

О. А. Кузнецов

**Термодинамика
в нефтегазоперерабатывающей
и химической
промышленности**

Монография



**Москва
Берлин
2019**

УДК 544.3(075)
ББК 24.53я7
К89

Кузнецов, О. А.

К89 Термодинамика в нефтегазоперерабатывающей и химической промышленности: монография / О. А. Кузнецов — Москва ; Берлин : Директ-Медиа, 2019. — 164 с.

ISBN 978-5-4499-0080-7

Для понимания основных процессов, применяемых в нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической отраслях, необходимо знать термодинамику. Представленный материал освещает вопросы, касающиеся в первую очередь массообменных процессов. Изложенные методики поясняют, как работают современные программы для технологических расчётов процессов.

Рекомендуется для студентов и инженерно-технических работников.

Текст приводится в авторской редакции.

УДК 544.3(075)
ББК 24.53я7

ISBN 978-5-4499-0080-7

© О. А. Кузнецов, текст, 2019

© Издательство «Директ-Медиа», макет, оформление, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

1 Введение в термодинамику	7
1.1 Первый постулат	8
1.2 Второй постулат (первый закон термодинамики)	9
1.3 Третий постулат	10
1.4 Четвёртый постулат (второй закон термодинамики)	10
1.5 Пятый постулат	11
2 Переменные, условия и отношения	13
2.1 Системы постоянного состава	18
2.1.1 U , H и S как функции от T и P , или T и V	18
2.1.2 Модель идеального газа	19
2.1.3 Отклонения свойств	22
3 Расчёт параметров газов и паров	25
3.1 Оценка энтальпии и энтропии идеального газа	25
3.2 Отклонения энтальпии и энтропии по функциям PVT	27
3.2.1 Вириальные уравнения состояния	27
3.2.2 Кубическое уравнение состояния	35
3.2.3 Обобщённые корреляции Питцера	39
4 Определение других свойств	43
4.1 Жидкая фаза	43
4.2 Фазовый переход жидкость — пар	44
5 Термодинамика процессов течения флюидов	47
5.1 Массовый, энергетический и энтропийный балансы открытых систем	47
5.1.1 Массовый баланс открытых систем	48
5.1.2 Общий энергетический баланс	48

5.1.3 Энергетический баланс установившегося процесса течения флюида	49
5.1.4 Энтропийный баланс открытых систем	49
5.1.5 Обобщение уравнений баланса открытых систем	50
5.2 Применение к процессам течения флюидов	51
5.2.1 Канальное течение сжимаемого флюида	51
5.2.2 Течение в трубе	53
5.2.3 Насадки	53
5.2.4 Процесс дросселирования	55
5.2.5 Турбины (турбодетандеры)	56
5.2.6 Процессы компримирования	57
5.2.7 Пример 1: Испарение и сжатие СПГ	60
6 Системы изменяемого состава	63
6.1 Парциальные молярные свойства	63
6.1.1 Уравнение Гиббса — Дюгема	65
6.1.2 Парциальные молярные параметры уравнений состояния	67
6.1.3 Парциальная молярная энергия Гиббса	68
6.2 Термодинамические расчёты	69
6.2.1 Модель смеси идеальных газов	69
6.2.2 Фугитивность и коэффициент фугитивности	70
6.2.3 Оценка коэффициентов фугитивности	72
6.2.4 Идеальная расчётная модель	73
6.2.5 Избыточные свойства	76
6.2.6 Изменения свойств смеси	77
6.3 Фундаментальные зависимости свойств, основанных на энергии Гиббса	79

6.3.1	Фундаментальное отношение отклонений свойств	79
6.3.2	Фундаментальное отношение избыточных свойств	82
6.4	Модели избыточной энергии Гиббса	84
6.4.1	Поведение бинарных жидких растворов	91
7	Равновесие	95
7.1	Критерии	95
7.2	Правило фаз	97
7.2.1	Пример 2: Применение правила фаз	99
7.2.2	Теорема Дюгема	100
7.3	Равновесие пар — жидкость	100
7.3.1	Подход гамма-фи	101
7.3.2	Модифицированный закон Рауля	104
7.3.3	Пример 3: Расчеты точек росы и кипения	106
7.3.4	Сокращение данных	109
7.3.5	Системы растворитель — растворённое вещество	113
7.3.6	Расчёт константы фазового равновесия K , пирожидкостного равновесия и однократного испарения	116
7.3.7	Пример 4: Расчёт однократного испарения	118
7.3.8	Подход по уравнению состояния	119
7.3.9	Экстраполяция температурных данных	126
7.3.10	Пример 5: Парожидкостное равновесие при нескольких температурах	128
7.4	Равновесия жидкость/жидкость и пар/жидкость/жидкость ...	130
7.5	Стехиометрия химических реакций	131
7.6	Равновесие химических реакций	132
7.6.1	Стандартные изменения свойств реакции	133
7.6.2	Константы равновесия	134

7.6.3 Пример 6 — Равновесие одной реакции	139
7.6.4 Комплексное равновесие химических реакций.....	141
8 Термодинамический анализ процессов	145
8.1 Расчет идеальной работы	145
8.2 Потерянная работа.....	147
8.3 Анализ стационарных устойчивых процессов	149
8.3.1 Пример 7: Анализ потерь работы.....	150
Обозначения и единицы измерения	154
Литература.....	159

1 ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ

Термодинамика — область науки, определяющая принципы преобразования энергии веществ в макроскопических системах. Общие закономерности, полученные опытным путём при применении таких преобразований, известны как законы термодинамики. Эти законы являются основополагающими, они не могут быть получены на основе других более фундаментальных основных законов.

Первый закон термодинамики утверждает, что энергия сохраняется, что ее общее количество остаётся постоянным, несмотря на то, что она может быть преобразована в другую форму и передана из одного места в другое. Таким образом, первый закон термодинамики зависит от понятия энергии, и наоборот, энергия является *необходимой* термодинамической функцией, так как она позволяет сформулировать первый закон. Эта связь является характеристикой основополагающих понятий термодинамики.

«Система» и «окружающая среда» подобным образом связаны. Система может быть объектом, определённым количеством материи, или областью пространства, выбранной для изучения, и отделённой (мысленно) от всего остального, называемого окружающей средой. Поверхность, заключающая в себе систему и отделяющую её от окружающей среды, называется *границей* системы.

Атрибутами этой границы являются особые свойства, которые могут служить для *изоляции* системы от её окружающей среды или для обеспечения *взаимодействия* специфическим образом между системой и окружающей средой. Изолированная система не обменивается материей или энергией с окружающей средой. У неизолированной системы её границы позволяют обмениваться материей или энергией с окружающей средой. Если допускается обмен материей, то система называется *открытой*. Если допускается обмен только энергией, то система будет *закрытой* (но не изолированной), а её масса останется постоянной.

Когда система изолирована, она не зависит от окружающей среды. Тем не менее, изменения, которые могут происходить в системе, обнаруживаются измерительными приборами, такими как термометры и манометры. Однако такие изменения не могут продолжаться бесконечно, и система должна в итоге достигнуть конечного статического состояния — *внутреннего равновесия*.

Для закрытой системы, взаимодействующей с окружающей средой, конечное статическое состояние может быть достигнуто аналогично, но при этом системы будет находиться не только во внутреннем равновесии, но ещё и во *внешнем равновесии* с окружающей средой.

Понятие равновесия является центральным в термодинамике, поскольку с условиями внутреннего равновесия является понятием *состояния*. Система имеет идентифицируемое, воспроизводимое состояние, когда все его *свойства* (температура T , давление P и молярный объём V) определены. Понятия *состояние* и *свойства* также связаны. Можно также сказать, что свойства системы определяются её состоянием.

Существующие *основополагающие* термодинамические свойства (смотри постулаты 1 и 3, расположенные далее) гораздо чаще распознаются косвенно, хотя свойства T , P и V могут быть определены измерительными инструментами. Число свойств, для которых значения должны быть заданы для определения состояния системы, зависит от природы системы, и, в конечном счёте, определяется экспериментально.

Когда система выводится из состояния равновесия, возникает *процесс*, изменяющий состояние и продолжающийся до достижения свойствами новых равновесных значений. В ходе такого процесса система может взаимодействовать с окружающей средой путём обмена энергией в форме теплоты и работы, и также производить изменения в системе, считающиеся желательными по какой-либо причине. Процесс, который выводит систему из состояния равновесия, называется *обратимым*, когда такой процесс может быть в любой точке обращён бесконечно малым изменением внешних условий, заставляющих его пройти начальный путь в обратном направлении.

Термодинамика берёт своё начало в опыте и эксперименте, из которых сформулировано несколько постулатов, которые создают основу предмета. Первые два относятся к энергии.

1.1 ПЕРВЫЙ ПОСТУЛАТ

*Существует форма энергии, известная как **внутренняя энергия**, которая для систем, находящихся во внутреннем равновесии,*

является внутренним свойством системы, функционально связанным с измеряемыми параметрами, характеризующими систему.

1.2 ВТОРОЙ ПОСТУЛАТ (ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ)

Полная энергия любой системы и её окружающей среды остаётся постоянной.

Внутренняя энергия существенно отличается от таких внешних форм энергии, как кинетическая и потенциальная энергия макроскопических тел. Хотя это и макроскопическое свойство, характеризующее макроскопическими параметрами T и P , внутренняя энергия происходит от кинетической и потенциальной энергии молекул и элементарных частиц. При применении первого закона термодинамики все формы энергии должны быть рассмотрены, включая внутреннюю энергию. Ясно, что постулат 2 зависит от постулата 1. Для изолированной системы первый закон требует, чтобы его энергия была постоянной. Для замкнутой, но не изолированной системы, первый закон требует, чтобы изменения энергии системы были полностью компенсированы энергетическими изменениями окружающей среды. Для таких систем происходит обмен энергией с окружающей средой в двух формах: теплота и работа.

Теплота является энергией, пересекающей границу системы под действием разности (градиента) температур. Количество теплоты Q представляет собой величину энергии, передаваемой между системой и окружающей средой, и не являющуюся свойством системы. По соглашению о знаках численных величин теплоты, положительное значение обозначает подвод теплоты к системе. При отводе теплоты от системы, значение Q имеет отрицательное значение.

Работа также является энергией, переходящей между системой и окружающей средой, но в результате перемещения внешней силы, действующей на систему. Как и теплота, количество работы W представляет величину энергии, и не является свойством системы. По соглашению, аналогичному для теплоты, положительное численное значение применяется для работы, совершаемой над системой окружающей средой. А отрицательное значение, когда система совершает работу.

Для закрытой системы (с постоянной массой), в которой происходят изменения только внутренней энергии, первый закон термодинамики математически выражается в виде

$$dU^t = dQ + dW, \quad (1)$$

где U^t является полной внутренней энергией системы. Обратите внимание, что dQ и dW это дифференциальные *величины*, представляющие обмен энергии между системой и окружающей средой, служащие для учёта изменения энергии окружающей среды. С другой стороны, dU^t является непосредственно дифференциальным *изменением* внутренней энергии системы. Интегрирование уравнения (1) для конечного процесса даёт

$$\Delta U^t = Q + W, \quad (2)$$

где ΔU^t — это конечное изменение, определяемое разницей между конечным и начальными значениями U^t . Теплота Q и работа W являются конечным количеством теплоты и работы; они не являются свойствами системы или функциями термодинамических параметров, характеризующих систему.

1.3 ТРЕТИЙ ПОСТУЛАТ

*Существует свойство, называемое **энтропией**, которое для систем с внутренним равновесием является внутренним свойством системы, функционально связанным с измеряемыми параметрами, которые характеризуют систему. Для **обратимых** процессов изменение этого свойства может быть рассчитано по уравнению*

$$dS^t = \frac{dQ_{rev}}{T}, \quad (3)$$

где dS^t — полная энтропия системы;
 T — абсолютная температура системы.

1.4 ЧЕТВЁРТЫЙ ПОСТУЛАТ (ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ)

Совместное рассмотрение изменений энтропий любой системы и окружающей её среды, в результате какого-либо реального процесса, является положительным и приближается к нулю, когда процесс становится обратимым.

Таким образом, первый закон термодинамики не может быть сформулирован без предварительного определения внутренней энергии, как свойства. Так же второй закон не может иметь полного и количественного выражения без предварительного утверждения существования энтропии как свойства.

Второй закон требует, чтобы энтропия изолированной системы либо возрастала, или в пределе, когда система достигла равновесного состояния, оставалась постоянной. Для замкнутой (но не изолированной) системы требуется, чтобы любое уменьшение энтропии в системе или окружающей среде было более чем компенсировано увеличением энтропии в другой части, или чтобы в пределах обратимости процесса, общая энтропия системы и её окружающей среды была постоянной.

Фундаментальными термодинамическими свойствами, возникающими вместе с первым и вторым законами термодинамики, являются внутренняя энергия и энтропия. Эти свойства, вместе с двумя законами, применимы ко всем типам систем. Однако, разные типы систем характеризуются разными наборами измеряемых параметров или переменных. В нефтегазоперерабатывающей и химической промышленности наиболее часто встречаются системы, у которых основными характеристическими переменными являются температура T , давление P , молярный объём V и состав. Не все из них обязательно являются независимыми. Такие системы обычно состоят из флюида (жидкость или газ) и называются PVT системами.

