина при тиску стандартного стану, але при температурі системи. Отже, значення  $\Delta G^\circ$  зафіксоване одного разу для температури встановлюється та воно незалежне від тиску складу. Всі інші стандартні зміни властивостей реакцій визначаються аналогічно. Отже, для узагальненої властивості  $M$  [2]:

$$\Delta M^\circ \equiv \sum_i \nu_i M_i^\circ \quad (5.59)$$

В узгодженні з цим,  $\Delta H^\circ$  та  $\Delta C_p^\circ$  є функціями лише температур для даної реакції, та і вони відносяться один до одної аналогічно до властивостей чистих речовин [2].

Наприклад, відношення між стандартною теплотою реакції та стандартною енергією Гіббса може бути отримано з рівняння, записаного для компонента  $i$  в його стандартному стані [2]:

$$\Delta H^\circ = -RT^2 \frac{d(G_i^\circ / RT)}{dT} \quad (5.60)$$

Повні похідні тут є прийнятними, оскільки властивості в стандартному стані є функціями лише температури. Множення обох частин цього рівняння на  $v_i$  та сумування по всіх речовинах дає [2]:

$$\sum_i H^\circ = -RT^2 \frac{d\left(\sum_i v_i G_i^\circ / RT\right)}{dT} \quad (5.61)$$

або з урахуванням рівняння (5.60), можна записати [2]:

$$\sum_i H^\circ = -RT^2 \frac{d\left(\sum_i \Delta G_i^\circ / RT\right)}{dT} \quad (5.62)$$

#### 5.2.4 Вплив температури на сталу рівноваги

Оскільки температура стандартного стану є температурою рівноважної суміші, зміна стандартних властивостей реакції, таких як  $\Delta G^\circ$  та  $\Delta H^\circ$  змінюються з температурою. Залежність  $\Delta G^\circ$  від температури описується рівнянням (5.62), яке може бути переписане [2]:

$$\frac{d(\Delta G^\circ / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (5.63)$$

З точки зору рівняння (5.57), рівняння (5.63) стає [2]:

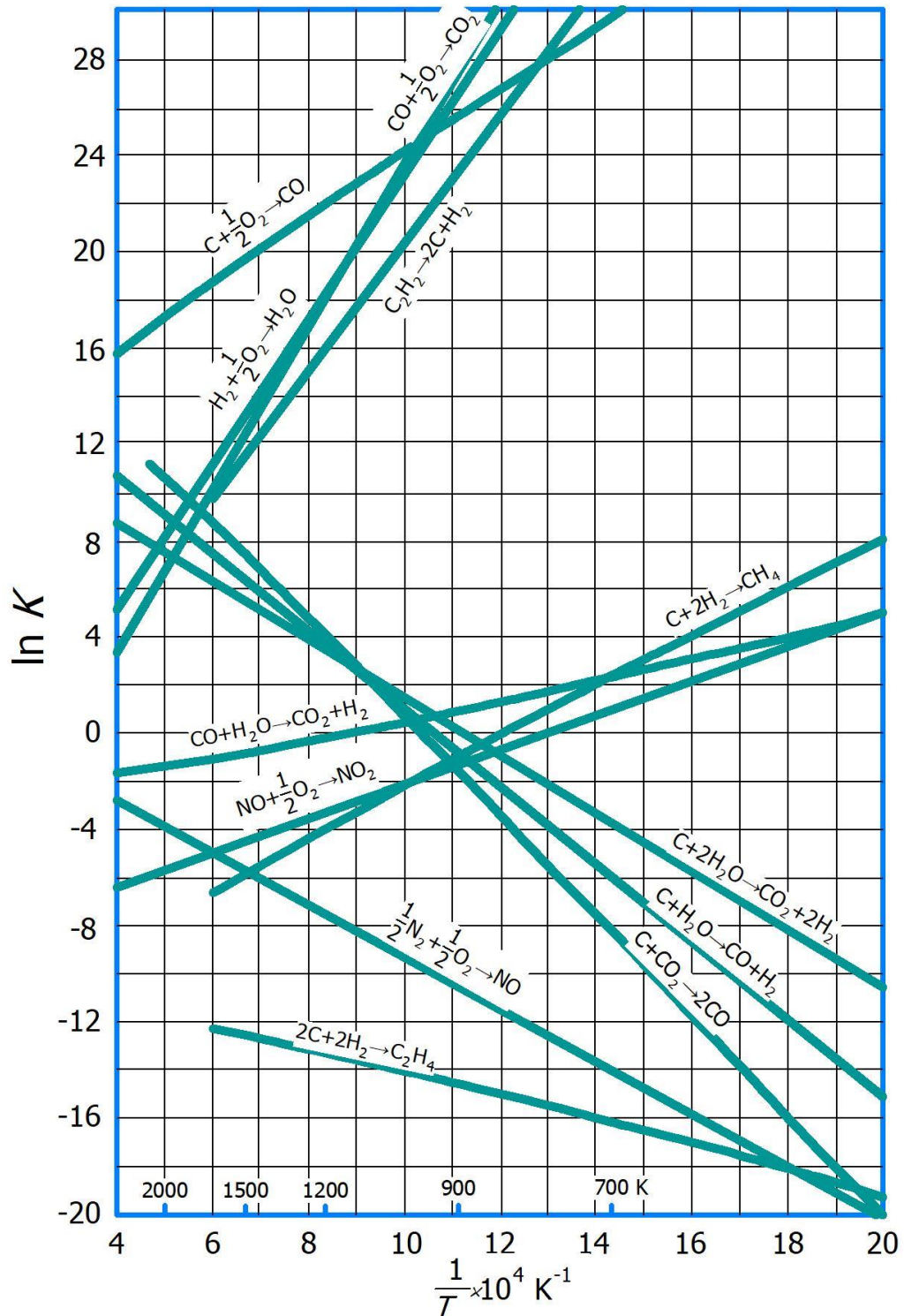
$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (5.64)$$

Рівняння (5.64) описує вплив температури на сталу рівноваги, а отже і на рівноважну конверсію. Якщо  $\Delta H^\circ$  від'ємна, тобто реакція екзотермічна, стала рівноваги зменшується зі зростанням температури. Навпаки,  $K$  зростає з  $T$  для ендотермічних реакцій [2].

Якщо  $\Delta H^\circ$ , стандартна зміна ентальпії реакції, припускається незалежною від температури, інтегрування рівняння (5.64) від конкретної температури  $T'$  до довільної температури  $T$  веде до простого результату [2]:

$$\ln\left(\frac{K}{K'}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \quad (5.65)$$

Це приблизне рівняння означає, що графік  $K$  залежно від оберненої абсолютної температури є пряма лінія. Рисунок 5.20, графік залежності  $K$  від  $1/T$  для деяких звичних реакцій, ілюструє це співвідношення майже лінійно. Отже, рівняння (5.65) забезпечує точне відношення для інтерполяції та екстраполяції даних щодо сталої рівноваги [2].



**Рисунок 5.20 – Стала рівноваги як функція температури [2]**

Строгий аналіз впливу температури на сталу рівноваги ґрунтується на визначенні енергії Гіббса, записаної для хімічних речовин в їх стандартному стані [2]:

$$G_i^{\circ} = H_i^{\circ} - T \cdot S_i^{\circ} \quad (5.66)$$

Множення на  $\nu_i$  та сумування по всім речовинам дає [2]:

$$\sum_i \nu_i G_i^{\circ} = \sum_i \nu_i H_i^{\circ} - T \sum_i \nu_i S_i^{\circ} \quad (5.67)$$

Застосовуючи визначення стандартної зміни властивостей реакції, це записується як [2]:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (5.68)$$

Стандартна теплота реакції пов'язана з температурою відношенням [2]:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT \quad (5.69)$$

Температурна залежність зміни стандартної ентропії реакції отримується аналогічно. Для речовини  $i$  ентропія стандартного стану при постійному тиску стандартного стану  $p^{\circ}$  може бути записана [2]:

$$dS_i^{\circ} = C_{p_i}^{\circ} \frac{dT}{T} \quad (5.70)$$

Множення на  $\nu_i$ , сумування по всіх речовинах та застосування визначення стандартної зміни властивості реакції дає [2]:

$$d\Delta S_i^{\circ} = \Delta C_{p_i}^{\circ} \frac{dT}{T} \quad (5.71)$$

Інтегрування дає [2]:

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_0^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{p_i}^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad (5.72)$$

де  $\Delta S^{\circ}$  та  $\Delta S_0^{\circ}$  – стандартні зміни ентропії реакції при температурі  $T$  та при початковій температурі  $T_0$  відповідно. Рівняння (5.68), (5.69) та (5.72) комбінують, щоб отримати [2]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta G_p^\circ}{R} dT - T \Delta S_0^\circ - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{p_i}^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (5.73)$$

$\Delta S_0^\circ$  може бути виключене з рівняння через відношення [2]:

$$\Delta S_0^\circ = \frac{\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ}{T_0} \quad (5.74)$$

Виконання цього, дає наступне [2]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - \frac{T}{T_0} (\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (5.75)$$

Насамкінець, ділення на  $RT$  дає [2]:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (5.76)$$

Згадуючи, що  $\ln(K) = -\Delta G^\circ / RT$ .

Отже,  $\Delta G^\circ / RT (= \ln K)$ , як описується рівнянням (5.76), швидко розраховується при будь-якій температурі зі стандартних теплот реакцій та стандартних змін енергії Гіббса реакції при початковій температурі (зазвичай 298,15 K), та двох функцій, які можуть бути оцінені стандартними обчислювальними процедурами [2].