Для замкнутых систем работа обратимого процесса может быть вычислена как

$$dW_{rev} = -PdV', \quad (4)$$

где P — абсолютное давление;

V' — общий объём системы.

Это уравнение непосредственно вытекает из определения механической работы.

1.5 ПЯТЫЙ ПОСТУЛАТ

Макроскопические свойства однородных PVT систем, находящихся во внутреннем равновесии, могут быть выражены только как функция температуры, давления и состава.

Этот постулат накладывает идеализацию, и является основой для всех последующих связей свойств для PVT системы. PVT система служит как приемлемая модель в огромном количестве практических применений. Принимая эту модель, предполагается, что влияние различных полей (например, электрических, магнитных или гравитационных) ничтожно мало, поверхностные и вязкостные касательные эффекты незначительны.

Температура, давление и состав являются термодинамическими параметрами, отражающие условия, наложенные или демонстрируемые системой, а функциональную зависимость термодинамических свойств при этих условиях определяют экспериментально. Это непосредственно относится к молярному или удельному объёму V , который может быть измерен, и немедленно приводят к заключению, что существует *уравнение состояния* отношения молярного объёма к температуре, давлению и составу для любой конкретной однородной PVT системы. Уравнение состояния является основополагающим инструментом применения термодинамики.

Пятый постулат утверждает, что другие молярные или удельные термодинамические свойства PVT систем, таких как внутренняя энергия U и энтропия S , также являются функциями температуры, давления и состава. Эти молярные или массовые параметры, представленные простыми символами V , U , S , не зависят от размера системы и называются *интенсивными*. Параметры температура, давление и состав, в виде мольных долей, также являются интенсивными. Общесистемные параметры (V', U', S') зависят от размера системы и являются *экстенсивными*. Для системы, содержащей n молей флюида, $M' = nM$, где M — молярное свойство.

Применение термодинамических постулатов обязательно включает абстрактные величины внутренней энергии и энтропии. Поэтому решение любой проблемы в прикладной термодинамике находят через эти величины.

2 ПЕРЕМЕННЫЕ, УСЛОВИЯ И ОТНОШЕНИЯ

Рассмотрим однофазную закрытую систему, в которой нет никаких химических реакций. В соответствии с этими условиями состав постоянен. Если такая система подвергается дифференциальному, обратимому процессу, тогда по уравнению (1)

$$dU^t = dQ_{rev} + dW_{rev}.$$

Заменяя dQ_{rev} и dW_{rev} в соответствии с уравнениями (3) и (4), получаем

$$dU^t = TdS^t - PdV^t.$$

Хотя это уравнение, полученное для *обратимого* процесса, связывает только параметры и справедливо для *любого* изменения между равновесными состояниями в замкнутой системе, оно одинаково хорошо описывается следующим образом

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV), \quad (5)$$

где n — число молей флюида в системе и является постоянным для частного случая замкнутой системы без химических реакций. Обратите внимание, что

$$n \equiv n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_i n_i,$$

где i — индентифицирующий индекс представленных химических компонентов. Когда V , U и S выражают удельные параметры (на единицу массы), n заменяют на m .

Уравнение (5) показывает, что для замкнутой однофазной системы без химических реакций $nU = u(nS, nV)$. Тогда

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

где нижний индекс n указывает, что всё число молей n_i (и, следовательно, n) остаётся постоянным. Сравнение с уравнением (5) показывает, что

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

Для **открытой** однофазной системы мы предполагаем, что $nU = f(nS, nV, n_1, n_2, n_3 \dots)$. В результате

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

где суммирование ведётся по всем компонентам системы и нижний индекс n_i указывает, что всё число молей остаётся постоянным, за исключением i -того. Определяем

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

Выражения для T и $-P$ предыдущего абзаца и определение μ_i позволяет заменить частные дифференциальные коэффициенты в предыдущем уравнении на T , $-P$ и μ_i . В результате имеем уравнение (6) в таблице 1, в которой собраны важные уравнения. Уравнение (6) показывает **отношения фундаментальных свойств** в системе PVT , из которого получены все другие уравнения, связывающие свойства систем. Величина μ_i называется *химическим потенциалом* компонента i , и играет важную роль в термодинамике фазовых и химических равновесий.

Дополнительные отношения свойств непосредственно вытекают из уравнения (6). Поскольку $n_i = x_i n$, где x_i — мольная доля компонента i , это уравнение может быть переписано как

$$d(nU) - Td(nS) + Pd(nV) - \sum_i \mu_i d(x_i n) = 0.$$

Преобразовав это уравнение, получим

$$\left[dU - TdS + PdV - \sum_i \mu_i dx_i \right] n + \left[U - TS + PV - \sum_i x_i \mu_i \right] dn = 0.$$

Таблица 1 — Математическая структура отношений термодинамических параметров

Основные термодинамические функции	Фундаментальные отношения свойств	Для однородных систем постоянного состава	Уравнения Максвелла
$U = TS - PV + \sum_i x_i \mu_i \quad (7)$	$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$	$dU = TdS - PdV \quad (14)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (18)$
$H \equiv U + PV \quad (8)$	$d(nH) = Td(nS) + nVdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11)$	$dH = TdS + VdP \quad (15)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (19)$
$A \equiv U - TS \quad (9)$	$d(nA) = -nSdT - Pd(nV) + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$	$dA = -SdT - PdV \quad (16)$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (20)$
$G \equiv H - TS \quad (10)$	$d(nG) = -nSdT + nVdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (13)$	$dG = -SdT + VdP \quad (17)$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (21)$

U, H и S , как функции от T и P , или T и V	Частные производные	Полные производные
$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ (22)	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P$ (28)	$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$ (32)
$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$ (23)	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (29)	$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ (33)
$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ (24)	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$ (30)	$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$ (34)
$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ (25)	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ (31)	$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$ (35)

$U \equiv$ внутренняя энергия; $H \equiv$ энтальпия; $A \equiv$ энергия Гельмгольца; $G \equiv$ энергия Гиббса

Поскольку n и dn независимы и произвольны, выражения в скобках по отдельности должны быть равны нулю. Это даёт два полезных уравнения

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dx_i ;$$

$$U = TS - PV + \sum_i x_i \mu_i .$$

Первое аналогично формуле (6). Однако формула (6) относится к n -мольной системе, а n может быть любым. А здесь n равно единице. Поэтому

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{и} \quad \sum_i dx_i = 0 .$$

Мольные доли компонентов зависят друг от друга, а в уравнении (6) используется количество молей.

Второе из представленных уравнений диктует возможные комбинации условий, которые могут быть определены как дополнительные основные функции. В общем виде они представлены в таблице 1 как уравнения (7) — (10). Дополнительные термодинамические свойства связаны с этими уравнениями и получаются произвольным описанием.

Умножая уравнение (8) на n и производя дифференцирование получается общее выражение

$$d(nH) = d(nU) + Pd(nV) + nVdP .$$

Подставляя $d(nU)$ из уравнения (6) получаем в результате уравнение (11). Общие дифференциалы nA и nG получаются подобным образом и выражаются формулами (12) и (13). Эти уравнения и уравнение (6) являются эквивалентными формами отношений фундаментальных параметров, и находятся в соответствующей колонке таблицы 1. Каждое выражает общий параметр — nU , nH , nA и nG — как функцию конкретного набора независимых переменных, называемых *каноническими переменными* для параметров. Выбор конкретного уравнения для использования в конкретном случае диктуется удобством. Однако, энергия Гиббса G является особенной, из-за её связи с каноническими переменными T , P и $\{n_i\}$,

переменными в первую очередь нужными в химическом процессе. Другой набор уравнений — результат подстановки $n = 1$ и $n_i = x_i$. Полученные уравнения менее общие, чем их исходные уравнения. К тому же, мольные доли не являются независимыми, математические операции, требующие их независимости, являются недействительными.

2.1 СИСТЕМЫ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

Для одного моля гомогенного флюида постоянного состава, уравнения (6), (11) — (13) упрощаются до (14) — (17). Поскольку эти уравнения являются *точными дифференциальными выражениями*, применение взаимных отношений для таких выражений создаёт общие отношения Максвелла, как описано в разделе 3 «Многофакторные расчёты, применяемые в термодинамике» [2]. Это уравнения с (18) по (21), в которых частные производные берутся с постоянным составом.

2.1.1 U , H и S как функции от T и P , или T и V

При постоянном составе, молярные термодинамические параметры можно рассматривать как функции от T и P (постулат 5). Альтернативно, так как V связан с T и P через уравнение состояния, можно использовать V , а не P в качестве второй независимой переменной. Полезные уравнения для полных дифференциалов U , H и S , представлены в таблице 1, уравнения (22) — (25). Очевидным следующим шагом является замена частных дифференциальных коэффициентов в пользу измеряемых величин. Этой цели служит определение двух теплоёмкостей, при постоянном давлении и при постоянном объёме:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (26)$$

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (27)$$

Они отражают свойства материала и зависят от температуры, давления и состава.

Уравнение (15) можно разделить на dT и ограничить постоянным давлением P , получив $(\partial H / \partial T)_P$, как указано в первом равенстве уравнения (28). Деление уравнения (15) на dP и ограничение постоянной T даёт $(\partial H / \partial P)_T$, как представлено в уравнении (29). Уравнение (28) завершается формулой (26), а (29) — формулой (21). Аналогично уравнения для $(\partial U / \partial T)_V$ и $(\partial U / \partial V)_T$ вытекают из уравнения (14) и они с уравнениями (27) и (20) дают уравнения (30) и (31).

Объединение уравнений (22), (26) и (29) даёт уравнение (32); из уравнений (23), (28) и (21) получают уравнение (33); уравнения (24), (27) и (31) дают уравнение (34); уравнения (25), (30) и (20) дают уравнение (35).

Уравнения (32) и (33) являются общим выражением энтальпии и энтропии для гомогенного флюида при *постоянном составе* как функция от T и P . Уравнения (34) и (35) являются общим выражением внутренней энергии и энтропии гомогенного флюида *при постоянном составе* как функции температуры и молярного объёма. Коэффициенты dT , dP и dV состоят из измеряемых величин.

2.1.2 Модель идеального газа

Идеальный газ представляет модель газа, содержащего воображаемые молекулы нулевого объёма, которые не взаимодействуют. Его PVT поведение представляется простейшим уравнением состояния $PV^{ig} = RT$, где R — универсальная газовая постоянная. Следующие частные производные взяты при постоянном составе

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V^{ig}} = \frac{P}{T}; \quad \left(\frac{\partial V^{ig}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V^{ig}}{T}; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V^{ig}}.$$

Первые два из этих соотношений при соответствующей подстановке уравнений (29) и (31), приводят к очень простым выражениям для идеального газа:

$$\left(\frac{\partial U^{ig}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H^{ig}}{\partial P}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial S^{ig}}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P}; \quad \left(\frac{\partial S^{ig}}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V^{ig}}.$$

Кроме этого, уравнения (32) — (35) становятся

$$\begin{aligned} dH^{ig} &= C_p^{ig} dT; & dS^{ig} &= \frac{C_p^{ig}}{T} dT - \frac{R}{P} dP; \\ dU^{ig} &= C_v^{ig} dT; & dS^{ig} &= \frac{C_v^{ig}}{T} dT + \frac{R}{V^{ig}} dV. \end{aligned}$$

В этих уравнениях V^{ig} , U^{ig} , C_v^{ig} , H^{ig} , C_p^{ig} и S^{ig} — параметры состояния идеального газа, параметры которые PVT система имела, если бы идеальный газ действительно существовал. Они применимы для чистых компонентов, а также смесей с постоянным составом, и показывают, что U^{ig} , C_v^{ig} , H^{ig} и C_p^{ig} , являясь функциями только температуры, не зависят от P и V . Однако энтропия является функцией от T и P , или от T и V . Независимо от состава объём идеального газа определяется как $V^{ig} = RT/P$, и это обеспечивает основу для сравнения с истинным молярным объёмом через *фактор сжимаемости* Z . По определению

$$Z \equiv \frac{V}{V^{ig}} = \frac{V}{RT/P} = \frac{PV}{RT}. \quad (36)$$

Свойства состояния смеси идеальных газов непосредственно связаны со свойствами состояния составляющих чистых компонентов идеального газа. Для тех свойств, которые независимы от P — U^{ig} , H^{ig} , C_v^{ig} и C_p^{ig} — свойства смеси являются суммой свойств чистых составляющих компонентов, пропорционально его мольной доли.

$$M^{ig} = \sum_i y_i M_i^{ig}, \quad (37)$$

где M^{ig} может представлять любое из перечисленных свойств. Для энтропии, которая является функцией от T и P , дополнительным условием является требование учёта разницы в парциальных давлениях компонента в чистом виде и в составе смеси:

$$S^{ig} = \sum_i y_i S_i^{ig} - R \sum_i y_i \ln y_i. \quad (38)$$

Для энергии Гиббса $G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig}$; откуда по формулам (37) и (38)

$$G^{ig} = \sum_i y_i G_i^{ig} + RT \sum_i y_i \ln y_i . \quad (39)$$

Модель идеального газа может служить как разумное приближение к реальности в условиях, указанных на рис. 1.