Попередні рівняння можуть бути перетворені так, що якщо розкласти  $K$  на три множники, кожен представляє базовий внесок до його значення [2]:

$$K = K_0 K_1 K_2 \quad (5.77)$$

Перший множник  $K_0$  представляє сталу рівноваги при стандартній температурі  $T_0$  [2]:

$$K_0 \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\circ}{RT_0}\right) \quad (5.78)$$

Другий множник  $K_1$  – множник, який враховує основний ефект температури, таким чином є сталою рівноваги при температурі  $T$ , коли тепловий ефект реакції припускається незалежним від температури [2]:

$$K_1 \equiv \exp \left[ \frac{\Delta H_0^\circ}{RT_0} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (5.79)$$

Третій множник  $K_2$  враховує значно менший вплив температури, що виникає зі зміни  $\Delta H^\circ$  з температурою [2]:

$$K_2 \equiv \exp \left( -\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \right) \quad (5.80)$$

З поліноміальними представленнями теплоємностей, рівняння (5.80) може бути спрощене [2]:

$$K_2 \equiv \exp \left\{ A \left[ \ln \frac{T}{T_0} - \frac{T - T_0}{T} \right] + \frac{1}{2} \Delta B \frac{(T - T_0)^2}{T} + \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \Delta C \frac{(T - T_0)^2 (T - 2T_0)}{T} + \frac{1}{2} \Delta D \frac{(T - T_0)}{T^2 T_0^2} \right\} \quad (5.81)$$

Значення стандартних енергій Гіббса для багатьох реакцій наводиться в довідковій літературі [5].

### 5.3 Аналітичні методи розрахунку параметрів рівноважного стану

#### 5.3.1 Аналітичні методи для рівноваги пара/рідина

В пункті 5.1 описана якісна картина фазової рівноваги, зокрема діаграми, які характеризують рівноважний стан систем. Для використання таких методів необхідні емпірично отримані дані, які не завжди доступні. Тому в таких випадках варто користуватися аналітичними підходами.

Залежності для рівноваги пара/рідина (а також інші залежності для міжфазної рівноваги) необхідні для вирішення багатьох інженерних задач. Необхідні дані можуть бути знайдені експериментом, але такі вимірювання не завжди можливі, навіть для бінарних систем, та вони суттєво ускладнюються, якщо кількість складових компонентів зростає. Це стимулює застосування термодинаміки до встановлення розрахункових залежностей фазової рівноваги [3].

Загальна задача РПР включає систему з  $N$  складових компонентів, для яких незалежними змінними є  $T, p, N-1$  мольних часток в рідкій фазі та  $N-1$  мольних часток в паровій фазі (відмітимо, що  $\sum_i x_i = 1$  та  $\sum_i y_i = 1$ , де  $x_i$  та  $y_i$  представляють мольні частки в рідкій та паровій фазі відповідно). Отже, існує  $2N$  незалежних змінних, та застосування правила фаз показує, що точно  $N$  з цих змінних повинні бути зафіксовані для встановлення інтенсивного стану системи. Це значить, що одного разу зафіксовані  $N$  змінних були визначені, решта  $N$  змінних можна визначити одночасним розв'язком  $N$  відношень рівноваги [3]:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.82)$$

де індекси  $l$  та  $v$  позначають рідку та парову фази, відповідно.

На практиці,  $T$  чи  $p$ , чи будь-який склад рідкої або парової фази визначений, отже фіксує  $1+(N-1)=N$  незалежних змінних. Решта  $N$  змінних є предметом розрахунків, за умови, що задовільна інформація доступна, щоб дозволити визначення всіх термодинамічних властивостей [3].

### 5.3.1.1 Підхід гамма/фі

Для багатьох систем РПР, які становлять інтерес, тиск достатньо низький, що відносно прості рівняння стану, такі як віріальні рівняння з двома доданками, є задовільними для парової фази. Поведінка рідкої фази, з іншого боку, може бути зручно описана виразами для надлишкової енергії Гіббса, з якої визначаються коефіцієнти активності. Фугітивності компонентів  $i$  в рідкій фазі тоді даються за рівнянням (2.160), записаним [3]:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i \quad (5.83)$$

тоді фугітивність парової фази описується рівнянням (2.127), записаним [3]:

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i p \quad (5.84)$$

Рівняння (5.82) тоді виражається як [3]:

$$\gamma_i x_i f_i = \hat{\phi}_i^v y_i p \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.85)$$

Ідентифікуючі індекси  $i$  та  $v$  тут опущені з розумінням того,  $\gamma_i$  та  $f_i$  – властивості рідкої фази, тоді як  $\hat{\phi}_i$  – властивість парової фази. Застосування рівняння (5.85) представляє те, що відомо як підхід гамма/фі до розрахунків РПР [3].

Оцінка  $\hat{\phi}_i$  здійснюється зазвичай за рівнянням (4.96), на основі віриального рівняння стану з двома доданками, але інші рівняння, такі як рівняння (4.100), також можуть бути застосовані. Коефіцієнт активності  $\gamma_i$  оцінений рівнянням (2.175), яке зв'язує  $\ln \gamma_i$  з  $G^E/RT$  як парціальну властивість. Отже, що вимагається для рідкої фази – це відношення між  $G^E/RT$  та складом. Рівняння, що традиційно використовуються для таких цілей, вже були описані [3].

Фугітивність  $f_i$  чистої стисненої рідини  $i$  повинна бути оцінена при  $T$  та  $P$  рівноважної суміші. Це робиться в два кроки. Спершу, розраховуються коефіцієнти фугітивності насиченої пари  $\phi_i^v = \phi_i^{\text{sat}}$  за інтегральною формою рівняння (4.37), записаного для чистого компоненту  $i$  та оцінене при температурі  $T$  та відповідному тиску пари  $p = p_i^{\text{sat}}$ . Рівняння (5.82) записане для чистого компоненту  $i$  стає [3]:

$$f_i^v = f_i^j = f_i^{\text{sat}} \quad (5.86)$$

де  $f_i^{\text{sat}}$  вказує, що значення як для насиченої пари, так і для насиченої рідини. Відповідний коефіцієнт фугітивності становить [3]:

$$\phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i^{\text{sat}}}{p_i^{\text{sat}}} \quad (5.87)$$

Цей коефіцієнт фугітивності рівнозначно застосовується для насиченої пари та насиченої рідини при даній температурі  $T$ . Рівняння (5.86) може бути, таким чином, еквівалентно записане [3]:

$$\phi_i^v = \phi_i^j \quad (5.88)$$

Другий крок – оцінка зміни фугітивності рідини зі зміною тиску до значення вище або нижче  $p_i^{\text{sat}}$ . Для цих ізотермічних змін стану від насиченої рідини при  $p_i^{\text{sat}}$  до рідини при тиску  $p$ . Рівняння (2.161) інтегрується, щоб отримати [3]:



$$G_i - G_i^{\text{sat}} = \int_{p_i^{\text{sat}}}^p V_i dp \quad (5.89)$$

Рівняння (2.118) тоді записане двічі: для  $G_i$  та  $G_i^{\text{sat}}$ . Підстановка забезпечує інший вираз для  $G_i - G_i^{\text{sat}}$  [3]:

$$G_i - G_i^{\text{sat}} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} \quad (5.90)$$

Прирівнювання двох виразів для  $G_i - G_i^{\text{sat}}$  дає [3]:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p V_i dp \quad (5.91)$$

Оскільки,  $V_i$  молярний об'єм рідкої фази дуже слабка функція від  $p$  при температурах значно нижчих за  $T_G$ , чудове наближення часто отримується, коли оцінка інтеграла ґрунтується на припущенні, що  $V_i$  – константа при значенні насиченої рідини  $V_i'$  [3]:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{V_i' (p - p_i^{\text{sat}})}{RT} \quad (5.92)$$

Підстановка  $f_i^{\text{sat}} = \phi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}}$  (рівняння (5.87)), та розв'язок для  $f_i$  дає [3]:

$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} p_i^{\text{sat}} \exp \frac{V_i' (p - p_i^{\text{sat}})}{RT} \quad (5.93)$$

Експоненційний вираз відомий як фактор Пойнтінга.

Рівняння (5.85) тепер може бути записане [3]:

$$y_i p \Phi_i = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.94)$$

де

$$\Phi_i = \left( \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \right) \exp \frac{-V_i' (p - p_i^{\text{sat}})}{RT} \quad (5.95)$$

Якщо оцінка  $\phi_i^{\text{sat}}$  та  $\hat{\phi}_i$  здійснюється за рівнянням (4.87) та рівнянням (4.96), це спрощується до [3]:

$$\Phi_i = \exp \left[ \frac{p\bar{B}_i - p_i^{\text{sat}} B_{ii} - V_i' (p - p_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (5.96)$$

де  $\bar{B}_i$  визначається за рівнянням (4.95) [3]:

$$\bar{B}_i \equiv \left[ \frac{\partial(nB)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} = 2 \sum_L y_k B_{ki} - B \quad (5.97)$$

з  $B$  оціненим за рівнянням (4.78).

$N$  рівнянь, представлених рівнянням (5.94) в поєднанні з рівняння (5.96) можуть бути використані для розв'язку  $N$  невизначених змінних фазової рівноваги. Для багатокомпонентних систем розрахунок є невизначеним, але добре підходить для комп'ютерного розвитку [3].

Коли рівняння (5.94) застосовне до РПР, для якої парова фаза є ідеальним газом, а рідка фаза – ідеальним розчином, воно спрощується до дуже простого виразу. Для ідеального газу, коефіцієнти фугітивності  $\hat{\phi}_i$  та  $\phi_i^{\text{sat}}$  дорівнюють одиниці, та права сторона рівняння (5.95) зменшується до фактору Пойнтінга. Для систем, які тут становлять інтерес, цей фактор завжди дуже близький до одиниці, а для практичних цілей  $\Phi_i = 1$ . Для ідеальних розчинів, коефіцієнт активності  $\gamma_i$  також одиниця. Рівняння (5.94) таким чином спрощується до [3]:

$$\gamma_i p = x_i p_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.98)$$

Рівняння (5.98) виражає закон Рауля. В цьому найпростішому можливому рівнянні для РПР  $i$  як таке, не забезпечує реалістичного представлення реальної поведінки більшості систем. Тим не менше, воно корисне як стандарт для порівняння [3].

Коли відповідне рівняння кореляції для  $G^E$  не доступне, надійні оцінки коефіцієнтів активності можуть бути отримані з кореляцій групового внеску. Аналітичний розв'язок метод груп (ASOG) та метод UNIFAC добре розвинені [3].

### 5.3.1.2 Зниження об'єму даних

Кореляція для  $G^E$  та коефіцієнтів активності, ґрунтуються на даних РПР, взятих при низьких та середніх тисках. Методи групового вкладу ASOG та UNIFAC залежать від достовірності параметрів, оцінених за

великої бази таких даних. Процес знаходження прийнятних аналітичних відношень для  $g (\equiv G^E/RT)$ , як функцію від незалежних змінних  $T$  та  $x_1$ , таким чином забезпечуючи кореляцію даних РПР, відома як зниження об'єму даних. Хоча  $g$  в принципі також є функцією  $p$ , залежність настільки слабка, що вона універсально та адекватно ігнорується. Наведений тут опис обробки даних зроблений для бінарних систем при ізотермічних умовах [3].

Надалі припускається, що існує рівняння внутрішньо здатне представити коректні значення  $G^E$  для рідкої фази як функцію  $x_1$  [3]:

$$g \equiv G^E / RT = G(x_1, \alpha, \beta, \dots) \quad (5.99)$$

де  $\alpha$ ,  $\beta$  і таке інше, представляють підгонні параметри.

Вимірюваними змінними бінарної РПР є  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $T$  та  $p$ . Експериментальні значення коефіцієнтів активності компонента  $i$  в рідині пов'язаний з цими змінними, рівнянням (5.94), записаним [3]:

$$\gamma_i^o = \frac{y_i^o p^o}{x_i p_i^{\text{sat}}} \Phi_i \quad (i = 1, 2) \quad (5.100)$$

де  $\Phi_i$  визначається за рівнянням (5.95), та символом  $^o$  позначені експериментальні значення. Просте відношення сумування аналогічне до рівняння (2.179) визначає експериментальне значення  $g^o$  [3]:

$$g^o \equiv x_1 \ln \gamma_1^o + x_2 \ln \gamma_2^o \quad (5.101)$$

Більш того, рівняння (2.178), рівняння Гіббса/Дюема, може бути записане для експериментальних значень в бінарній системі як [3]:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1^o}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^o}{dx_1} = 0 \quad (5.102)$$

Оскільки експериментальні вимірювання піддаються систематичній похибці, ряди значень  $\ln \gamma_1^o$  та  $\ln \gamma_2^o$  визначені за експериментами, можуть не задовольняти, тобто можуть бути не узгоджені з рівнянням Гіббса/Дюема. Отже, рівняння (5.102) застосовне до рядів експериментальних значень стає тестом термодинамічної відповідності даних, а не придатності загального відношення [3].

Значення  $g$  отримане з кореляційного рівняння (5.99) та назване отримане значення, та поєднані отримані значення коефіцієнтів активності отримуються зі спеціалізації рівнянь (2.88) та (2.89) [3]:

$$\gamma_1 = \exp\left(g + x_2 \frac{dg}{dx_1}\right) \quad (5.103)$$

$$\gamma_2 = \exp\left(g - x_1 \frac{dg}{dx_1}\right) \quad (5.104)$$

Ці два рівняння можуть бути поєднані, що дає [3]:

$$\frac{dg}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (5.105)$$

Ці рівняння застосовні до значень отриманих властивостей. Відповідні експериментальні значення визначаються диференціюванням рівняння (5.101) [3]:

$$\frac{dg^o}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^o}{dx_1} + \ln \gamma_1^o + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^o}{dx_1} - \ln \gamma_2^o \quad (5.106)$$

або

$$\frac{dg^o}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1^o}{\gamma_2^o} + x_2 \frac{d \ln \gamma_1^o}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^o}{dx_1} \quad (5.107)$$

Віднімання рівняння (5.107) від рівняння (5.105) дає [3]:

$$\frac{dg}{dx_1} - \frac{dg^o}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^o}{\gamma_2^o} - \left( x_1 \frac{d \ln \gamma_1^o}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^o}{dx_1} \right) \quad (5.108)$$

Різниця між подібними доданками представляє залишки між отриманими та експериментальними значення. Визначаючи ці залишки як [3]:

$$\delta g \equiv g - g^o \quad (5.109)$$

та

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \equiv \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^o}{\gamma_2^o} \quad (5.110)$$

Представимо ці рівняння у формі [3]:

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \left( x_2 \frac{d \ln \gamma_1^o}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^o}{dx_1} \right) \quad (5.111)$$

Якщо ряд даних зменшений так, що робить залишок  $\delta g$  розсіяним близько нуля, тоді похідна в лівій частині ефективно дорівнює нулю, та розглядуване рівняння стає [3]:

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = x_2 \frac{d \ln \gamma_1^o}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^o}{dx_1} \quad (5.112)$$

Права сторона цього рівняння є точно визначеною кількістю, яка згідно рівняння (5.102), рівняння Гіббса/Дюема, повинно дорівнювати нулю для узгоджених даних. Залишок з ліва, таким чином, безпосередньо характеризує відхилення від рівняння Гіббса/Дюема. Ступінь, до якого значення цього залишку не можуть розсіюватися навколо нуля, визначає відхилення даних від узгодженості з точки зору цього рівняння. [3].

Щойно описана процедура зменшення обсягу даних забезпечує параметри в кореляційному рівнянні для  $g$ , що робить залишок  $\delta g$  зосередженим в околі нуля. Це зазвичай супроводжується знаходженням параметрів, які мінімізують суму квадратів залишків. Якщо ці параметри були одного разу визначені, вони можуть бути використані для розрахунку визначених значень як тиску  $p$ , так і складу пари  $y_1$ . Рівняння (5.94) розв'язане для  $y_1 p$  та записане для компоненту 1 та для компоненту 2. Додавання цих двох рівнянь дає [3]:

$$p = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^{\text{sat}}}{\Phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 p_2^{\text{sat}}}{\Phi_2} \quad (5.113)$$

тоді як рівняння (5.94)

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^{\text{sat}}}{\Phi_1 p} \quad (5.114)$$

Ці рівняння дозволяють розрахувати первинні залишки [3]:

$$\delta p \equiv p - p^o \quad (5.115)$$

та

$$\delta y_1 \equiv y_1 - y_1^o \quad (5.116)$$

Якщо експериментальні значення  $p^o$  та  $Y_1^o$  близько відтворюються кореляційним рівнянням для  $g$ , тоді ці залишки, оцінені при експериментальних значеннях  $x_1$  розкидаються навколо нуля. Це – результат отриманий, коли дані термодинамічно узгоджені. Коли вони не узгоджені, ці залишки не розкидаються навколо нуля, та кореляція для  $g$  не точно відтворює експериментальні значення  $p^o$  та  $Y_1^o$ . Такі кореляції, насправді, надмірно розходяться. Альтернативою є обробляти лише дані  $p$ - $x_1$ ; це можливо, оскільки ряди даних  $p$ - $x_1$ - $Y_1$  включають більше інформації, ніж необхідно. Припускаючи, що кореляційне рівняння прийнятне для даних, необхідно лише шукати дані для параметрів  $\alpha$ ,  $\beta$  і таке інше, які приводять тиск до рівняння (5.113), які близькі до вимірюваних значень наскільки це можливо. Звичайною процедурою є мінімізація суми квадратів залишків, відома як метод Бейкера. Він забезпечує найкращий можливий підгін експериментальних тисків. Коли експериментальні дані не задовольняють рівняння Гіббса-Дюема, він не може точно представити експериментальні значення  $\delta p$ ; однак, він забезпечує кращий підгін, ніж процедура, що мінімізує суму квадратів залишків [3].

Слід відмітити той факт, що метод Бейкера не вимагає експериментальних значень  $Y_1^o$ . Отже, кореляційні параметри  $\alpha$ ,  $\beta$  тощо, можуть бути оцінені з підряду даних  $p$ - $x_1$ . Зараз, насправді, звичайною практикою є вимірювання лише таких даних. Вони, звісно, не є предметом для перевірки відповідності рівнянню Гіббса/Дюема [3].

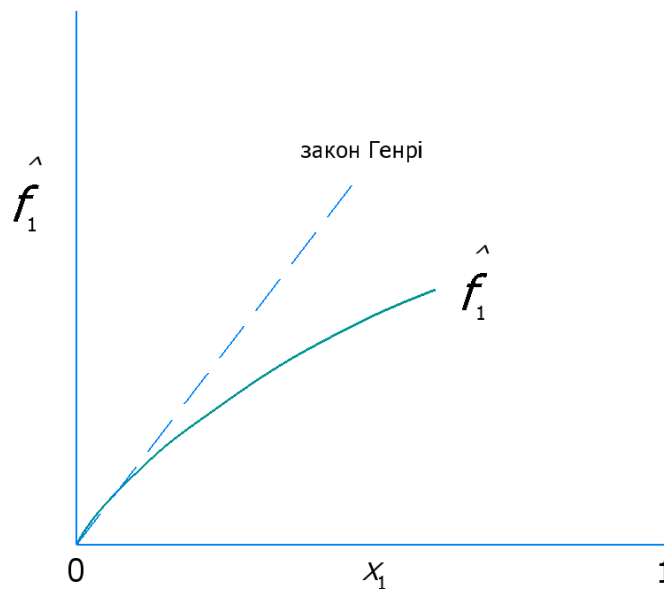
### 5.3.1.3 Системи розчинена речовина/розчинник

Підхід гамма/фі для розрахунків РПР передбачає знання тиску пари кожного компоненту при температурі, що становить інтерес. Для деякого компонента бінарної системи 1, позначеного як розчинена речовина, яка є або нестабільна при температурі системи, або є надкритичною ( $T > T_c$ ). Тиск її пари не може бути виміряний, та її фугітивність як чистої рідини при температурі системи  $f_1$  не може бути розрахована за рівнянням (5.94) [3].