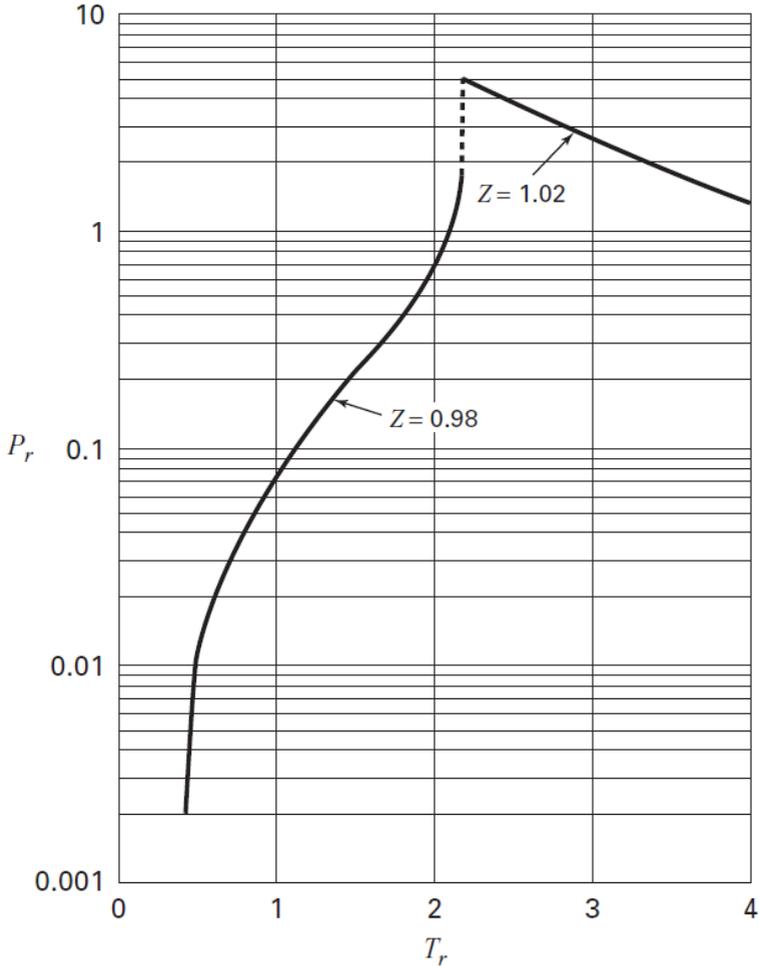


Рис. 1 — Область, где Z лежит между 0,98 и 1,02 и уравнение идеального газа является разумным приближением. (Смиф, Ван Несс и Аббот [7, с. 104])

2.1.3 Отклонения свойств

Разница между свойствами реального и идеального газа называется отклонением свойства M^R

$$M^R \equiv M - M^{ig}, \quad (40)$$

где M представляет собой мольное значение экстенсивного термодинамического свойства флюида в его действительном состоянии, а M^{ig} — соответствует значению свойства состояния идеального газа при том же составе и тех же значениях T, P . Отклонение свойства зависит от взаимодействия *между* молекулами, а не характеристиками отдельных молекул. Поскольку состояние идеального газа предполагает отсутствие молекулярного взаимодействия, отклонение свойства отражает отклонение от идеальности. Наиболее часто используются следующие отклонения свойств:

$$\text{Отклонение объёма} \quad V^R \equiv V - V^{ig}.$$

$$\text{Отклонение энтальпии} \quad H^R \equiv H - H^{ig}.$$

$$\text{Отклонение энтропии} \quad S^R \equiv S - S^{ig}.$$

$$\text{Отклонение энергии Гиббса} \quad G^R \equiv G - G^{ig}.$$

Полезные соотношения, связывающие эти отклонения свойств, полученные из уравнения (17), в альтернативной форме, вытекающей из математической идентичности:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT.$$

Подставляя dG из уравнения (17) и G из уравнения (10), после алгебраических преобразований получаем

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT. \quad (41)$$

Это уравнение может быть записано для частного случая идеального газа и вычитается из уравнения (41)

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT. \quad (42)$$

Как следствие

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial P} \right]_T; \quad (43)$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial T} \right]_P. \quad (44)$$

Уравнение (43) обеспечивает прямую связь с соотношениями PVT через фактор сжимаемости Z , определяемый формулой (36). Таким образом, с $V = ZRT/P$

$$V^R \equiv V - V^{ig} = \frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P}(Z - 1).$$

Это уравнение в сочетании с преобразованным уравнением (43) при постоянной T даёт

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP = (Z - 1) \frac{dP}{P}.$$

Интегрирование от $P = 0$ до произвольного давления P при постоянной T даёт

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \frac{V^R}{RT}. \quad (45)$$

Смиф, Ван Несс и Аббот [6, с. 210–211] показали, что допустимо установить нижний предел интегрирования $(G^R/RT)_{P=0}$ равным нулю. Отметим, что подынтегральное выражение $(Z - 1)/P$ остаётся конечным при $P \rightarrow 0$. Дифференцирование уравнения (45) с учётом T (в соответствии с уравнением (44)) даёт при постоянной T

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}. \quad (46)$$

Поскольку $G = H - TS$ и $G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig}$, тогда $G^R = H^R - TS^R$,
и

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT}. \quad (47)$$

Уравнения (45) — (47) обеспечивают основу для расчёта отклонений свойств по функциям PVT . Они могут быть установлены в *обобщённой* форме путём подстановки отношений

$$\begin{aligned} P &= P_c P_r & T &= T_c T_r \\ dP &= P_c dP_r & dT &= T_c dT_r \end{aligned}$$

Результирующие уравнения

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^{P_r} (Z - 1) \frac{dP_r}{P_r} \quad (48)$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right) \frac{dP_r}{P_r} \quad (49)$$

Условия в правой части этих уравнений зависят только от верхнего предела P_r интегралов и приведённой температуры при которой они оцениваются. Таким образом, значения G^R/RT и H^R/RT_c могут быть определены один раз при любой приведённой температуре и давлении по обобщённым данным фактора сжимаемости.

3 РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВ И ПАРОВ

Наиболее удовлетворительная методика расчёта термодинамических параметров газов и паров основывается на теплоёмкости идеального газа и отклонений свойств. Наибольший интерес представляет энтальпия и энтропия; они даются перегруппировкой определений отклонений свойств:

$$H = H^{ig} + H^R \quad \text{и} \quad S = S^{ig} + S^R .$$

Это просто суммы свойства идеального газа и отклонения этого свойства, оцениваемых по отдельности.

3.1 ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Для состояния идеального газа при постоянном составе

$$dH^{ig} = C_p^{ig} dT \quad \text{и} \quad dS^{ig} = C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} .$$

Интегрирование от начального *эталонного состояния* идеального газа при T_0 и P_0 до состояния идеального газа при T и P даёт

$$H^{ig} = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} dT ;$$

$$S^{ig} = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} .$$

Заменяя в уравнениях для H и S

$$H = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} dT + H^R ; \quad (50)$$

$$S = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R . \quad (51)$$

Эталонное состояние при T_0 и P_0 выбрано произвольно, и значения присвоенные H_0^{ig} и S_0^{ig} также произвольны. На практике, только *изменения* в H и S представляют интерес, значения фиксированного эталонного состояния, в конечном счёте, отменяется при их расчёте.

Теплоёмкость идеального газа C_p^{ig} является функцией от T , но не от P . Для смеси теплоёмкость является просто средне молярной $\sum_i y_i C_{P_i}^{ig}$. Эмпирические уравнения, связывающие C_p^{ig} с T доступны для многих чистых газов; общей формой является

$$\frac{C_p^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}, \quad (52)$$

где A , B , C и D — константы, зависящие от конкретного газа, C или D равно нулю. Отношение C_p^{ig}/R — не имеет размера; таким образом, C_p^{ig} и R имеют одну размерность.

Вычисление интегралов $\int C_p^{ig} dt$ и $\int (C_p^{ig}/T) dt$ достигается подстановкой для C_p^{ig} с последующим интегрированием. Для температурных пределов T_0 и T с $\tau \equiv T/T_0$ получаются следующие уравнения из (52)

$$\int_{T_0}^T \frac{C_p^{ig}}{R} dT = AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right); \quad (53)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{C_p^{ig}}{RT} dT = A \ln \tau + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1). \quad (54)$$

Уравнение (50) и (51) иногда могут быть выражены в альтернативной форме, используя средние теплоёмкости

$$H = H_0^{ig} + \langle C_p^{ig} \rangle_H (T - T_0) + H^R; \quad (55)$$

$$S = S_0^{ig} + \langle C_p^{ig} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R, \quad (56)$$

где $\langle C_P^{ig} \rangle_H$ и $\langle C_P^{ig} \rangle_S$ — средние заданные теплоёмкости, соответственно для энтальпии и энтропии. Они определяются по следующим уравнениям:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_H}{R} = A + \frac{B}{2} T_0 (\tau + 1) + \frac{C}{2} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2}; \quad (57)$$

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} = A + \left[B T_0 + \left(C T_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \frac{\tau - 1}{\ln \tau}. \quad (58)$$

3.2 ОТКЛОНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ ПО ФУНКЦИЯМ PVT

Отклонения свойств газов и паров зависят от PVT характеристик. Это часто выражают через корреляции для фактора сжимаемости Z , определяемого по уравнению (36). Аналитические выражения для Z как функции от T и P , или T и V , известны как *уравнения состояния*. Они также могут быть сформулированы для задания P как функции от T и V , или V как функции от T и P .

3.2.1 Вириальные уравнения состояния

Вириальное уравнение *плотности* является бесконечным разложением в ряд фактора сжимаемости Z по степеням молярной плотности ρ (или величины обратной молярному объёму V^{-1}) для состояния реального газа при нулевой плотности (нулевом давлении):

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (59)$$

Серия вириальных коэффициентов плотности B, C, D, \dots зависит только от температуры и состава. На практике ограничиваются двумя или тремя слагаемыми. Зависимости состава B или C задаются точными *правилами смешения*

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}; \quad (60)$$

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}, \quad (61)$$

где y_i, y_j, y_k — мольные доли для газовой смеси, а i, j, k — идентификаторы компонентов.

Коэффициент B_{ij} характеризует бимолекулярное взаимодействие между молекулами i и j , и следовательно $B_{ij} = B_{ji}$. Появляются два вида вириальных коэффициентов: B_{ii} и B_{jj} , у которых нижние индексы одинаковы ($i = j$), и B_{ij} , когда индексы различны ($i \neq j$). Первый является вириальным коэффициентом для чистых компонентов; второй — свойством смеси, называемым *перекрёстным коэффициентом*. Аналогично для третьих вириальных коэффициентов: C_{iii} , C_{jjj} , C_{kkk} — для чистых компонентов, а $C_{ijj} = C_{jji} = C_{jij}$, ... — перекрёстные коэффициенты.

Хотя вириальное уравнение легко рационализировать на эмпирических основаниях, уравнения правил смешения (60) и (61) точно вытекают из методов статистической механики. Температурные производные B и C даются как

$$\frac{dB}{dT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT}; \quad (62)$$

$$\frac{dC}{dT} = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k \frac{dC_{ijk}}{dT}. \quad (63)$$

Альтернативной формой вириального уравнения выражающего Z как разложение по степеням давления для состояния реального газа при нулевом давлении (нулевой плотности):

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (64)$$

Уравнение (64) — вириальное уравнение давления, и B' , C' , D' , ... — серия вириальных коэффициентов давления. Так же ограничиваются двумя или тремя слагаемыми, B' и C' зависят только от температуры и состава. Кроме этого, оба набора коэффициентов связаны:

$$B' = B / RT ; \quad (65)$$

$$C' = (C - B) / (RT)^2 . \quad (66)$$

Часто значения находят для B , и иногда для C . Обобщённые корреляции для B и C приводятся у Менга, Дуана и Ли [9].

Для давлений до нескольких бар обычно предпочитают двухчленное разложение давления, с B' , задаваемым уравнением (65):

$$Z = 1 + B'P = 1 + BP / RT . \quad (67)$$

При сверхкритических температурах оно удовлетворительно для более высоких давлений с возрастанием температуры. При давлениях выше диапазона, где уравнение (67) применимо, но ниже критического давления, вириальный ряд усекается до трёх слагаемых, как правило:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 . \quad (68)$$

Уравнения для отклонений энтальпии и энтропии могут быть получены из каждого из этих выражений. Сначала рассмотрим уравнение (67), которое является полностью явным. Уравнения (45) и (46), следовательно, применимы. Прямая замена Z в уравнении (45) даёт

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{BP}{RT} . \quad (69)$$

Дифференцируем уравнение (67)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T} \right) \frac{P}{RT} .$$

По формуле (46)

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R} \left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right) \quad (70)$$

и по уравнению (47)

$$\frac{S^R}{R} = -\frac{P}{R} \frac{dB}{dT}. \quad (71)$$

Обширный набор трёхпараметрических корреляций соответствующих состояний был разработан Питцером с соавторами [10]. Особенно подходят для второго вириального коэффициента. Основное уравнение

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (72)$$

с *ацентрическим фактором*, определяемого в условиях приведённого давления паров, оцениваемого при приведённой температуре 0,7

$$\omega = -\log P_r \Big|_{T_r=0,7} - 1. \quad (73)$$

Для чистых химических компонентов B^0 и B^1 — функции только приведённой температуры. Заменяя B в уравнении (67) выражением (72)

$$Z = 1 + (B^0 + \omega B^1) \frac{P_r}{T_r}. \quad (74)$$

Дифференцируем

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} = P_r \left(\frac{dB^0 / dT_r}{T_r} - \frac{B^0}{T_r^2} \right) + \omega P_r \left(\frac{dB^1 / dT_r}{T_r} - \frac{B^1}{T_r^2} \right).$$

После подстановки этих уравнений в уравнения (48) и (49), интегрирование даёт

$$\frac{G^R}{RT} = (B^0 + \omega B^1) \frac{P_r}{T_r}; \quad (75)$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right]. \quad (76)$$

Отклонение энтропии следует из уравнения (47)

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right). \quad (77)$$

В этих уравнениях B^0 и B^1 , и их производные представлены корреляциями Аббота [6, с. 87]

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}; \quad (78)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}; \quad (79)$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0,675}{T_r^{2,6}}; \quad (80)$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0,722}{T_r^{5,2}}. \quad (81)$$

Хотя ограничивается давлениями, где двухчленное вириальное уравнение давления приблизительно обосновано, эти корреляции применимы для большинства условий химических процессов. Как и со всеми общими корреляциями, они наименее точны для полярных и ассоциированных молекул.

Хотя они и разработаны для чистых материалов, эти корреляции могут быть распространены на газовые и паровые смеси. Основой расширения являются правила смешения для второго вириального коэффициента и его производной температуры, данных уравнениями (60) и (62). Значения для перекрёстных коэффициентов B_{ij} , с $i \neq j$, и их производными представлены формулой (72), записываемой в развёрнутом виде

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1), \quad (82)$$

где B^0 , B^1 , dB^0/dT_r и dB^1/dT_r — те же функции T_r , которые даются формулами (78) — (81). Дифференцирование даёт

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} \left(\frac{dB^0}{dT} + \omega_{ij} \frac{dB^1}{dT} \right);$$

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{R}{P_{cij}} \left(\frac{dB^0}{dT_{rij}} + \omega_{ij} \frac{dB^1}{dT_{rij}} \right), \quad (83)$$

где $T_{rij} = T/T_{cij}$. Правила комбинирования для ω_{ij} , T_{cij} и P_{cij} даются Прауснитцем, Личтенфалером и Азеведом [5, с. 132 и 162]:

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}; \quad (84)$$

$$T_{cij} = (T_{ci}T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}); \quad (85)$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij}RT_{cij}}{V_{cij}}; \quad (86)$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}; \quad (87)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3. \quad (88)$$

В уравнении (85) k_{ij} — эмпирический параметр взаимодействия заданный для $i - j$ молекулярных пар. Когда $i = j$ и химические компоненты сходны, $k_{ij} = 0$. В противном случае, это небольшое (обычно) положительное число оценивается по минимальным данным PVT или, при отсутствии данных, устанавливается равным нулю.

При $i = j$, все уравнения сводятся к соответствующим значениям для чистых компонентов. При $i \neq j$, эти уравнения определяют набор параметров взаимодействия без физического смысла. Для смеси, значения B_{ij} и dB_{ij}/dT из уравнения (82) и (83) заменяются на уравнения (60) и (62) для обеспечения значений второму вириально-

му коэффициенту смешения B и его производной температуре. Значения H^R и S^R затем определяются уравнениями (70) и (71).

Основным достоинством корреляций Аббота для второго вириального коэффициента является простота. Более сложные корреляции, несколько более широкой применимости, включают по Цонопулосу [11] — [14], и Хуйвену и Оконнелу [15]. Для водных систем смотрите Бишопа и Оконнела [16].

Поскольку уравнение (68) очевидно для P , оно несовместимо с уравнениями (45) и (46), и они должны быть преобразованы для получения V (или молярную плотность ρ) в виде переменной интегрирования. Полученные уравнения приводятся Смифом, Ван Нессом и Абботом [6, с. 216–217]:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln Z + \int_0^{\rho} (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho}; \quad (89)$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - T \int_0^{\rho} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} \frac{d\rho}{\rho}. \quad (90)$$

Дифференцируя уравнение (68)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho} = \frac{dB}{dT} \rho + \frac{dC}{dT} \rho^2.$$

Подставляя в уравнения (89) и (90) для Z по формуле (68) и в уравнение (90) для полученной производной, после интегрирования и преобразования

$$\frac{G^R}{RT} = 2B\rho + \frac{3}{2}C\rho^2 - \ln Z; \quad (91)$$

$$\frac{H^R}{RT} = \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) \rho + \left(C - \frac{T}{2} \frac{dC}{dT} \right) \rho^2. \quad (92)$$

Отклонение энтропии определяется по уравнению (47).

В процессе расчёта, T и P , лучше, чем T и ρ (или T и V), обычно предпочитают независимыми переменными. Применение уравнений (91) и (92) поэтому требует предварительного решения уравне-

ния (68) для Z или ρ . С $Z = P/\rho RT$, уравнение (68) может быть записано в двух эквивалентных формах

$$Z^3 - Z^2 - \left(\frac{BP}{RT}\right)Z - \frac{CP^2}{(RT)^2} = 0; \quad (93)$$

$$\rho^3 + \left(\frac{B}{C}\right)\rho^2 + \left(\frac{1}{C}\right)\rho - \frac{P}{CRT} = 0. \quad (94)$$

В случае если получены три действительных корня этого уравнения, только наибольший Z (наименьшее ρ), подходящий для паровой фазы, имеет физический смысл, так как вириальные уравнения пригодны только для паров и газов.

Данные для третьих вириальных коэффициентов часто отсутствуют, но обобщённые корреляции доступны. Уравнение (68) можно переписать в приведённой форме

$$Z = 1 + \hat{B} \frac{P_r}{T_r Z} + \hat{C} \left(\frac{P_r}{T_r Z} \right)^2, \quad (95)$$

где \hat{B} — приведённый второй вириальный коэффициент, определяемый по формуле (72). Таким образом, по определению

$$\hat{B} \equiv \frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1. \quad (96)$$

Приведённый третий вириальный коэффициент \hat{C} определяется как

$$\hat{C} \equiv \frac{CP_c^2}{R^2 T_c^2}. \quad (97)$$

Корреляции Питцера для \hat{C} записывается в виде

$$\hat{C} = C^0 + \omega C^1. \quad (98)$$

Корреляции для C^0 и C^1 с приведённой температурой

$$C^0 = 0,01407 + \frac{0,02432}{T_r} - \frac{0,00313}{T_r^{10.5}}; \quad (99)$$

$$C^1 = -0,02676 + \frac{0,05539}{T_r^{2.7}} - \frac{0,00242}{T_r^{10.5}}. \quad (100)$$

Первое даётся Орбеем и Верой, а второе вдохновлено ими [17].

Уравнение (95) является кубическим по Z ; с заданными T_r и P_r , решаемым по Z итерацией. Начальное значение $Z = 1$ в правой части, как правило, приводит к быстрой сходимости.

Другой класс уравнений, известный как *расширенные* вириальные уравнения, был введён Бенедиктом, Вебом и Рубиным [18, 19]. Это уравнение содержит восемь параметров, все функции состава. Он и его модификации, несмотря на сложность, нашли применение в нефтяной и газовой промышленности для лёгких углеводородов и некоторых часто встречающихся газов [20].

3.2.2 Кубическое уравнение состояния

Современное развитие кубических уравнений состояния началось в 1949 г. с публикации уравнения Редлиха — Квонга (RK) [21] и с тех пор было предложено много других вариантов. Обширный обзор сделан Валдерамой [22]. Из уравнений, опубликованных в последнее время, два являются наиболее популярными: Соав — Редлиха — Квонга (SRK), модификация уравнения RK [23], и Пенга — Робинсона (PR) [24]. Они являются производными от *общего* кубического уравнения состояния

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)}. \quad (101)$$

Для специфической формы этого уравнения, ε и σ простые числа, одинаковые для всех веществ, а параметры $a(T)$ и b зависят от вещества. Подходящие оценки параметров в кубическом уравнении состояния обычно находят из значений критических констант T_C и P_C . Процедура обсуждается Смифом, Ван Нессом и Абботом [6, с. 93–94], и для уравнения (101) даются соответствующие уравнения

$$a(T) = \psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c}; \quad (102)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c}. \quad (103)$$

Функция $\alpha(T_r)$ представляет эмпирическое выражение, специфичное для конкретной формы уравнения состояния. В этих уравнениях ψ и Ω простые числа, независимые от вещества и определяемые для конкретного уравнения состояния из значений присвоенных ε и σ .

В кубическом уравнении (101) объём V имеет три корня, два из которых могут быть сложными. Физически значимые значения V всегда реальные, положительные и больше параметра b . При $T > T_c$ решение для V при любом положительном значении P даёт только один реальный положительный корень. При $T = T_c$ это также верно, за исключением критического давления, когда существует три корня, все равные V_c . При $T < T_c$ только один реальный положительный (подобный жидкости) корень существует при высоких давлениях, но для диапазона более низких давлений существует три корня. Средний корень не имеет значения, наименьший корень представляет жидкостный или подобный жидкости объём, а наибольший корень является паром или подобным пару объёмом.

Уравнение (101) может быть перестроено для облегчения его решения, для пара или объёма равного объёму пара, а также для жидкости или объёму, равному объёму жидкости.

$$\text{Пар:} \quad V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(T)}{P} \frac{V - b}{(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)}. \quad (104a)$$

$$\text{Жидкость:} \quad V = b + (V + \varepsilon b)(V + \sigma b) \left[\frac{RT - bP - VP}{a(T)} \right]. \quad (104b)$$

Решение для V является наиболее удобным для решения компьютерными программами. Первоначальное значение для V в уравнении (104a) является значением идеального газа RT/P ; для уравнения (104a) это $V = b$. В любом случае итерации иницируются путём

подстановки значения в правой части. Полученное значение V слева возвращается в правую часть, и процесс продолжается до тех пор, пока изменения в V не будут достаточно малы.

Уравнение для Z , эквивалентное уравнению (104), получается подстановкой $V = ZRT/P$.

$$\text{Пар:} \quad Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \beta)(Z + \sigma\beta)}. \quad (105a)$$

$$\text{Жидкость:} \quad Z = \beta + (Z + \varepsilon b)(V + \sigma b) \left[\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right], \quad (105б)$$

$$\text{где} \quad \beta \equiv \frac{bP}{RT}; \quad (106)$$

$$q \equiv \frac{a(T)}{bRT}. \quad (107)$$

Эти безразмерные величины обеспечивают упрощение, а в сочетании с уравнениями (102) и (103), дают

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r}. \quad (108)$$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r}. \quad (109)$$

В уравнении (105a) начальная оценка $Z = 1$; в уравнении (105б) $Z = \beta$. Проводят итерацию по той же схеме, как для уравнения (104). Окончательное значение Z даёт объёмный корень $V = ZRT/P$.

Уравнения состояния, такие как уравнение Редлиха — Квонга (RK), выражающее Z как функцию от T_r и P_r , производит двухпараметрические корреляции соответствующих состояний. А уравнения SRK и PR, в которые ацентрический фактор ω входит как функция $\alpha(T_r; \omega)$ в качестве дополнительного параметра, производят трёхпараметрические корреляции соответствующих состояний. Численные значения параметров ε , σ , Ω и Ψ приводятся в таблице 2. Выражения также приведены для $\alpha(T_r; \omega)$ уравнений SRK и PR.

Таблица 2 — Значения параметров кубического уравнения состояния¹. Для применения в уравнениях (105) — (107).

Уравнение состояния	$\alpha(T_r)$	Σ	ε	Ω	Ψ
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0,08664	0,42748
SRK (1972)	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^2$	1	0	0,08664	0,42748
PR (1976)	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)^3$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724

Как показали Смиф, Ван Несс и Аббот [6, с. 218–219] уравнение (105) в сочетании с уравнениями (89), (90) и (47) приводят к

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - B) - ql; \quad (110)$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} - 1 \right] qI; \quad (111)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} qI, \quad (112)$$

где

$$I = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma\beta}{Z + \varepsilon\beta} \right). \quad (113)$$

Для предварительного применения Z в этих уравнениях, его значение находят решением уравнения (105a) или (105б).

Кубические уравнения состояния могут быть применены для смеси с помощью уравнения, дающего параметры функции как состава. Ни одна теория не описывает форму этой зависимости, а эмпирические *правила смешения* часто используются для описания параметров смеси как смешение параметров чистых компонентов. Простейшие реалистические выражения — линейное правило смешения для параметров b и квадратичное правило смешения параметра a .

¹ [6, с. 98].

² $\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$.

³ $\alpha_{PR}(T_r; \omega) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$.

$$b = \sum_i x_i b_i . \quad (114)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} . \quad (115)$$

с $a_{ij} = a_{ji}$. Параметры a_{ij} бывают двух типов: параметры чистых компонентов (подобно нижним индексам) и параметры взаимодействия (отличны от нижних индексов). Параметр b_i для чистого компонента i . Параметр взаимодействия a_{ij} часто оценивается с помощью параметров чистых компонентов по среднегеометрическому *правилу смешения*

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} . \quad (116)$$

Эти традиционные уравнения дают параметры смеси исключительно из параметров составляющих чистых компонентов. Скорее всего, они будут удовлетворительными для смесей, состоящих из простых и химически подобных молекул.

3.2.3 Обобщённые корреляции Питцера

В дополнение к корреляциям соответствующих состояний для второго вириального коэффициента, Питцер вместе с соавторами [11] разработал полный набор обобщённых корреляций. Они основаны на уравнении для фактора сжимаемости, определяемого уравнением

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 . \quad (117)$$

где Z^0 и Z^1 — функции приведённой температуры T_r и приведённого давления P_r . Ацентрический фактор ω определяется по уравнению (73).