Рівняння (5.94) та (5.95) є застосовними до компоненту 2, позначеному як розчинник, але не розчиненою речовиною, для яких

необхідний альтернативний підхід. Рисунок 5.21 показує типовий графік фугітивності рідкої фази розчиненої речовини  $\hat{f}_1$ , якщо її мольна частка  $x_1$  при постійній температурі. Оскільки крива, що представляє  $\hat{f}_1$ , не поширюється на весь діапазон значень до  $x_1$ , розташування  $\hat{f}_1$ , фугітивності рідкої фази чистого компонента 1, не встановлює. Дотична лінія на початку, представляє закон Генрі, забезпечує альтернативну інформацію. Нахил дотичної лінії є константою Генрі, яка визначається як [3]:

$$k_1 \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} \quad (5.117)$$



**Рисунок 5.21 – Графік фугітивності розчиненої речовини  $\hat{f}_1$  як функції від мольної частки**

Це – визначення  $k_1$  для температури  $T$  та для тиску, що дорівнює тиску пари чистого розчинника  $p_2^{\text{sat}}$ .

Коефіцієнт активності розчиненої речовини при нескінченному розбавленні [3]:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1 \hat{f}_1} = \frac{1}{\hat{f}_1} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} \quad (5.118)$$

З точки зору рівняння (5.117), це стає  $\gamma_1^\infty = k_1 / f_1$  або

$$f_1 = \frac{k_1}{\gamma_1^\infty} \quad (5.119)$$

де  $\gamma_1^\infty$  представляє значення коефіцієнта активності при нескінченному розбавленні. Оскільки  $k_1$  та  $\gamma_1^\infty$  оцінені при  $p_2^{\text{sat}}$ , цей тиск також застосовний до  $f_1$ . Однак, вплив  $p$  на фугітивність рідкої фази, що описується фактором Пойнтінга, дуже малий та для практичних потреб ним зазвичай можна знехтувати. Отже, коефіцієнт активності для розчиненої речовини визначається за [3]:

$$\gamma_1 \equiv \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{y_1 p \hat{\phi}_1}{x_1 f_1} \quad (5.120)$$

тоді стає:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 p \hat{\phi}_1 \gamma_1^\infty}{x_1 k_1} \quad (5.121)$$

Для розчиненої речовини, це рівняння займає місце рівняння (5.94) та (5.95). Розв'язок для  $y_1$  дає [3]:

$$y_1 = \frac{x_1 (\gamma_1 / \gamma_1^\infty) k_1}{\hat{\phi}_1 p} \quad (5.122)$$

Для розчинника, компонента 2, аналогом рівняння (5.114) є [3]:

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 p_2^{\text{sat}}}{\Phi_2 p} \quad (5.123)$$

Оскільки  $y_1 + y_2 = 1$ .

Відмітимо, що та ж кореляція, що забезпечує оцінку  $\gamma_1$ , також дозволяє оцінити  $\gamma_1^\infty$  [3].

Залишається проблема знаходження константи Генрі з доступних даних РПР. Для рівноваги [3]:

$$\hat{f}_1 \equiv \hat{f}_1' = \hat{f}_1^v = y_1 p \hat{\phi}_1 \quad (5.124)$$

Ділення на  $x_1$  дає [3]:



$$\frac{\hat{f}_1}{x_1} = p \hat{\phi}_1 \frac{y_1}{x_1} \quad (5.125)$$

Константа Генрі за визначенням є границею при  $x_1 \rightarrow 0$  відношення в лівій частині рівняння, таким чином [3]:

$$k_1 = p \hat{\phi}_1 \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{y_1}{x_1} \quad (5.126)$$

Граничне значення  $y_1/x_1$  може бути знайдене побудовою графіка залежності  $y_1/x_1$  від  $x_1$  та екстраполяція до нуля [3].

#### 5.3.1.4 Відношення рівноваги

Вимірювання як даний хімічний компонент розподіляється між рідкою та паровою фазами є відношенням рівноваги [3]:

$$K = \frac{y_1}{x_1} \quad (5.127)$$

Зазвичай називається просто значення  $K$ , воно нічого не додає до знань термодинамічної рівноваги. Однак, його використання може бути зроблене для обчислювальної зручності, що дозволяє формальне усунення одного ряду мольних часток  $\{y_i\}$  та  $\{x_i\}$  на користь іншого. Більш того, воно характеризує легкість складових компонентів. Для легких компонентів, які мають тенденцію концентруватися в паровій фазі,  $K > 1$ ; для важких компонентів, які концентруються в рідкій фазі,  $K < 1$  [3].

Емпіричні кореляції для значень  $K$  важко знайти в літературі. Його власна оцінка може бути отримана безпосередньо з рівняння (5.85) [3]:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_1}{\hat{\phi}_i p} \quad (5.128)$$

Якщо застосувати закон Рауля, це стає  $K_i = p_i^{\text{sat}} / p$ . В загальному випадку, значення  $K$  є функціями  $T$ ,  $p$ , складу рідини та складу пари, що робить їх прямі та точні кореляції неможливими. Ті кореляції, що існують, є приблизними та суттєво обмежені в застосуванні. Кореляція ДеПрістера, наприклад дає значення  $K$  для легких вуглеводнів [3].

### 5.3.1.5 Підхід рівнянь стану

Хоча підхід гамма/фі до РПР  $\epsilon$ , в принципі, в загальному випадку застосовні до систем, що містять субарктичні компоненти, на практиці він знаходить застосування переважно коли тиски не більші за декілька бар. Більш того, вони найбільш задовільні для кореляцій даних при постійній температурі. Температурна залежність для параметрів в виразах для  $G^E$  включають лише для рівнянь локального складу, і вони є щонайкраще лише приблизними [3].

Загально застосовною альтернативою для підходу гамма/фі отримуються, коли рідка та парова фази описуються однаковими рівняннями стану. Для визначення рівняння коефіцієнта фугітивності, рівняння (2.121) може бути застосоване до кожної фази [3]:

Рідка:

$$\hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l x_i p \quad (5.129)$$

Парова:

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i p \quad (5.130)$$

Рівняння (5.82) тепер стає [3]:

$$x_i \hat{\phi}_i^l = y_i \hat{\phi}_i^v \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (5.131)$$

Це представляє склад  $x_i$  та  $y_i$  в рівняннях рівноваги, але ніщо не є явно вираженим, оскільки  $\hat{\phi}_i$  є функціями не лише  $T$  та  $p$ , а й складу. Отже, рівняння (5.131) представляє  $N$  комплексів відношень, що зв'язують  $T$ ,  $p$ ,  $x_i$  та  $y_i$ , що підходять для комп'ютерного розв'язку. При наявності відповідного рівняння стану, те чи інше рівняння з (4.73) по (4.76) забезпечує формулу для вираження  $\hat{\phi}_i$ , як функцій  $T$ ,  $p$  та складу [3].

Через невідповідності в емпіричних правилах змішування, які як ті, що описані рівняннями (4.108) та (4.109), підхід рівнянь стану був довго обмежений системами, що демонструють незначне та контрольоване відхилення від поведінки ідеального розчину в рідкій фазі, наприклад до систем, що містять вуглеводні та кріоорганічні рідини. Однак, представлений Вонгом та Сандлером новий клас правил змішування для

кубічних рівнянь стану значно розширив корисність його застосування до РПР [3].

Рівняння стану Соаве/Редліха/Квонга (СРК) та Пенга/Робінсона (ПР), були розвинені спеціально для розрахунків РПР.

Вони мають вигляд [3]:

$$P = \frac{RT}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T)}{(V_i - \varepsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)} \quad (5.132)$$

та

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)} \quad (5.133)$$

Параметри в рівняннях (5.132) та (5.133) наведені в [3]. Також можна показати, що [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (Z - 1) - \ln \frac{(V - b)Z}{V} + \frac{a/bRT}{\varepsilon - \sigma} \left( 1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right) \ln \frac{V + \sigma b}{V + \varepsilon b} \quad (5.133)$$

Коли скомбіновані з теоретично обґрунтованими правилами змішування Вонга/Сандлера для параметрів  $a$  та  $b$  ці рівняння забезпечують засіб для точної кореляції та передбачення даних РПР [3].

Перші з правил змішування Вонга/Сандлера стосуються різниці в суміші кількостей  $b$  та  $a/RT$  для відповідних різниць (позначених індексами) для чистих компонентів [3]:

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_p \sum_q x_p x_q E_{pq} \quad (5.134)$$

де

$$E_{pq} \equiv \frac{1}{2} \left( b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT} \right) (1 - k_{pq}) \quad (5.135)$$

Коефіцієнти бінарної взаємодії  $k_{pq}$  визначені для кожної пари  $pq$  ( $p \neq q$ ) з експериментальних даних. Відмітимо, що  $k_{pq} = k_{qp}$  та  $k_{qq} = k_{pp}$ . Оскільки величина в лівій частині рівняння (5.134) представляє другий віриальний коефіцієнт, як передбачається рівнянням (5.133), основа для рівняння (5.134) лежить в рівняння (4.78), яке виражає

квадратичну залежність другого віриального коефіцієнту суміші від мольної частки [3].

Друге правило змішування Вонга/Сандлера зв'язує відношення  $a/RT$  та  $b$  [3]:

$$\frac{a}{bRT} = 1 - D \quad (5.136)$$

де

$$D \equiv 1 + \frac{G^E}{cRT} - \sum_p x_p \frac{a_p}{b_p RT} \quad (5.137)$$

Величина  $G^E/RT$  описується прийнятною кореляцією для надлишкової енергії Гіббса рідкої фази та оцінена при складі суміші, незалежно від того, чи є суміш рідкою чи газовою. Константа  $c$  є специфічною для рівняння стану. Теоретичний базис для цих рівнянь можна знайти в літературі [3].

Вилучення  $a$  з рівняння (5.134) за рівнянням (5.136) забезпечує вираз для  $b$  [3]:

$$b = \frac{1}{D} \sum_p \sum_q x_p x_q E_{pq} \quad (5.138)$$

Параметр суміші  $a$  тоді впливає з рівняння (5.136) [3]:

$$a = bRT (1 - D) \quad (5.139)$$

Парціальні параметри  $\bar{a}_i$  та  $\bar{b}_i$  можуть бути оцінені [3]:

$$\bar{b}_i = \frac{1}{D} \left[ 2 \sum_j x_j E_{ij} - b \left( 1 + \frac{\ln \gamma_i}{b_i RT} \right) \right] \quad (5.140)$$

та

$$\bar{a}_i = bRT \left( \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i}{c} \right) + a \left( \frac{\bar{b}_i}{b} - 1 \right) \quad (5.141)$$

Для чистого компонента  $i$ , рівняння (5.133) спрощується до [3]:

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln \frac{(V_i - b_i) Z_i}{V_i} + \frac{a_i / b_i RT}{\varepsilon - \sigma} \ln \frac{V_i - \sigma b_i}{V_i + \varepsilon b_i} \quad (5.142)$$

Це рівняння може бути застосоване окремо до рідкої та парової фази для отримання значень  $\phi_i'$  та  $\phi_i^v$ . Для рівноваги пара/рідина (рівняння (5.132)) ці два рівняння еквівалентні. Дані параметри  $a_i$  та  $b_i$ , тиск  $p$  в рівнянні (5.132), що роблять ці два значення рівними  $p_i^{\text{sat}}$ , рівноважний тиск пари чистого компонента  $i$ , як передбачається рівнянням стану [3].

Кореляція для  $\alpha(T_{ri}; \omega)$ , що слідує рівняння (5.132), розроблена для забезпечення значень  $a_i$ , що дає тиск чистого компоненту, який, в середньому, добре узгоджується з експериментами. Однак, надійні кореляції для  $p_i^{\text{sat}}$ , як функції температури, доступні для багатьох чистих компонентів. Отже, коли  $p_i^{\text{sat}}$  відомий для визначеної температури, значення  $a_i$  повинно бути оцінене так, що рівняння стану коректно передбачало це відоме значення. Процедура полягає в записуванні рівняння (5.142) для кожної фази, комбінуючи два рівняння відповідно до рівняння (5.88), запишемо [3]:

$$\ln \phi_i' = \ln \phi_i^v \quad (5.143)$$

Результуюче рівняння може бути вирішене для  $a_i$  [3]:

$$a_i = \frac{b_i RT (\varepsilon - \sigma) \left( \ln \frac{V_i' - b_i}{V_i^v - b_i} + Z_i^v - Z_i' \right)}{\ln \frac{(V_i' + \sigma b_i)(V_i^v + \varepsilon b_i)}{(V_i' + \varepsilon b_i)(V_i^v + \sigma b_i)}} \quad (5.144)$$

де  $Z_i^v = p_i^{\text{sat}} V_i^v / RT$  так  $Z_i' = p_i^{\text{sat}} V_i' / RT$ . Значення  $V_i^v$  та  $V_i'$  отримуються з розв'язку рівняння (5.132) для кожної фази з  $p = p_i^{\text{sat}}$  при температурі  $T$ . Оскільки значення  $a_i$  необхідне для цих розрахунків, застосовується ітераційна процедура з початковим значенням для  $a_i$  з відповідної кореляції для  $\alpha(T_{ri}, \omega_i)$  [3].

Параметри бінарної взаємодії  $k_{pq}$  оцінені з кореляції  $G^E$  для рідкої фази для бінарних систем. Найбільш задовільною процедурою є застосування при нескінченному розбавленні відношення між коефіцієнтами активності в рідкій фазі та їх базових коефіцієнтах

фугітивності,  $\gamma_i^\infty = \hat{\phi}_i^\infty / \phi_i$ . Перегрупування в логарифмічну форму дає [3]:

$$\ln \hat{\phi}_i^\infty = \ln \gamma_i^\infty + \ln \phi_i \quad (5.145)$$

де  $\ln \gamma_i^\infty$  отримується з кореляції, де  $G^E$  та  $\ln \phi_i$  отримуються з рівняння (5.142), записане для рідкої фази. Рівняння (5.145) забезпечує значення для  $\ln \hat{\phi}_i^\infty$ , яке, коли застосовується рівняння (5.133), в кінці кінців веде до значення  $k_{pq}$  [3].

Для бінарних систем, що містять компоненти  $p$  та  $q$  рівняння (5.133), (5.141) та (5.145) можуть бути записані для частинок  $p$  при нескінченному розбавленні. Три результуючі рівняння комбінуються, щоб отримати [3]:

$$\frac{\bar{b}_p^\infty}{b_q} = \frac{\ln \gamma_p^\infty + \ln \phi_p - M_p}{Z_q - 1} \quad (5.146)$$

де

$$M_p \equiv -\ln \frac{(V_q - b_q) Z_q}{V_q} + \frac{1}{\varepsilon - \sigma} \left( \frac{a_p}{b_p RT} - \frac{\ln \gamma_p^\infty}{c} \right) \ln \frac{V_q + \sigma b_q}{V_q + \varepsilon b_q} \quad (5.147)$$

За рівнянням (5.140) записаним для компоненту  $p$  при нескінченному розведенні в бінарній системі  $pq$  [3]:

$$\frac{\bar{b}_p^\infty}{b_q} = \frac{\frac{2E_{pq}}{b_q} - 1 - \frac{\ln \gamma_p^\infty}{c} + \frac{a_p}{b_p RT}}{1 - \frac{a_q}{b_q RT}} \quad (5.148)$$

Рівняння (5.146) та (5.148) еквівалентні,  $E_{pq}$  вилучено за рівнянням (5.135), та  $k_{pq}$  замінено на  $k_p$ , її значення при нескінченному розведенні при  $x_p \rightarrow 0$ . Розв'язок для  $k_p$  тоді дає [3]:

$$k_p = 1 - \frac{\left( b_q - \frac{a_q}{RT} \right) \left( \frac{\ln \gamma_p^\infty + \ln \phi_p - M_p}{Z_q - 1} \right) + b_q \left( 1 + \frac{\ln \gamma_p^\infty}{c} - \frac{a_p}{b_p RT} \right)}{b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT}} \quad (5.149)$$

де  $\ln \phi_p$  отримується з рівняння (5.142). Всі значення в рівнянні (5.149) отримані для рідкої фази при  $p = p_q^{\text{sat}}$ . Аналогічне рівняння для  $k_q$ , значення при нескінченному розбавленні  $k_q$  при  $x_p \rightarrow 0$  записується [3]:

$$k_q = 1 - \frac{\left(b_p - \frac{a_p}{RT}\right) \left(\frac{\ln \gamma_q^\infty + \ln \phi_q - M_q}{Z_p - 1}\right) + b_p \left(1 + \frac{\ln \gamma_q^\infty}{c} - \frac{a_q}{b_q RT}\right)}{b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT}} \quad (5.150)$$

де  $M_q$  визначається за рівнянням, аналогічним до рівняння (5.147), але з оберненими індексами. Всі значення в рівнянні (5.150) записані для рідкої фази при  $p = p_q^{\text{sat}}$  [3].

Однією з переваг цієї процедури є те, що  $k_p$  та  $k_q$  знаходяться прямо з параметрів чистих компонентів  $a_p$ ,  $a_q$ ,  $b_p$  та  $b_q$ . На додачу, необхідні значення  $\ln \gamma_p^\infty$  та  $\ln \gamma_q^\infty$  можуть бути знайдені з експериментальних даних для бінарних систем  $pq$ , незалежних від кореляційних виразів, що використовуються для  $G^E$  [3].

Другою перевагою є те, що процедура, застосовна для нескінченного розбавлення кожного компонента, дає два значення  $k_{pq}$ , з яких може бути згенерована залежна від складу функція, просте лінійне відношення забезпечує повне узгодження [3]:

$$k_{pq} = k_p x_q + k_q x_p \quad (5.151)$$

Два значення  $k_p$  та  $k_q$  зазвичай не дуже сильно відрізняються, та  $k_{pq}$  не сильно залежить від складу. Тим не менше, квадратична залежність  $b - (a / RT)$  від складу вказана за рівнянням (5.134) не зберігається точною. Через це величина не є дійсним другим віриальним коефіцієнтом, лише значенням, передбачене кубічним рівнянням стану, строга квадратична залежність не вимагається. Більш того, залежне від складу значення  $k_{pq}$  веде до кращих результатів, ніж використання постійного значення [3].

Викладене нижче є кроками, необхідними для розрахунку рівноважних складів та тисків парової фази за даними складом рідкої фази та температурою, вибір повинен бути за рівнянням стану. Тут

розглядаються лише рівняння Соаве/Редліху/Квонга та Пенга/Робінсона як представлено рівняннями (5.132) та (5.133). Ці два рівняння зазвичай дають порівняні результати. Вибір повинен також бути зроблений для кореляційного виразу з двома параметрами для представлення залежності від складу  $G^E$  для кожної пари  $pq$ . Рівняння Вільсона, NRTL (з фіксованим  $\alpha$ ) та UNIQUAC мають загальне застосування; для бінарних систем також можуть бути використані рівняння Маргуліса та ван Лаара. Рівняння слід вибирати залежно від доказів його придатності для окремої системи, що розглядається. Обґрунтовані оцінки параметрів в рівняннях також повинні бути відомими при розглядуванні температурі. Ці параметри прямо пов'язані з значеннями коефіцієнтів активності при нескінченному розведенні для кожної пари  $pq$  [3].