Обобщенные корреляции разработаны для отклонений энтальпии и энтропии по уравнениям (48) и (49). Заменяя Z по уравнению (117) представим уравнение (48) в обобщенном виде:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^{P_r} (Z^0 - 1) \frac{dP_r}{P_r} + \omega \int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}. \quad (118)$$

Дифференцируем уравнение (117)

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r}.$$

Подставляя выражение в уравнение (49), получаем

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \omega T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}. \quad (119)$$

По уравнению (47)

$$\frac{S^R}{R} = \frac{1}{T_r} \left(\frac{H^R}{RT_c} \right) - \frac{G^R}{RT}.$$

Объединение уравнений (118) и (119) приводит к

$$\frac{S^R}{R} = - \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + Z^0 - 1 \right] \frac{dP_r}{P_r} - \omega \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} + Z^1 \right] \frac{dP_r}{P_r}.$$

Если первые члены правых частей уравнения (119) и этого уравнения (включая знаки минус) представить как $(H^R)^0/RT_c$ и $(S^R)^0/R$, и если второй член, исключая ω , но учитывая знаки минус, представить как $(H^R)^1/RT_c$ и $(S^R)^1/R$, то

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c}; \quad (120)$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R}. \quad (121)$$

Оригинальные корреляции Питцера для Z и полученные величины были определены графически и представлены в табличной форме. С тех пор, аналитические уточнения к таблицам были разработаны с расширенным диапазоном и точностью. Самыми популярными корреляциями Питцера является корреляции Ли и Кеслера [21, 7]. Эти таблицы охватывают жидкую и газовую фазы в диапазоне $0,3 \leq T_r \leq 4,0$ и $0,01 \leq P_r \leq 10,0$. Представлены значения Z^0 , Z^1 , $(H^R)^0/RT_c$, $(H^R)^1/RT_c$, $(S^R)^0/R$, и $(S^R)^1/R$.

Ли и Кеслер также включили корреляции Питцера для давления паров:

$$\ln P_r^{sat}(T_r) = \ln P_r^0(T_r) + \omega \ln P_r^1(T_r), \quad (122)$$

где

$$\ln P_r^0(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6; \quad (123)$$

$$\ln P_r^1(T_r) = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6. \quad (124)$$

Значение ω для использования в уравнении (122) определяется из корреляции, требующей воспроизведения нормальной точки кипения; то есть, ω для конкретного вещества определяется из

$$\omega = \frac{\ln P_{r_n}^{sat} - \ln P_r^0(T_{r_n})}{\ln P_r^1(T_{r_n})}, \quad (125)$$

где T_{r_n} — приведённая нормальная точка кипения;

$P_{r_n}^{sat}$ — приведённое давление паров соответствующее 1 стандартной атмосфере (1,01325 бар).

Хотя таблицы, представляющие корреляции Питцера, основаны на данных для чистых материалов, они также могут быть использованы для расчета свойств смеси. Требуется набор способов связывающих параметры T_c , P_c , и ω для смеси со значениями чистых компонентов, и с композицией смеси. Один такой набор представлен формулами (2–80) — (2–82) [26]. Эти уравнения определяют псев-

допараметры, называемый так из-за определения значений T_{pc} , P_{pc} и ω , без физического значения смеси.

Корреляции Ли — Кеслера обеспечивают надежные данные для неполярных и слабо полярных газов; ошибка менее чем 3 процента. Большие ошибки можно ожидать при применении для высоко полярных и ассоциированных газов.

Поведение квантовых газов (например, водород, гелий и неон) не согласуется с поведением нормальных флюидов при соответствующих состояниях. Праусниц, Личтенфоле и Де Азеведо [37] предлагают использовать температурную зависимость эффективных критических параметров. Для водорода, наиболее часто встречающегося квантового газа в химической промышленности, рекомендуются уравнения

$$\frac{T_c}{K} = \frac{43,6}{1 + 21,8 / 2,016T}; \quad (126)$$

$$\frac{P_c}{bar} = \frac{20,5}{1 + 44,2 / 2,016T}; \quad (127)$$

$$\frac{V_c}{cm^3 \text{ моль}^{-1}} = \frac{51,5}{1 - 9,91 / 2,016T}, \quad (128)$$

где T — абсолютная температура в градусах Кельвина. Использование этих *эффективных* критических параметров для водорода требует уточнения, что $\omega = 0$.

4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРУГИХ СВОЙСТВ

4.1 ЖИДКАЯ ФАЗА

Хотя формально отклонения свойств для жидкостей имеют реальность, такую же хорошую, как и для газов, целесообразность их использования, как небольшой поправки к свойствам идеального газа, теряется. Расчет изменений свойств для жидкого состояния обычно основывается на альтернативных формах уравнений (32) — (35). Здесь полезным является определения двух свойств жидкой фазы: объемный коэффициент расширения β и изотермическая сжимаемость κ :

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \quad (129)$$

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \quad (130)$$

Для $V = f(T, P)$ $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$.

Это уравнение в сочетании с формулами (129) и (130) становится

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP . \quad (131)$$

Если V константа,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa} . \quad (132)$$

Поскольку изотермы жидкой фазы P по сравнению с V очень крутые и близко расположены, β и κ малы. К тому же (за пределами критической области), они являются слабыми функциями T и P , и часто принимаются постоянными при средних значениях. Интегрирование уравнения (131) дает

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta (T_2 - T_1) - \kappa (P_2 - P_1) . \quad (133)$$

Замена частных производных в уравнениях (32) — (35) по формулам (129) и (132) дает

$$dH = C_p dT + (1 - \beta T) V dP ; \quad (134)$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP ; \quad (135)$$

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\beta}{\kappa} T - P \right) dV ; \quad (136)$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{\beta}{\kappa} dV . \quad (137)$$

Интегрирование этих уравнений наиболее распространено из состояния кипящей жидкости до состояния сжатой жидкости при постоянной температуре T . Например, уравнения (134) и (135) в интегральной форме:

$$H = H^{sat} + \int_{P^{sat}}^P (1 - \beta T) V dP ; \quad (138)$$

$$S = S^{sat} - \int_{P^{sat}}^P \beta V dP . \quad (139)$$

Опять же, β и V — слабые функции от давления для жидкостей, и часто их значения принимаются постоянными для кипящей жидкости при температуре T . Альтернативно, полученное значение V из уравнения (133), в этом случае может быть записано как

$$V = V^{sat} \exp \left[-\kappa (P - P^{sat}) \right] .$$

4.2 ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ — ПАР

Изотермическое испарение чистой жидкости приводит к фазовому изменению от насыщенной жидкости до насыщенного пара при давлении паров P^{SAT} . Осуществление этого перехода сопровождается определенным изменением свойств парообразования ΔM^{lv} :

$$\Delta M^{lv} \equiv M^v - M^l , \quad (140)$$

где M^l и M^v — молярные свойства кипящей жидкости и насыщенного пара. Изменение энтальпии парообразования ΔH^{lv} обычно называют скрытой теплотой парообразования.

Изменения энтальпии и энтропии испарения непосредственно связаны:

$$\Delta H^{lv} = T \Delta S^{lv}. \quad (141)$$

Это уравнение вытекает из уравнения (15), так как испарение при давлении пара P^{SAT} происходит при постоянной температуре T .

Как показали Смиф, Ван Несс и Аббот [7, с. 221] теплота парообразования напрямую связана с наклоном кривой давления паров.

$$\Delta H^{lv} = T \Delta V^{lv} \frac{dP^{sat}}{dT}. \quad (142)$$

Уравнение известно как уравнение Клайперона, это точное термодинамическое соотношение обеспечивает связь между свойствами жидкой и паровой фаз.

При применении требуется эмпирическое давление пара, зависящее от температуры. Самое простое такое уравнение

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}, \quad (143)$$

где A и B — постоянные для данного химического компонента. Это уравнение аппроксимирует P^{SAT} во всем диапазоне температур от тройной точки до критической точки. Это также прочная основа для интерполяции между достаточно обширной областью значений температуры T . Более удовлетворительным для общего пользования является уравнение Антуана

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}. \quad (144)$$

Уравнение Вагнера полезно для точного представления данных давления пара в широком диапазоне температур. Оно выражает пониженное давление паров как функцию от пониженной температуры

$$\ln P_r^{sat} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau}; \quad (145)$$

$$\tau \equiv 1 - T_r,$$

где A , B , C и D — константы. Значения констант для любого уравнения Вагнера или уравнения Антуана приведены для многих компонентов Полингом, Прауснитцем и Оконнелом [4].

Скрытая теплота парообразования является функцией температуры, а экспериментальные значения для конкретной температуры часто не доступны. Значения получают приближенными методами. Правило Трoutона 1884 г. обеспечивает простую проверку на применимость значений, рассчитанных каким-либо методом:

$$\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n} \approx 10.$$

Здесь T_n абсолютная температура нормальной точки кипения, а ΔH_n^{lv} — скрытая теплота при этой температуре. Единицы ΔH_n^{lv} , R , и T_n должны быть выбраны так, чтобы выражение $\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n}$ являлось безразмерным.

Гораздо более точным является уравнение Риделя [27]:

$$\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n} = \frac{1,092(\ln P_c - 1,013)}{0,930 - T_n}, \quad (146)$$

где P_c — критическое давление в барах и T_n — относительная температура при T_n . Это уравнение дает разумные приближения; ошибки редко превышают пять процентов.

Оценки скрытой теплоты испарения чистой жидкости при любой температуре от известного значения при данной температуре, могут быть основаны на экспериментальной величине или по значению, полученному по формуле (146). Уравнение Ватсона [28] нашло широкое признание:

$$\frac{\Delta H_2^{lv}}{\Delta H_1^{lv}} = \left(\frac{1 - T_2}{1 - T_1} \right)^{0,38}. \quad (147)$$

Это уравнение является простым и достаточно точным.

5 ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ТЕЧЕНИЯ ФЛЮИДОВ

Термодинамика течения состоит из балансов массы, энергии и энтропии для открытых систем, то есть для систем, через границы которых происходит движение флюида. Общие параметры потока следующие:

- Массовый расход \dot{m} ;
- Мольный расход \dot{n} ;
- Объёмный расход q ;
- Скорость q .

Которые имеют следующие взаимосвязи

$$\dot{m} = M\dot{n};$$

$$q = uA,$$

где M — мольная масса.

Массовый расход зависит от скорости

$$\dot{m} = uA\rho, \quad (148)$$

где A — площадь поперечного сечения потока;

ρ — массовая плотность.

Если ρ — молярная плотность, то это уравнение даёт мольный расход. Расходы \dot{m} , \dot{n} и q — меры количества в единицу времени.

Хотя скорость u не представляет количественную величину потока, она является важным расчётным параметром.

5.1 МАССОВЫЙ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ И ЭНТРОПИЙНЫЙ БАЛАНСЫ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Массовые и энергетические балансы открытой системы описывают область пространства, называемую *контрольным объемом*, ограниченную воображаемой *контрольной поверхностью*, которая отделяет её от окружающей среды. Эта поверхность может соответствовать неподвижным стенками или быть произвольно размещённой; она может быть жесткой или гибкой.

5.1.1 Массовый баланс открытых систем

Поскольку масса остаётся постоянной, то скорость изменения массы внутри контрольного объема равна чистой скорости потока массы поступающего в контрольный объем. Поток называется положительным, когда он направлен в контрольный объем, и отрицательным, когда он направлен из него. Массовый баланс математически выражается

$$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{fs} = 0. \quad (149)$$

Оператор Δ означает разницу между входящим и выходящим потоками, а индекс fs указывает на то, что этот термин охватывает все текущие потоки. Тогда массовый расход \dot{m} выражен формулой (148).

$$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\rho u A)_{fs} = 0, \quad (150)$$

Это уравнение массового баланса часто называют *уравнением неразрывности*. Для частного случая *установившегося* потока, контрольный объем содержит постоянную массу флюида, а первый член уравнения (150) равен нулю.

5.1.2 Общий энергетический баланс

Энергия, как и масса, остаётся постоянной, скорость изменения энергии в контрольном объеме равна чистой скорости поступления энергии в контрольный объем. Потоки, входящие и выходящие в контрольный объем, ассоциируются с энергией во внутренней, потенциальной и кинетической формах, и все это способствует изменению энергии системы. Энергия может также протекать через контрольную поверхность в виде тепла или работы. Смиф, Ван Несс и Аббот [7, с. 47–48] показали, что общий энергетический баланс для процессов

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} + \Delta \left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (151)$$

Скорость работы \dot{W} может быть в нескольких формах. Чаще всего это механическая работа \dot{W}_s . Работа может быть связана с расши-

рением или сжатием контрольного объема, а может быть и смешанной. Скорость u , как выражение кинетической энергии, является объемной средней скоростью, определяемой уравнением $u = \dot{m}/\rho A$; z — высота над заданным уровнем, g — ускорение свободного падения.