Вхідна інформація включає відомі значення  $T$  та  $\{x_1\}$ , а також рівняння стану та вираження параметрів  $G^E$ . Також необхідно  $p$  та  $\{y_1\}$ , величини для оцінки, та це вимагає деяких попередніх розрахунків [3]:

1. Для вибраного рівняння стану (з прийнятними значеннями  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  та  $c$ ) знаходиться значення  $b_i$  та попередні значення  $a_i$  для кожного компоненту з інформації, що впливає з рівняння (5.133).
2. Якщо тиск пари  $p_i^{\text{sat}}$  для компонента  $i$  при температурі  $T$  відоме, визначається нове значення для  $a_i$  за рівняннями (4.314) та (5.144).
3. Оцінюється  $k_p$  та  $k_q$  за рівняннями (5.149) та (5.150) для кожної пари  $pq$ .
4. Хоча тиск  $p$  має бути визначений, необхідна оцінка, що дозволить будь-які розрахунки РГР як такі. Обґрунтованим початковим значенням є сума тисків пари чистих компонентів, зважених їх відомими мольними частками в рідкій фазі.
5. Склад парової фази також має визначатися, і він також вимагає попередніх розрахунків. Приймаючи, що рідка та парова фази є ідеальними розчинами, комбінуються рівняння (2.128) та (5.131), щоб отримати:

$$y_i = x_i \frac{\phi_i'}{\phi_i^V} \quad (5.152)$$



Оцінка значень  $\phi_i'$  та  $\phi_i^v$  за рівнянням (5.142) для чистих компонентів тоді забезпечує значення для  $y_i$ . Оскільки вони не обмежені в сумі до одиниці, вони мають бути нормалізовані, щоб отримати початковий склад парової фази.

Маючи оцінку для  $p$  та  $\{y_1\}$ , можна починати ітераційну процедуру [3]:

1. При відомому складі рідкої фази, оцінюється  $D$  за рівнянням (5.137),  $b$  та  $c$  за рівняннями (5.148) та (5.139), та  $\{\bar{b}_i\}$  і  $\{\bar{a}_i\}$  за рівняннями (5.140) та (5.141).

2. Оцінка  $\{\hat{\phi}_i'\}$ . Об'єм суміші визначається з рівняння стану, рівняння (5.133), застосовне до рідкої фази при даному складі  $T$  та  $p$ .

3. Повтор двох попередніх пунктів для складу парової фази, отже оцінюється  $\{\hat{\phi}_i^v\}$ .

4. Рівняння (5.131) наразі записується:

$$y_i = x_i \frac{\hat{\phi}_i'}{\hat{\phi}_i^v} \quad (5.153)$$

Розраховані таким чином значення нормалізуються діленням на  $\sum_i y_i$ .

5. Повторний розрахунок  $\hat{\phi}_i^v$  та продовження цієї ітераційної процедури, поки воно не приведе до фіксованого значення  $\sum_i y_i$ . Ця сума є відповідною тиску  $p$  для якого були проведені розрахунки. Якщо сума не одиниця, тиск коригується та ітераційний процес повторюється. Систематичне коригування тиску  $p$  продовжується допоки  $\sum_i y_i = 1$ .

Знайдені таким чином тиски та склади пари є рівноважними значення для даної температури та складу рідкої фази, як передбачалося рівнянням стану.

Великий запас даних щодо надлишкових властивостей рідкої фази для бінарних систем при температурах близько 30°C та дещо вищих

доступні в літературі. Ефективне використання цих даних для розширення кореляції  $G^E$  до вищих температур є критичною для розглянутої тут процедури. Ключовим співвідношенням є рівняння (2.174) [3]:

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = -\frac{H^E}{RT^2} dT \quad (\text{constant } p, x) \quad (5.154)$$

Та аналог рівняння (1.35) для надлишкових властивостей [3]:

$$dH^E = C_p^E dT \quad (\text{constant } p, x) \quad (5.155)$$

Інтегрування першого з цих рівнянь від  $T_0$  до  $T$  дає [3]:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (5.156)$$

Аналогічно, друге рівняння може бути проінтегроване від  $T_1$  до  $T$  [3]:

$$H^E = H_1^E + \int_{T_1}^T C_p^E dT \quad (5.157)$$

На додачу ми можемо записати [3]:

$$dC_p^E = \left(\frac{\partial C_p^E}{\partial T}\right)_{p,x} dx \quad (5.158)$$

Інтегрування від  $T_2$  до  $T$  дає [3]:

$$C_p^E = C_{p_2}^E + \int_{T_2}^T \left(\frac{\partial C_p^E}{\partial T}\right)_{p,x} dT \quad (5.159)$$

Комбінування цих рівнянь з рівняннями (5.156) та (5.157) веде до [3]:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{RT}\right)_{T_1} \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \frac{T_1}{T} - \\ & - \frac{C_{p_2}^E}{R} \left[ \ln \frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \frac{T_1}{T} \right] - I \end{aligned} \quad (5.160)$$

де

$$I \equiv \int_{T_0}^T \frac{1}{RT^2} \int_{T_1}^T \int_{T_2}^T \left( \frac{\partial C_p^E}{\partial T} \right)_{P,x} dTdTdT \quad (5.161)$$

Це загальне рівняння робить використання даних надлишкової енергії Гіббса при температурі  $T_0$ , даних щодо надлишкової ентальпії (теплоті змішування) при  $T_1$  та даних щодо надлишкової теплоємності при температурі  $T_2$ . Оцінка інтеграла  $I$  потребує інформації з токи зору залежності  $C_p^E$ . Оскільки відносну нестачу даних про надлишкову теплоємність, найбільш обґрунтованим припущенням є те, що ця величина постійна, незалежна від  $T$ . В цьому випадку, інтеграл дорівнює нулю, та чим ближчі  $T_0$  та  $T_1$  до  $T$ , тим менший вплив цього припущення. Коли немає доступної інформації з розгляду  $C_p^E$  та даних щодо надлишкової ентальпії при лише одній температурі, треба припустити, що надлишкова теплоємність дорівнює нулю. В цьому випадку, лише перші два доданки залишаються в правій частині рівняння (5.161), та воно швидше стає неточним при зростанні  $T$  [3].

Наш першочерговий інтерес в рівнянні (5.161) є його застосування до бінарних систем при нескінченному розбавленні одного зі складових компонентів. Для цих потреб, ми поділимо рівняння (5.161) на добуток  $x_1x_2$ . Для  $C_p^E$  незалежного від  $T$  (а отже  $I = 0$ ), воно стає [3]:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{x_1x_2RT} &= \left( \frac{G^E}{x_1x_2RT} \right)_{T_0} - \left( \frac{H^E}{x_1x_2RT} \right)_{T_1} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{T_1}{T} - \\ &- \frac{G_p^E}{x_1x_2R} \left[ \ln \frac{T}{T_0} - \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{T_1}{T} \right] \end{aligned} \quad (5.162)$$

Як показано в [2]:

$$\left( \frac{G^E}{x_1x_2RT} \right) \equiv \ln \gamma_i^\infty \quad (5.163)$$

Розглядуване рівняння, таким чином можна записати [3]:

$$\ln \gamma_i^\infty = \left( \ln \gamma_i^\infty \right)_{T_0} - \left( \frac{H^E}{x_1x_2RT} \right)_{T_1, x_1=0} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{T_1}{T} -$$

$$-\left(\frac{G_P^E}{x_1 x_2 R}\right)_{x_1=0} \left[ \ln \frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \frac{T_1}{T} \right] \quad (5.163)$$

Рівняння Маргулеса добре підходять до бінарних систем. Для аналізу мультикомпонентних систем підходять лише рівняння Вілсона, NRTL, UNIQUAC. Для таких систем, параметри визначені парами компонентів, точно так само як і для бінарних систем [3].

### 5.3.2 Аналітичні методи для рівноваги рідина/рідина пара/рідина/рідина

Базисом для рівноваги рідина/рідина (PPP) та рівноваги пара/рідина/рідина (РППР) є рівняння, що виражає критерій рівноваги [3]:

$$\hat{f}_i' = \hat{f}_i'' = \hat{f}_i''' = \dots \quad (5.164)$$

Отже, для PPP з індексами  $\sigma$  та  $\beta$ , що позначає дві фази, рівняння (5.164) записується [3]:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.165)$$

Усунення фугітивностей на користь коефіцієнтів активності дає:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.166)$$

Для більшості застосувань PPP, вплив тиску на  $\gamma_i$  можна ігнорувати, і отже рівняння (5.166) встановлює ряд з  $N$  рівнянь, що зв'язують рівноважні склади один з одним та температурою. Для даної температури, розв'язок цих рівнянь вимагає одного виразу для залежності  $G^E$  від концентрації, що підходить для обох рідких фаз. Не всі вирази для  $G^E$  задовольняють, навіть в принципі, оскільки деякі не можуть представити розшарування фаз рідина/рідина. Рівняння UNIQUAC придатне, і таким чином передбачення можливі за методом UNIQUAC [3].

Для рівноваги пара/рідина/рідина рівняння (5.164) дає [3]:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^v \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.167)$$

де  $\sigma$  та  $\beta$  позначають дві рідкі фази. З коефіцієнтами активності, застосованими до парової фази,  $2M$  рівнянь рівноваги для субкритичної РПРР мають вигляд [3]:

$$\left. \begin{aligned} x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha &= y_i \hat{\phi}_i P \\ x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta &= y_i \hat{\phi}_i P \end{aligned} \right\} \quad (\text{all } i) \quad (5.168)$$

Як і для випадку РРР, необхідний вираз для  $G^E$  здатний представляти розшарування фаз рідина/рідина; як і для РРР, також потрібне рівняння стану парової фази для розрахунку  $\hat{\phi}_i$  [3].

### Контрольні запитання

1. Пояснити природу рівноваги
2. Пояснити правило фаз
3. Проаналізувати теорему Дюема
4. Проаналізувати якісну оцінку рівноваги пара/рідина
5. Пояснити особливості  $p$ - $x$  – діаграм
6. Пояснити особливості  $T$ - $x$  – діаграм
7. Поналізувати критичні точки бінарних сумішей
8. Пояснити явище «ретроградна конденсація»
9. Пояснити особливості рівноваги пара/рідина при низькому тиску
10. Дати визначення точки азеотропи
11. Пояснити особливості випаровування бінарних сумішей при постійній температурі
12. Пояснити особливості випаровування бінарних сумішей при постійному тиску
13. Охарактеризувати взаємозв'язок рівноваги та стабільності фаз
14. Пояснити особливості рівноваги рідина/рідина
15. Пояснити особливості рівноваги пара/рідина/рідина
16. Пояснити особливості рівновага хімічних реакцій
17. Проаналізувати координати реакції
18. Пояснити особливості багатореакційна стехіометрія

19. Проаналізувати застосування критерію рівноваги до хімічних реакцій
20. Охарактеризувати стандартну зміну енергії Гіббса
21. Охарактеризувати сталу рівноваги
22. Пояснити вплив температури на сталу рівноваги
23. Дати загальну оцінку аналітичним методам для рівноваги пара/рідина
24. Пояснити підхід гамма/фі
25. Пояснити методику зниження об'єму даних
26. Пояснити особливості систем розчинена речовина/розчинник
27. Проаналізувати відношення рівноваги
28. Пояснити підхід рівнянь стану
29. Дати загальну оцінку аналітичним методам для рівноваги рідина/рідина пара/рідина/рідина

## 6. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ

### 6.1 Загальні підходи

Дійсні необоротні процеси можуть бути піддані термодинамічному аналізу. Метою є розрахувати ефективність використання енергії або її виробництва, та показати, як енергетичні витрати розподіляються між стадіями процесу. Обробка тут обмежена стаціонарними процесами, процесами зі стаціонарною течією, через їх домінування в хімічній технології [3].

### 6.2 Розрахунок ідеальної роботи

В будь-якому стаціонарному стані, процес стаціонарної течії, що вимагає виконання роботи, мінімальна кількість роботи повинна бути витрачена, щоб привести до специфічних змін стану в рухомій рідині. В процесі виробництва роботи, максимальна кількість досяжна для специфічного змiну стану рухомої рідини. В будь-якому випадку, граничне значення отримується, коли специфічні зміни стану супроводжуються повною необоротністю. Наслідками цих вимог є [3]:

1. Процес внутрішньо оборотний в середині контрольного об'єму.
2. Зовнішній теплообмін для контрольного об'єму оборотний.

Другий пункт означає, що теплообмін між системою та навколишнім середовищем повинен відбуватися при температурах навколишнього середовища, яке припускається як тепловий резервуар при постійній та однорідній температурі  $T_0$ . Цього можуть вимагати двигуни Карно або теплові насоси, вбудовані до системи, що забезпечує оборотне перенесення теплоти від температури рухомої рідини до температури навколишнього середовища. Оскільки двигуни та теплові насоси Карно циклічні, вони піддаються розгорнутим змінам стану [3].

Зміна ентропії навколишнього середовища, знайдена інтегруванням рівняння (1.65) становить  $\Delta S_\sigma = Q_\sigma / T_\sigma$  звідки [3]:

$$Q_\sigma = T_\sigma \Delta S_\sigma \quad (6.1)$$

Оскільки теплообмін з точки зору навколишнього середовища та з точки зору системи є однаковим, але протилежним за знаком, то  $Q_\sigma = -Q$ . Більш того, другий закон термодинаміки вимагає для оборотних процесів, щоб зміна ентропії системи та навколишнього середовища була однаковою, але протилежною за знаком:  $\Delta S_\sigma = -\Delta S^t$ . Рівняння (6.1) може бути записане  $Q_\sigma = T_\sigma \Delta S^t$ . В термінах витрат це стає [3]:

$$\dot{Q} = T_\sigma \Delta (S\dot{m})_{fs} \quad (6.2)$$

де  $\dot{Q}$  – інтенсивність теплообміну з розгляду системи  
 $\dot{m}$  – масова витрата рідини.

На додачу,  $\Delta$  позначає різницю між вихідним та вхідним потоками, та  $fs$  позначає, що терміни застосовні до рухомих потоків [3].

Енергетичний баланс для стаціонарного процесу стаціонарної течії отримується з першого закону термодинаміки і має вигляд [3]:

$$\Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2} u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (6.3)$$

де  $H$  – питома ентальпія рухомої рідини;

$u$  – швидкість рухомої рідини;

$z$  – висота підйому рухомої рідини вище вихідного рівня;

$g$  – локальне значення прискорення вільного падіння;

$\dot{W}_s$  – осьова робота.

Вилучення  $\dot{Q}$  в рівнянні (6.3) за рівнянням (6.2) дає [3]:

$$\Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2} u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} = T_\sigma \Delta (S\dot{m})_{fs} + \dot{W}_s(\text{rev}) \quad (6.4)$$

де  $\dot{W}_s(\text{rev})$  вказує на те, що осьова робота – для повністю оборотного процесу. Ця робота називається ідеальною роботою  $\dot{W}_{\text{ideal}}$ . Отже [3]:

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta \left[ \left( H - \frac{1}{2} u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} - T_\sigma \Delta (S\dot{m})_{fs} \quad (6.5)$$



В більшості застосувань до хімічних процесів, доданки кінетичної та потенційної енергії нехтовно малі, порівняно з іншими; в цьому випадку рівняння (6.5) запишеться [3]:

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta(H\dot{m})_{\text{fs}} - T_{\sigma}\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} \quad (6.6)$$

Для особливого випадку одиничного потоку, що протікає через систему, рівняння (6.6) стає [3]:

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \dot{m}(\Delta H - T_{\sigma}\Delta S) \quad (6.7)$$

Ділення на  $\dot{m}$  приводить ці рівняння до одиниці маси [3]:

$$W_{\text{ideal}} = \Delta H - T_{\sigma}\Delta S \quad (6.8)$$

Повністю оборотний процес гіпотетичний, розроблений виключно для того, щоб знайти ідеальну роботу, пов'язану з заданою зміною стану. Його єдиний зв'язок з реальним процесом полягає в тому, що він приносить приблизно таку ж саму зміну, що дозволяє порівнювати дійсну роботу процесу з роботою гіпотетичного оборотного процесу [3].

Рівняння з (6.5) по (6.8) описують роботу повністю оборотного процесу, пов'язаного з даними змінами властивостей в потоках рідини. Коли ті ж самі зміни властивостей відбуваються в дійсному процесі, дійсна робота  $\dot{W}_s$  (або  $W_s$ ) отримується з енергетичних балансів, та може бути зроблене порівняння дійсної роботи та ідеальної роботи. Коли  $\dot{W}_{\text{ideal}}$  (або  $W_{\text{ideal}}$ ) додатне – це мінімальна необхідна робота, щоб викликати зміну у властивостях рухомих потоків, і воно менше за  $\dot{W}_s$ . В цьому випадку, термодинамічна ефективність  $\eta_t$  визначається як відношення ідеальної роботи до дійсної роботи [3]:

$$\eta_t = \frac{\dot{W}_{\text{ideal}}}{\dot{W}_s} \quad (\text{робота витрачається}) \quad (6.9)$$

Коли  $\dot{W}_{\text{ideal}}$  (або  $W_{\text{ideal}}$ ) – від'ємне,  $|\dot{W}_{\text{ideal}}|$  максимально можлива отримувана робота з даних змін властивостей потоку, та більша за  $|\dot{W}_s|$ . В цьому випадку, термодинамічна ефективність позначається як відношення дійсної роботи до ідеальної роботи [3]:

$$\eta_t = \frac{\dot{W}_s}{\dot{W}_{\text{ideal}}} \text{ (робота отримується)} \quad (6.10)$$

### 6.3 Втрачена робота

Робота, яка втрачається в результаті необоротності в процесі називається втраченою роботою  $\dot{W}_{\text{lost}}$ , та вона визначається як різниця між дійсною роботою процесу та ідеальною роботою процесу. Отже, за визначенням [3]:

$$W_{\text{lost}} \equiv W_s - W_{\text{ideal}} \quad (6.11)$$

В питомих величинах це запишеться [3]:

$$\dot{W}_{\text{lost}} \equiv \dot{W}_s - \dot{W}_{\text{ideal}} \quad (6.12)$$

Дійсна питома робота приходиться з рівняння (6.3) [3]:

$$\dot{W}_s = \Delta \left[ \left( H - \frac{1}{2} u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{\text{fs}} - \dot{Q} \quad (6.13)$$

Віднімання ідеальної питомої роботи, як показано рівнянням (6.5), дає [3]:

$$\dot{W}_{\text{lost}} = T_\sigma \Delta (S \cdot \dot{m})_{\text{fs}} - \dot{Q} \quad (6.14)$$

Для окремого випадку одиничного потоку, що тече через контрольний об'єм [3]:

$$\dot{W}_{\text{lost}} = \dot{m} T_\sigma \Delta S - \dot{Q} \quad (6.15)$$

Ділення цього рівняння на  $\dot{m}$  дає [3]:

$$W_{\text{lost}} = T_\sigma \Delta S - Q \quad (6.16)$$

де основою тепер є одинична кількість рідини, що тече через контрольний об'єм.

Загальна швидкість зростання ентропії (як в системі, так і навколишньому середовищі) в результаті процесу становить [3]:

$$\dot{S}_{\text{total}} = \Delta (S \cdot \dot{m})_{\text{fs}} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} \quad (6.17)$$

Для одиничного потоку, ділення на  $\dot{m}$  забезпечує рівняння на основі одиниці кількості рідини, що тече через контрольний об'єм [3]:

$$S_{\text{total}} = S - \frac{Q}{T_{\sigma}} \quad (6.18)$$

Множення рівняння (6.14) на  $T_{\sigma}$  дає [3]:

$$T_{\sigma} \cdot \dot{S}_{\text{total}} = T_{\sigma} \Delta (S \cdot \dot{m})_{\text{fs}} - \dot{Q} \quad (6.19)$$

Оскільки права частини цього рівняння та рівняння (6.14) ідентичні, з цього випливає [3]:

$$\dot{W}_{\text{lost}} = T_{\sigma} \dot{S}_{\text{total}} \quad (6.20)$$

Для течії окремих потоків на основі одиниці кількості рідини, це стає [3]:

$$W_{\text{lost}} = T_{\sigma} S_{\text{total}} \quad (6.21)$$

Оскільки другий закон термодинаміки вимагає, щоб [3]:

$$\dot{S}_{\text{total}} \geq 0 \quad (6.22)$$

та

$$S_{\text{total}} \geq 0 \quad (6.23)$$

Коли процес повністю оборотний, рівність зберігається та втрачена робота дорівнює нулю. Для необоротних процесів, зберігається нерівність, та втрати роботи, тобто енергії, що стає недоступною для роботи, додатна. Інженерне значення таких результатів зрозуміле: більша необоротність процесу, більша швидкість ентропії виробляється, більша кількість енергії стає недоступною для роботи. Отже, кожна необоротність має свою ціну [3].