5.1.3 Энергетический баланс установившегося процесса течения флюида

Процессы течения флюида, для которых первый член уравнения (151) равен нулю, называются *установившимися*. Как обсуждалось относительно материального баланса, это означает, что масса системы в контрольном объеме является постоянной; это также означает, что не происходит никаких изменений с течением времени в свойствах флюида в контрольном объеме, а так же во входных и выходных потоках. Не возможно при данных обстоятельствах расширение контрольного объёма. Единственной работой этого процесса является механическая работа, а общий энергетический баланс, уравнение (151), становится

$$\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2} u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}. \quad (152)$$

5.1.4 Энтропийный баланс открытых систем

Энтропийный баланс отличается от энергетического баланса очень важной характеристикой — *энтропия не остаётся постоянной*. Согласно второму закону, изменения энтропии в системе и окружающей среде, как результат любого процесса, должны быть положительными, с предельными значениями равными нулю для обратимого процесса. Таким образом, энтропия изменяется от суммы процесса неравной нулю до положительной величины, называемой термином *генерация энтропии*. Заявленный баланс, выраженный в скоростях

$$\left(\begin{array}{c} \text{Чистая} \\ \text{скорость} \\ \text{изменения} \\ \text{энтропии} \\ \text{текущих} \\ \text{потоков} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Скорость} \\ \text{изменения} \\ \text{энтропии в} \\ \text{контрольном} \\ \text{объеме} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Скорость} \\ \text{изменения} \\ \text{энтропии в} \\ \text{окружающей} \\ \text{среде} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Общая} \\ \text{скорость} \\ \text{генерации} \\ \text{энтропии} \end{array} \right).$$

Эквивалентным уравнением энтропийного баланса является

$$\Delta(\dot{S}m)_{fs} + \frac{d(mS)_{cv}}{dt} + \frac{dS_{surr}^t}{dt} = \dot{S}_G \geq 0, \quad (153)$$

где \dot{S}_G — генерация энтропии.

В соответствии со вторым законом, оно должно быть положительным, с нулем в качестве предельного значения. Это уравнение является общей *скоростной* формой энтропийного баланса, применимого в любой момент. Три слагаемых слева являются чистыми скоростями прироста энтропии текущих потоков, скоростью изменения энтропии флюида, содержащегося в контрольном объеме, и скоростью изменения энтропии окружающей среды.

Изменение энтропии окружающей среды является результатом переноса тепла между системой и окружающей средой. Пусть \dot{Q}_j представляет скорость теплопередачи в конкретном месте на контрольной поверхности, связанной с температурой окружающей среды $T_{\sigma,j}$. В соответствии с уравнением (3), скорость изменения энтропии в окружающей среде как результат этой передачи будет $-\dot{Q}_j/T_{\sigma,j}$. Знак минус преобразует \dot{Q}_j , определяемую по отношению к системе, со скоростью тепла по отношению к окружающей среде. Третье слагаемое в уравнении (153) является суммой всех таких величин, а уравнение (153) может быть записано, как

$$\Delta(\dot{S}m)_{fs} + \frac{d(mS)_{cv}}{dt} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0. \quad (154)$$

Для любого процесса, двумя видами необратимости являются: (1) *внутренний* в контрольном объеме, и (2) результат теплопередачи через конечную разность температур, которая может существовать между системой и окружающей средой. В предельном случае, когда \dot{S}_G , процесс *полностью обратимый*, подразумевается что:

- процесс внутренне обратимый в контрольном объеме;
- передача тепла между контрольным объемом и окружающей средой является обратимой.

5.1.5 Обобщение уравнений баланса открытых систем

Только самые общие уравнения массового, энергетического и энтропийного балансов, показаны в предыдущих разделах. В каждом особом случае требуется применение менее общих вариантов урав-

нений. Наиболее распространенным случаем упрощения являются процессы устойчивого течения флюидов, в которых масса и термодинамические свойства флюида в контрольном объеме не зависят от времени. Дальнейшее упрощение получается, когда имеется только один вход и один выход у контрольного объема. В этом случае у обоих потоков \dot{m} имеет одно значение, и уравнения могут быть разделены на эту скорость, чтобы получить уравнение для единицы жидкости, протекающей через контрольный объем. В таблице 3 приведены основные уравнения балансов и их важные упрощенные формы.

Таблица 3 — Уравнения балансов

Общие уравнения баланса	Уравнения баланса установившегося процесса течения флюида	Уравнения баланса однопоточного установившегося процесса течения флюида
$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{fs} = 0 \quad (149)$	$\Delta(\dot{m})_{fs} = 0 \quad (155)$	$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m} \quad (156)$
$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} + \Delta\left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (151)$	$\Delta\left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (152)$	$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (157)$
$\Delta(S\dot{m})_{fs} + \frac{d(mS)_{cv}}{dt} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0 \quad (154)$	$\Delta(S\dot{m})_{fs} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0 \quad (158)$	$\Delta S - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0 \quad (159)$

5.2 ПРИМЕНЕНИЕ К ПРОЦЕССАМ ТЕЧЕНИЯ ФЛЮИДОВ

5.2.1 Канальное течение сжимаемого флюида

Термодинамика предоставляет уравнения, связывающие изменения давления, скорость, площадь поперечного сечения канала, энтропию, энтропию и удельный объем движущегося потока.

Рассмотрен здесь адиабатический, установившийся, одномерный поток сжимаемого флюида при отсутствии механической работы и изменения потенциальной энергии. Соответствующий энергетический баланс представлен уравнением (157). С Q , W_s и Δz равными нулю

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} = 0.$$

В дифференциальной форме

$$dH = -u du. \quad (160)$$

Уравнение неразрывности, определяемое формулой (150), здесь преобразуется в $d(\rho u A) = d(uA/V) = 0$, откуда

$$\frac{dV}{V} - \frac{du}{u} - \frac{dA}{A} = 0. \quad (161)$$

Смиф, Аббот и Ванн Несс [7, с. 255–258] показали, что эти основные уравнения в сочетании с уравнением (16) и другими отношениями свойств дают два очень общих уравнения

$$V(1-M^2) \frac{dP}{dx} + T \left(1 + \frac{\beta u^2}{C_p} \right) \frac{dS}{dx} - \frac{u^2}{A} \frac{dA}{dx} = 0. \quad (162)$$

$$u \frac{du}{dx} - T \left(\frac{\beta u^2 / C_p + M^2}{1 - M^2} \right) \frac{dS}{dx} + \left(\frac{1}{1 - M^2} \right) \frac{u^2}{A} \frac{dA}{dx} = 0. \quad (163)$$

Число Маха M представляет собой отношение скорости флюида в канале к скорости звука во флюиде. Производные в этих уравнениях являются скоростями изменения по длине, при прохождении жидкости по каналу. Уравнение (162) связывает производную давления, а уравнение (163), производную скорости, с производными энтропии и площади сечения. В соответствии со вторым законом, необратимость трения флюида в адиабатическом потоке приводит к увеличению энтропии во флюиде в направлении движения потока. В пределе, при приближении потока к обратимости, это увеличение приближается к нулю. В общем, $dS/dx \geq 0$.

5.2.2 Течение в трубе

Для трубы с постоянной площадью поперечного сечения, $dA / dx = 0$ и уравнения (162) и (163) сводятся к

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{T}{V} \left(\frac{1 + \beta u^2 / C_p}{1 - M^2} \right) \frac{ds}{dx};$$
$$u \frac{du}{dx} = T \left(\frac{\beta u^2 / C_p + M^2}{1 - M^2} \right) \frac{ds}{dx}.$$

Когда поток дозвуковой, $M^2 < 1$; все слагаемые справа в этих уравнениях положительны, $dP / dx < 0$ и $du / dx > 0$. Поэтому давление уменьшается, а скорость возрастает в направлении потока. Однако, увеличение скорости ограничено, поскольку эти неравенства будут обратными, если скорость станет сверхзвуковой. В трубе с постоянной площадью поперечного сечения это невозможно, а максимальная достижимая скорость флюида — это скорость звука, получаемая на *выходе* из трубы. Здесь dS / dx достигает своего предельного значения, равного нулю. При достаточно низком давлении на выходе поток становится звуковым и удлинение трубы не меняет этот результат; массовая скорость потока уменьшается таким образом, что скорость звука по-прежнему получается на выходе из удлиненной трубы.

В соответствии с уравнениями для сверхзвукового потока в трубе, давление возрастает и скорость уменьшается в направлении потока. Тем не менее, этот режим потока является неустойчивым, и сверхзвуковой поток, поступающий в трубу постоянного сечения испытывает шок сжатия, результатом которого является резкое и конечное увеличение давления и снижения скорости до дозвукового значения.

5.2.3 Насадки

Поток в насадке довольно сильно отличается от потока в трубе. В правильно спроектированной насадке, площадь его поперечного сечения изменяется по длине таким образом, чтобы трение потока почти отсутствовало. Пределом является обратимый поток, для которого скорость возрастания энтропии равна нулю. В этом случае $dS / dx = 0$, и уравнения (162) и (163) становятся

$$\frac{dP}{dx} = \frac{u^2}{VA} \left(\frac{1}{1-M^2} \right) \frac{dA}{dx};$$

$$\frac{du}{dx} = -\frac{u}{A} \left(\frac{1}{1-M^2} \right) \frac{dA}{dx}.$$

Характеристики потока зависят, будет ли поток дозвуковым ($M < 1$) или сверхзвуковым ($M > 1$). Возможные варианты приведены в таблице 4. Таким образом, для дозвукового потока в сужающемся насадке, скорость увеличивается, а давление падает по мере уменьшения площади поперечного сечения. Максимально возможной скоростью флюида будет скорость звука, достигаемая на выходе. Поэтому сходящиеся дозвуковые насадки могут обеспечить постоянную скорость потока в области переменного давления.

Таблица 4 — Характеристики насадок

	Дозвуковая ($M < 1$)		Сверхзвуковая ($M > 1$)	
	Сужающийся	Расширяющийся	Сужающийся	Расширяющийся
$\frac{dA}{dx} = 0$	-	+	-	+
$\frac{dP}{dx} = 0$	-	+	+	-
$\frac{du}{dx} = 0$	+	-	-	+

Сверхзвуковые скорости характеризуют расходящуюся часть правильно спроектированной сходящегося/расходящегося насадка. Звуковая скорость достигается в горловине, где $dA/dx = 0$, и дальнейшее увеличение скорости и снижение давления требуют расходящийся площади поперечного сечения для размещения растущего объема потока. Давление в горловине должно быть достаточно низким для скорости, чтобы стать звуковой. Если это не так, то расходящаяся часть действует как диффузор — давление повышается, а

скорость уменьшается в обычном поведении дозвукового потока в расходящейся секции.

Аналитическое выражение, связывающее скорость с давлением в изэнтропическом насадке легко получается для идеального газа с постоянной теплоемкостью. Сочетание уравнений (15) и (161) для изэнтропического потока дает

$$udu = -VdP .$$

Интегрирование с параметрами входа и выхода патрубков, обозначенных 1 и 2, даёт

$$u_2^2 - u_1^2 = -2 \int_{P_1}^{P_2} VdP = \frac{2\gamma P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right], \quad (164)$$

где конечное выражение получается при исключении V путем $PV^\gamma = \text{const}$, уравнение действительно для идеальных газов с постоянной теплоемкостью. Здесь $\gamma \equiv C_p / C_v$.

5.2.4 Процесс дросселирования

Флюид, текущий через препятствие, такие как отверстие в диафрагме, без заметного изменения кинетической или потенциальной энергии, испытывает конечное падение давления. Этот процесс *дросселирования* не производит никакой механической работы, и при отсутствии передачи тепла, уравнение (157) сводится к $\Delta H = 0$ или $H_2 = H_1$. Таким образом, процесс происходит при постоянной энтальпии.

Температура идеального газа не изменяется в процессе дросселирования, так как его энтальпия зависит только от температуры. Для большинства реальных газов при умеренных условиях T и P , снижение давления при постоянной энтальпии приводит к снижению температуры, хотя эффект обычно мал. Дросселирование влажного пара до достаточно низкого давления приводит к испарению жидкости и пар становится перегретым. В результате значительно снижается температура из-за испарения жидкости.

Если кипящая жидкость дросселируется до более низкого давления, часть жидкости испаряется или *выкипает*, производя смесь кипящей жидкости и насыщенного пара при более низком давлении.

Опять же, большой перепад температур приводит к выпариванию жидкости.

5.2.5 Турбины (турбодетандеры)

Высокоскоростные потоки из сопел, набегающих на лопасти, установленные на вращающемся валу, образуют турбину (или турбодетандер), через которую пар или газ протекает в установившемся процессе расширения. Преобразуется внутренняя энергия потока высокого давления в механическую работу. Движущая сила может быть обеспечена струей (турбина) или газом высокого давления (турбодетандер).

В любой правильно спроектированной турбине, теплопередача и изменения потенциальной и кинетической энергий пренебрежимо малы. Уравнение (157), следовательно, сводится к

$$W_s = \Delta H = H_2 - H_1. \quad (165)$$

С учётом массового расхода уравнение примет вид

$$\dot{W}_s = \dot{m}\Delta H = \dot{m}(H_2 - H_1). \quad (166)$$

Когда входные условия T_1 и P_1 , а также давление выходное P_2 известны, значение H_1 постоянно. В уравнении (165) H_2 и W_s неизвестны, и только энергетический баланс не позволяет их рассчитать. Тем не менее, если флюид расширяется *обратимо и адиабатически*, т. е. изэнтропически, в турбине, тогда $S_2 = S_1$. Это второе уравнение устанавливает конечное состояние флюида и позволяет рассчитать H_2 . Уравнение (166) затем дает изэнтропическое работу:

$$W_s (\text{изэнтропическая}) = (\Delta H)_s. \quad (167)$$

Абсолютное значение $|W_s|$ (изэнтропическое) является *максимальной* работой, которая может быть получена с помощью адиабатической турбины с заданными входными условиями и заданным выходным давлением. Поскольку действительный процесс расширения является необратимым, *эффективность турбины* определяется как

$$\eta \equiv \frac{W_s}{W_s (\text{изэнтропическая})},$$

где W_s — действительная механическая работа. По уравнениям (165) и (167).

$$\eta = \frac{\Delta H}{(\Delta H)_s}. \quad (168)$$

Значения обычно находятся в пределах от 0,7 до 0,8.

Диаграмма HS на рис. 2 сравнивает путь действительного расширения в турбине с изэнтропическим расширением при тех же входных условиях и таким же выходным давлением. Изэнтропический путь — пунктирная вертикальная линия от точки 1 при входном давлении P_1 до точки 2' при P_2 . Необратимый путь (сплошная линия) начинается в точке 1 и заканчивается в точке 2 на изобаре для P_2 . Процесс является адиабатическим и необратимость показывает, что путь должен быть направлен в сторону возрастания энтропии. Чем больше необратимость, чем точка 2 лежит правее на изобаре P_2 , и тем ниже значение η .

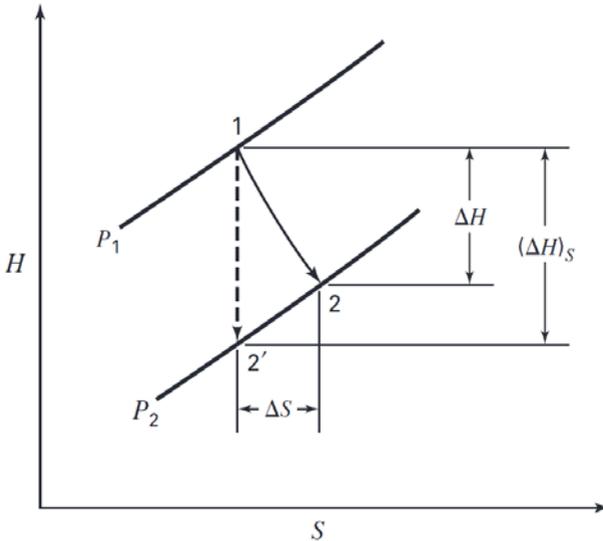


Рис. 2 — Адиабатический процесс расширения в турбине или турбодетандере (Смиф, Ван Несс и Аббот [7, с. 269])

5.2.6 Процессы компримирования

Компрессоры, насосы, вентиляторы, воздуходувки и вакуумные насосы предназначены для увеличения давления. Представляют интерес нахождение их потребности в энергии при установившемся режиме работы. Сжатие газов может быть осуществлено в оборудовании с вращающимся рабочим органом (для большой производительности), или в оборудовании с возвратно-поступательным движением поршней (для высокого давления). Энергетические уравнения одинаковы. На самом деле, на основании тех же самых допущений, они такие же, как для турбин или расширителей. Таким образом, уравнения (161) — (163) применяются для адиабатического сжатия.

Изоэнтروпическая работа сжатия, определяемая по формуле (167), является *минимальной* механической работой, необходимой для сжатия газа из заданного начального состояния до заданного выходного давления. Эффективность компрессора определяется как

$$\eta \equiv \frac{W_s (\text{изоэнтропическая})}{W_s}.$$

С учётом уравнений (165) и (167), получим

$$\eta = \frac{(\Delta H)_s}{\Delta H}. \quad (169)$$

Эффективность компримирования находится в диапазоне от 0,7 до 0,8.

Процесс сжатия показан на диаграмме HS на рис. 3. Вертикальная пунктирная линия, идущая от точки 1 до точки 2', представляет обратимый адиабатический (изоэнтропический) процесс сжатия от P_1 до P_2 . Действительный необратимый процесс сжатия обозначен сплошной линией от точки 1 вверх и вправо до точки 2, в направлении возрастания энтропии. Чем более необратим процесс, тем правее лежит точка на изобаре P_2 и ниже эффективность процесса η .

Жидкости нагнетаются насосами, преимущественно с вращающимися рабочими органами. Те же уравнения применяются к адиабатическим насосам, как для адиабатических компрессоров. Таким образом, уравнения (165) — (167) и уравнение (169) справедливы. Тем не менее, применение уравнения (165) требует значения энтальпии сжатых (переохлажденных) жидкостей, а они редко до-

ступны. Фундаментальное отношение свойств, уравнение (15), представляет собой альтернативу. Для изоэнтروпического процесса

$$dH = VdP .$$

Объединяя с уравнением (167), получаем

$$W_s = (\Delta H)_s = \int_{P_1}^{P_2} VdP .$$

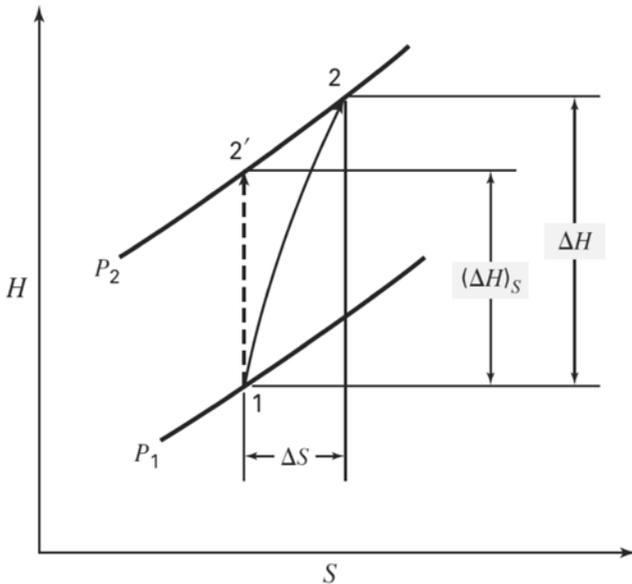


Рис. 3 — Адиабатический процесс компримирования (Смиф, Ван Несс и Аббот [7, с. 274])

Обычным допущением для жидкостей (в условиях большого удаления от критической точки) является то, что V не зависит от P . Интегрирование дает

$$W_s = (\Delta H)_s = V(P_2 - P_1) . \quad (170)$$

Также полезны уравнения (134) и (135). Так как изменение температуры в перекачиваемом флюиде очень мало, и свойства жидкостей не чувствительны к давлению (опять же в условиях не близких

к критической точке), то эти уравнения обычно интегрируют при допущении, что C_p , V и β являются постоянными, при начальных значениях. Это приводит к хорошему приближению

$$\Delta H = C_p \Delta T + V(1 - \beta T) \Delta P; \quad (171)$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \beta V \Delta P. \quad (172)$$

5.2.7 Пример 1: Испарение и сжатие СПГ

Рассмотрим порт для разгрузки сжиженного природного газа (СПГ). СПГ транспортируется кораблями, хранится в виде жидкости при 115 К и 1,325 бар, и выгружается со скоростью 450 кг·с⁻¹. Предлагается испарить сжиженный природный газ за счёт высокотемпературных выхлопов от теплового двигателя. Процесс протекает между 115 К (температура испарения СПГ) и 300 К (температура атмосферного воздуха). Насыщенные пары СПГ, полученные адиабатическим сжатием до 20 бар, с использованием работы, произведенной тепловым двигателем, обеспечивающим компримирование. Оцените работу, подаваемую от внешнего источника.

Для оценочных целей не надо заботиться о конструкции теплового двигателя, но надо предполагать, что подходящий двигатель может быть спроектирован, чтобы доставить 30 процентов работы двигателя Карно, работающей между температурами 300 и 115 К. Уравнения, которые применяются к двигателю Карно можно найти в любом учебнике по термодинамике.

По первому закону

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|.$$

По второму закону

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}.$$

Объединяя

$$|W| = |Q_C| \left(\frac{T_H}{T_C} - 1 \right),$$

где $|W|$ — работа производимая двигателем Карно;

$|Q_C|$ — тепло, передаваемое при холодной температуре, т. е., для испарения СПГ;

T_H и T_C — горячая и холодная температуры тепловых резервуаров, между которыми тепловой двигатель работает, 300 и 115 К, соответственно.

СПГ является по существу чистым метаном, и энтальпийные значения из таблицы 2–281 [26] обеспечивает теплотой его парообразования:

$$\Delta H^{lv} = H^v - H^l = 802,5 - 297,7 = 504,8 \text{ кДж/кг.}$$

Для потока с расходом в 450 кг/с

$$|Q_C| = 450 \cdot 504,8 = 227,16 \text{ кДж/с.}$$

Уравнение работы даёт

$$|W| = 227,16 \left(\frac{300}{115} - 1 \right) = 3,654 \cdot 10^5 \text{ кДж/с (кВт).}$$

Это обратимая работа двигателя Карно. Предполагается, что действительная мощность составляет 30 процентов, или $1,096 \cdot 10^5$ кВт.

Энтальпия и энтропия насыщенного пара при 115 К и 1,325 бар дана в таблице 2–281 [26]

$$H^v = 802,5 \text{ кДж/кг;}$$

$$S^v = 9,436 \text{ кДж/(кг·К).}$$

Изоэнтропическое сжатие насыщенного пара с 1,325 до 20 бар производит перегретый пар с энтропией 9,436 кДж/(кг·К). Интерполяция в таблице 2–282 [26] при давлении 20 бар даёт энтальпию $H = 1026,2$ кДж/кг при 234,65 К. Изменение энтальпии при изоэнтропическом сжатии

$$\Delta H_s = 1026,2 - 802,5 = 223,7 \text{ кДж/кг.}$$

При эффективности компримирования 75 процентов, действительное изменение энтальпии составит

$$\Delta H = \frac{\Delta H_s}{\eta} = \frac{223,7}{0,75} = 298,3 \text{ кДж/кг.}$$

Действительная энтальпия перегретого СПГ при 20 бар будет

$$H = 802,5 + 298,3 = 1100,8 \text{ кДж/кг.}$$

Интерполяция таблицы 2–282 [26] даёт действительную температуру 265,9 К для компримированного СПГ, который полностью подходит для подачи в систему распределения.

Работа компримирования составит

$$|W| = m\Delta H = 450 \cdot 298,3 = 1,342 \cdot 10^5 \text{ кДж/с (кВт).}$$

Оценочная мощность, которая должна быть обеспечена от внешнего источника, должна составить

$$\dot{W} = 1,342 \cdot 10^5 - 1,096 \cdot 10^5 = 24\,600 \text{ кВт.}$$

6 СИСТЕМЫ ИЗМЕНЯЕМОГО СОСТАВА

Состав системы может изменяться, из-за того что система является открытой или из-за протекающих в ней химических реакций. В закрытой системе изменение состава может происходить только из-за химических реакций. Рассматриваемые здесь уравнения применяются независимо от причин вызывающих изменения состава.

6.1 ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА

Пусть для гомогенной системы PVT , состоящей из любого числа химических компонентов, символ M представляет собой молярное (или единичной массы) значение экстенсивного термодинамического свойства, например, U , H , S , A или G . Тогда общесистемное свойство будет равно nM , где $n = \sum_i n_i$ и i — индекс идентификации химического компонента. Можно было бы ожидать, что рассчитанное свойство M будет зависеть исключительно от свойств чистых химических компонентов M_i , которые участвуют в расчётах. Однако, такая общая действующая зависимость не известна, и требуемое свойство должно быть установлено экспериментально для каждой конкретной системы.

Хотя химические компоненты, которые задействованы в вычислениях не имеют свои индивидуальные свойства, рассчитанное свойство может быть произвольно распределено между индивидуальными компонентами. После того, как способ распределения адаптирован, присвоенные значения свойств вполне логично рассматривать, как если бы они были на самом деле свойствами индивидуальных компонентов в расчётах, и рассуждения на этой основе приводит к обоснованным выводам.

Для однородной системы PVT , постулат 5 требует, чтобы

$$nM = M(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots).$$

Полный дифференциал nM поэтому

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

где индекс n указывает на то, что все молярные числа n_i остаются постоянными, а нижний индекс n_j означает, что все молярные числа

остаются постоянными, за исключением i -го. Это уравнение также может быть записано в виде

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

где нижний индекс x указывает на то, что все мольные доли остаются постоянными. Производные в суммировании называются *парциальными молярными свойствами*. Им дан общий символ \bar{M}_i , определяемый как

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}. \quad (173)$$

Основой для вычисления парциальных свойств по рассчитанным свойствам служит данное уравнение. Более того,

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad (174)$$

Это уравнение, справедливое для любой равновесной фазы, закрытой или открытой системы, приписывает изменения общего свойства nM к изменениям T и P , или изменению числа молей в результате массопереноса или химической реакции.