#### **6.4 Аналіз стаціонарних процесів та процесів зі стаціонарною течією**

Багато процесів включають декілька стадій, та розрахунки втрат роботи тоді робляться для кожної стадії окремо. Запис рівняння (6.20) для кожного кроку процесу та сумування дає [3]:

$$\sum \dot{W}_{\text{lost}} = T_{\sigma} \sum \dot{S}_{\text{total}} \quad (6.24)$$

Ділення рівняння (6.20) на цей результат дає [3]:

$$\frac{\dot{W}_{\text{lost}}}{\sum \dot{W}_{\text{lost}}} = \frac{\dot{S}_{\text{total}}}{\sum \dot{S}_{\text{total}}} \quad (6.25)$$

Отже, аналіз втрат роботи, зроблений розрахунком по частинах, де кожен індивідуальний доданок втрат роботи дає загальну втрату роботи, те ж саме, що і аналіз швидкості генерування ентропії, що зроблений вираженням кожного індивідуального, доданку генерування ентропії, як дроби від суми всіх доданків генерування ентропії [3].

Альтернативою до втрат роботи або аналізу генерування ентропії є аналіз роботи. Він ґрунтується на рівнянні (6.12) і записується [3]:

$$\sum \dot{W}_{\text{lost}} = \dot{W}_s - \dot{W}_{\text{ideal}} \quad (6.26)$$

Для процесів, що потребують роботи, всі ці кількості роботи додатні та  $\dot{W}_s > \dot{W}_{\text{ideal}}$ . Розглядуване рівняння тоді виражається як [3]:

$$\dot{W}_s = \dot{W}_{\text{ideal}} + \sum \dot{W}_{\text{lost}} \quad (6.27)$$

Аналіз роботи дає кожен індивідуальний доданок роботи справа, як частку від  $\dot{W}_s$ .

Для процесів отримання роботи,  $\dot{W}_s$  та  $\dot{W}_{\text{ideal}}$  – від'ємні, та  $|\dot{W}_{\text{ideal}}| > |\dot{W}_s|$ . Рівняння (6.26) в цьому випадку можна переписати [3]:

$$|\dot{W}_{\text{ideal}}| = |\dot{W}_s| + \sum \dot{W}_{\text{lost}} \quad (6.28)$$

Аналіз роботи тут виражений в індивідуальних термінах роботи з права та як частка від  $|\dot{W}_{\text{ideal}}|$ . Аналіз роботи не може бути проведений у випадку, коли процес настільки неефективний, що від'ємне, що показує що процес повинен продукувати роботу, але додатне, що вказує, що процес по факту споживає роботу. Втрата роботи або аналіз генерування ентропії завжди додатні [3].

### Контрольні запитання

1. Пояснити розрахунок ідеальної роботи
2. Проаналізувати втрачену роботу
3. Пояснити аналіз стаціонарних процесів та процесів зі стаціонарною течією

## ПІСЛЯМОВА

В даному посібнику розглянуті основні положення термодинаміки, які мають важливе значення в хімічній інженерії. Однак обсяг освітнього компоненту «Термодинаміка в хімічній інженерії» дозволяє розглянути лише базові принципи цієї науки. Для більш глибокого вивчення цих питань слід розглядати спеціалізовану літературу, яка переважно є англomовною. Окрім джерел [1-11], які були використані при підготовці тексту посібника для більш глибокого вивчення рекомендують навчальні та наукові видання [12-21]. Очевидно, що такий список не є вичерпним, оскільки наукові дослідження в цій галузі постійно тривають та регулярно отримуються нові дані. Найновіша наукова інформація доступна в наукових журналах, наприклад в [22-36]. Також у відкритому доступі представлений ряд навчальних матеріалів, присвячених розглядуванім питанням [37-43].

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Dahm K. D., Visco D. P. (2015). Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics. Stamford, Cengage Learning
2. Smith, J. M., van Ness, H. C. (2018). Introduction to chemical engineering thermodynamics. New York, McGraw-Hill.
3. Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York: McGraw-Hill, 1997.
4. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.: Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 2,594 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с.
5. Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. (2001). The Properties of Gases and Liquids. 5th edition, New York. McGraw-Hill.
6. Winterbone D. E. (1997). Advanced Thermodynamics for Engineers. Oxford. Butterworth-Heinemann
7. Ott J. B., Boerio-Goates J. (2000). Chemical Thermodynamics: Advanced Applications. London. Academic Press
8. Ott J. B., Boerio-Goates J. (2000). Chemical Thermodynamics: Principles and Applications. London. Elsevier Academic Press.
9. Tschoegl N. W. (2000). Fundamentals of Equilibrium and Steady-State Thermodynamics. Amsterdam. Elsevier.
10. Tosun I. (2021). The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria. Second edition. Amsterdam. Elsevier.
11. Jaubert J.-N., Privat R. (2021). Thermodynamic Models for Chemical Processes. Design, Develop, Analyze and Optimize. Oxford. Elsevier.
12. Sieniutycz S., Jezowski J. (2018). Energy Optimization in Process Systems and Fuel Cells. Amsterdam. Elsevier.
13. Viswanathan B. (2017). Energy Sources. Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications. Amsterdam. Elsevier.
14. Haseli Y. (2020). Entropy Analysis in Thermal Engineering Systems. London. Elsevier.

15. Barsky E. (2020). Entropy of Complex Processes and Systems. Amsterdam. Elsevier.
16. Wang Sh. (2022). Low-Grade Thermal Energy Harvesting. Advances In Materials, Devices, And Emerging Applications. Kidlington. Elsevier.
17. Lee L. (1988). Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids. Boston. Butterworths.
18. Demirel Y., Gerbaud V. (2019). Nonequilibrium Thermodynamics Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems. Amsterdam. Elsevier.
19. Kemp I., Lim J. Sh. (2020). Pinch Analysis for Energy and Carbon Footprint Reduction User Guide to Process Integration for the Efficient Use of Energy, Third Edition. Oxford. Elsevier.
20. Ross J. R.H. (2022). Sustainable Energy. Towards a Zero-Carbon Economy using Chemistry, Electrochemistry and Catalysis. Amsterdam. Elsevier.
21. Attard P. (2002). Thermodynamics and Statistical Mechanics Equilibrium by Entropy Maximisation. London. Academic Press.
22. Applied Thermal Engineering | Journal | ScienceDirect.com by Elsevier [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/journal/applied-thermal-engineering> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана
23. Experimental Thermal and Fluid Science | Journal | ScienceDirect.com by Elsevier [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/journal/experimental-thermal-and-fluid-science> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана
24. Fluid Phase Equilibria | Journal | ScienceDirect.com by Elsevier [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/journal/fluid-phase-equilibria> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана
25. International Journal of Heat and Mass Transfer | ScienceDirect.com by Elsevier [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу:



<https://www.sciencedirect.com/journal/international-journal-of-heat-and-mass-transfer> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

26. International Journal of Thermal Sciences | ScienceDirect.com by Elsevier [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/journal/international-journal-of-thermal-sciences> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

27. Thermochemica Acta | Journal | ScienceDirect.com by Elsevier [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/journal/thermochemica-acta> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

28. Continuum Mechanics and Thermodynamics | Home [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.springer.com/journal/161> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

29. Journal of Phase Equilibria and Diffusion | Home [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.springer.com/journal/11669> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

30. Heat and Mass Transfer | Home [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.springer.com/journal/231> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

31. Journal of Engineering Physics and Thermophysics | Home [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.springer.com/journal/10891> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

32. Journal of Engineering Thermophysics | Home [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.springer.com/journal/11823> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

33. Thermal Engineering | Home [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.springer.com/journal/11509> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

34. Energies | An Open Access Journal from MDPI [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.mdpi.com/journal/energies> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

35. Entropy | An Open Access Journal from MDPI [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.mdpi.com/journal/entropy> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

36. Thermo | An Open Access Journal from MDPI [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.mdpi.com/journal/thermo> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

37 Thermodynamics: First & Second Laws [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: [https://www.youtube.com/watch?v=UMs9GIrY4dw&list=PL4xAk5aclnUjyy5I6QsjJ\\_3rdKo00q04I](https://www.youtube.com/watch?v=UMs9GIrY4dw&list=PL4xAk5aclnUjyy5I6QsjJ_3rdKo00q04I) (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

38. Thermodynamics: Generalized Analysis of Fluid Properties [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.youtube.com/playlist?list=PL4xAk5aclnUjeRz26fds2w1Mw8YvKHuSU> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

39. Thermodynamics: Fluid Phase Equilibria in Mixtures [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.youtube.com/playlist?list=PL4xAk5aclnUjMQaDPzjOWCkGQORbYDNI5> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

40. Thermodynamics: Interactive Screencasts [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: [https://www.youtube.com/playlist?list=PL4xAk5aclnUjZ\\_bhvqdlGfMQohOiuE8UI](https://www.youtube.com/playlist?list=PL4xAk5aclnUjZ_bhvqdlGfMQohOiuE8UI) (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

41. Thermodynamics: Interactive Simulations [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.youtube.com/playlist?list=PL4xAk5aclnUj1nDv5x0UVATwpQwHC-8m9> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

42. Thermodynamics Review [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу:

---

<https://www.youtube.com/playlist?list=PL5DB67B76382FC256> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана

43. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics [Електронний ресурс]. – : [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://www.youtube.com/playlist?list=PLRihodfxzBsXr9sqFZ6J6ZREfVU86NxDJ> (дата звернення 27.02.2023) – Назва з екрана