Ниже приведены математические тождества

$$d(nM) = n dM + M dn$$

$$dn_i = d(x_i n) = x_i dn + n dx_i$$

Комбинируя эти выражения с уравнением (174) и собирая подобные выражения, получаем

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

Поскольку n и dn независимы и произвольны, слагаемые в скобках должны по отдельности равняться нулю, откуда

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum_i \bar{M}_i dx_i \quad (175)$$

$$M = \sum_i \bar{M}_i x_i \quad (176)$$

Первое из этих уравнений является лишь частным случаем уравнения (174). Однако уравнение (176) является жизненно важным новым отношением. Оно известно как *уравнение суммируемости* и применяется для вычисления расчётных свойств по парциальным свойствам. Назначение обратное, чем у формулы (173). Таким образом, расчётное свойство, распределенное в соответствии с уравнением (173), может быть восстановлено путем простого сложения свойств компонентов. Причём каждый компонент имеет свойство, соответствующее его мольной доле в расчётах. Уравнения для парциальных молярных свойств справедливы также и для парциальных специфических свойств, в этом случае m заменяет n , а $\{x_i\}$ является массовой долей. Уравнение (173) применённое к уравнениям (8) — (10) даёт отношения парциальных свойств

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i; \quad \bar{A}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i; \quad \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i.$$

Эти уравнения иллюстрируют параллелизм, который существует между уравнениями для расчётов постоянного состава и уравнениями для соответствующих парциальных свойств. Этот параллелизм существует тогда, когда расчётные свойства в исходном уравнении связаны линейно (в алгебраическом смысле).

6.1.1 Уравнение Гиббса — Дюгема

Дифференцирование уравнения (176) даёт

$$dM = \sum_i x_i d\bar{M}_i + \sum_i \bar{M}_i dx_i.$$

Так как это уравнение и уравнение (175) оба действительны в общем случае, их правые части можно приравнять

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0. \quad (177)$$

Этот уравнение Гиббса — Дюгема, налагает ограничение на изменения парциальных свойств любой фазы в зависимости от температуры, давления и состава. Для частного случая, когда T и P являются постоянными

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0. \quad (178)$$

Символ M может представлять собой молярное значение любого экстенсивного термодинамического свойства, скажем, V , U , H , S или G . Когда $M \equiv H$, то производные $(\partial H/\partial H)_P$ и $(\partial H/\partial P)_T$ заданные по формулами (28), (29), (175), (176) и (177) сводятся к

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \right] dP + \sum_i \bar{H}_i dx_i; \quad (179)$$

$$H = \sum_i x_i \bar{H}_i; \quad (180)$$

$$C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x} \right] dP - \sum_i x_i d\bar{H}_i = 0. \quad (181)$$

Аналогичные уравнения легко получают, когда M принимает другие тождества.

Уравнение (173), определяющее парциальные молярные свойства, предоставляет общие способы, с помощью которых могут быть определены значения парциальных свойств. Тем не менее, для *бинарных* расчётов полезен альтернативный метод. Уравнение (176) для бинарного расчёта

$$M = x_1 \bar{M}_1 + x_2 \bar{M}_2.$$

Кроме этого, уравнение Гиббса — Дюгема для расчётов при заданных T и P , уравнение (178), становится

$$x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0.$$

Объединяя эти два уравнения, получаем

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}; \quad (182a)$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}. \quad (182b)$$

Таким образом, для бинарного расчёта, парциальные свойства даны непосредственно как функции состава для заданных T и P . Для многокомпонентных расчётов такие вычисления являются сложными, и непосредственное использование уравнения (173) является целесообразным.

6.1.2 Парциальные молярные параметры уравнений состояния

Параметры в уравнениях состояния, применяемые к смесям, связаны с составом по правилам смешения. Для второго вириального коэффициента

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}. \quad (60)$$

Парциальный молярный второй вириальный коэффициент по определению

$$\bar{B}_i \equiv \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j}. \quad (183)$$

Поскольку B не зависит от P , это согласуется с формулой (173). Эти два уравнения приводят через дифференцирование к полезным выражениям для \bar{B}_i , как подробно показал Ван Несс и Аббот [9, с. 137–140]. Простейшим результатом является

$$\bar{B}_i = 2 \sum_k y_k B_{ki} - B. \quad (184)$$

Аналогичное выражение следует из уравнения (115) для параметра a в общем кубическом уравнении состояния, описываемым формулами (101), (104) и (105):

$$\bar{a}_i = 2 \sum_k y_k a_{ki} - a. \quad (185)$$

Это выражение не зависит от правила смешения [например, уравнение (115)] используемое для a_{ki} . Для *линейного* правила смешения уравнение (114) по b , результат вывода является простым $\bar{b}_i = b_i$.

6.1.3 Парциальная молярная энергия Гиббса

В уравнении (13) подразумевается соотношение

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

Сравнение с формулой (173) указывает на следующее тождество:

$$\mu_i = \bar{G}_i. \quad (186)$$

Взаимность соотношений для точного дифференцирования применённое к уравнению (13) производит не только соотношение Максвелла, уравнение (21), но и два других полезных уравнения:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \bar{V}_i; \quad (187)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = - \left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = -\bar{S}_i. \quad (188)$$

Поскольку $\mu = f(T,P)$,

$$\begin{aligned} d\mu_i &\equiv d\bar{G}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} dP; \\ d\bar{G}_i &= -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP. \end{aligned} \quad (189)$$

Аналогичным образом, с учетом уравнений (14), (15) и (16):

$$d\bar{U}_i = Td\bar{S}_i - Pd\bar{V}_i; \quad (190)$$

$$d\bar{H}_i = Td\bar{S}_i + \bar{V}_i dP; \quad (191)$$

$$d\bar{A}_i = -\bar{S}_i dT - Pd\bar{V}_i. \quad (191)$$

Эти уравнения снова иллюстрируют факт, что для каждого уравнения, при условии *линейной* зависимости между термодинамическими свойствами расчётов при постоянном составе существует параллельное взаимоотношение для парциальных свойств компонентов в расчёте.

Следующее уравнение представляет собой математическое тождество:

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

Замена для $d(nG)$ по формуле (13) с $\mu_i = \bar{G}_i$, и для G по формуле (10) дает после алгебраических преобразований,

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT} dP - \frac{nH}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT} dn_i. \quad (193)$$

Этот результат является полезной альтернативой к отношению фундаментальных свойств, определяемого формулой (13). Все члены в этом уравнении имеют мольные единицы измерения; более того, энтальпия раньше, чем энтропия появляется в правой части.

6.2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

6.2.1 Модель смеси идеальных газов

Модель смеси идеальных газов является полезной, поскольку она основана на молекулярном уровне, аналитически проста, реалистична вплоть до нулевого давления, и обеспечивает концептуальную основу, на которой строится структура термодинамических расчётов. Смиф, Ван Несс и Аббот [7, с. 391–394] развивают следующие отношения параметров для модели идеального газа.

$$\bar{V}_i^{ig} = V_i^{ig} = \frac{RT}{P}. \quad (194)$$

Поскольку энтальпия не зависит от давления,

$$\bar{H}_i^{ig} = H_i^{ig}, \quad (195)$$

где H_i^{ig} — оценивается при T и P смеси. Энтропия идеального газа действительно *зависит* от давления, и здесь

$$\bar{S}_i^{ig} = S_i^{ig} - R \ln y_i \quad (196)$$

где S_i^{ig} — оценивается при T и P смеси.

Из определения энергии Гиббса, $\bar{G}_i^{ig} = \bar{H}_i^{ig} - T\bar{S}_i^{ig}$. В сочетании с формулами (195) и (196), это становится

$$\begin{aligned}\bar{G}_i^{ig} &= H_i^{ig} - TS_i^{ig} + RT \ln y_i; \\ \mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} &= G_i^{ig} + RT \ln y_i.\end{aligned}\quad (197)$$

Исключение G_i^{ig} из этого уравнения осуществляется с помощью уравнения (17), написанного для чистых компонентов идеального газа:

$$dG_i^{ig} = V_i^{ig} dP = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad (T - \text{const}).$$

Интегрирование даёт

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P, \quad (198)$$

где постоянная интегрирования $\Gamma_i(T)$ является функцией только температуры. Уравнение (197) теперь становится

$$\mu_i^{ig} = \bar{G}_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P). \quad (199)$$

По формуле (174)

$$G^{ig} = \sum_i y_i \Gamma_i(T) + RT \sum_i \ln(y_i P) \quad (200)$$

Очевидна размерная неоднозначность в уравнениях (198) — (200), заключающаяся в том, что P имеет единицу измерения, в то время как $\ln P$ должен быть безразмерным. На практике это не имеет никакого значения, потому что только *разница* в энергии Гиббса является, наряду с *отношениями* величин с единицами давления в аргументах логарифма. Конечно, требуется согласованность в единицах давления.

6.2.2 Фугитивность и коэффициент фугитивности

Химический потенциал μ_i играет важную роль в фазовом равновесии и равновесии химических реакций. Тем не менее, химический потенциал проявляет определенные неблагоприятные характеристики

ки, которые препятствуют его использованию в решении практических задач. Энергия Гиббса, и, следовательно, μ_i , определяются по внутренней энергии и энтропии, как основным величинам, для которых абсолютные значения неизвестны. Кроме того, μ_i приближается к минус бесконечности, когда P или y_i стремится к нулю. Хотя эти характеристики не исключают использование химических потенциалов, применение критериев равновесия облегчается за счет введения *фугитивности*, величины, которая заменяет μ_i , но не проявляет её нежелательные характеристики.

Происхождение концепции фугитивности заключается в формуле (198), уравнение справедливо только для чистых компонентов i в состоянии идеального газа. Для *реального* флюида, аналогичное уравнение записывается в виде

$$G_i \equiv G_i(T) + RT \ln f_i, \quad (201)$$

здесь новое свойство f_i заменяет давление P . Это уравнение служит в качестве частного определения *фугитивности* f_i .

Вычитание уравнения (198) из уравнения (201), написанных для одних значений температуры и давления, дает

$$G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{P}$$

В соответствии с определением по уравнению (40), $G_i - G_i^{ig}$ — отклонение энергии Гиббса G_i^R . Безразмерное отношение f_i/P является другим новым свойством, называемым *коэффициентом фугитивности* φ_i . Таким образом

$$G_i^R = RT \ln \varphi_i, \quad (202)$$

где

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{P}. \quad (203)$$

Определение фугитивности завершается заданием состояния фугитивности идеального газа для чистого компонента i , равной его давлению, $f_i^{ig} = P$. Таким образом, для частного случая идеального газа, $G_i^R = 0$, $\varphi_i = 1$, и уравнение (198) извлекается из уравнения (201).

Определение фугитивности компонента в расчётах происходит параллельно с определением фугитивности чистого компонента.

Уравнение аналогично выражению для идеального газа, уравнению (199), написанному для компонента i в смеси флюида

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i, \quad (204)$$

где парциальное давление $y_i P$ заменено на \hat{f}_i , фугитивность компонента i в расчётах. Потому что это не парциальное свойство, оно идентифицируется циркумфлексом (диакритический знак над гласной), а не чертой сверху.

Вычитая уравнение (199) из уравнения (204), написанных для одних значений температуры, давления и состава, получим

$$\mu_i - \mu_i^{ig} \equiv RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}.$$

Отклонение энергии Гиббса смеси определяется $G^R \equiv G - G^{ig}$, и аналогичным определением парциального мольного отклонения энергии Гиббса будет $\bar{G}_i^R \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} = \mu_i - \mu_i^{ig}$. Следовательно

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i, \quad (205)$$

где определение

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P}. \quad (206)$$

Безразмерное отношение $\hat{\phi}_i$ называется расчётным *коэффициентом фугитивности компонента i* .

Уравнение (205) аналогично уравнению (202), которое относит ϕ_i к G_i^R . Для идеального газа, \bar{G}_i^R обязательно равно нулю; поэтому $\hat{\phi}_i^{ig} = 1$ и $\hat{f}_i^{ig} = y_i P$. Таким образом, фугитивность компонента i в идеальной газовой смеси равна его парциальному давлению.

6.2.3 Оценка коэффициентов фугитивности

Комбинируем уравнение (202) с уравнением (45)

$$\ln \varphi \equiv \frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}. \quad (207)$$

Нижний индекс i опущен, с пониманием того, что φ здесь для чистого компонента. Ясно, что все корреляции для G^R / RT являются также корреляциями для $\ln \varphi$.

Уравнение (202) с уравнениями (48) и (74) дают

$$\ln \varphi = \int_0^{P_r} (Z - 1) \frac{dP_r}{P_r} = (B^0 + \omega B^1) \frac{P_r}{T_r}. \quad (208)$$

Это уравнение, используемое в сочетании с формулами (78) и (79), обеспечивает полезную обобщенную корреляцию для коэффициентов фугитивности чистых компонентов.

Более полная обобщенная корреляция результатов из уравнений (202) и (118):

$$\ln \varphi = \int_0^{P_r} (Z^0 - 1) \frac{dP_r}{P_r} + \omega \int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}.$$

Альтернативная форма

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + \omega \ln \varphi^1, \quad (209)$$

где $\ln \varphi^0 \equiv \int_0^{P_r} (Z^0 - 1) \frac{dP_r}{P_r}$ и $\ln \varphi^1 \equiv \int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}$.

По формуле (209)

$$\varphi = (\varphi^0)(\varphi^1)^\omega. \quad (210)$$

Корреляции могут быть представлены для φ^0 и φ^1 , как это было сделано Ли и Кеслером [21].

6.2.4 Идеальная расчётная модель

Модель идеального газа является полезной в качестве стандарта для сравнения с поведением реального газа. Это формализуется через разностные свойства. Идеальный расчёт так же полезен в качестве стандарта, с которым можно сравнить проведение реального расчёта.

Парциальная молярная энергия Гиббса или химический потенциал компонента i в идеальной газовой смеси определяется выражением (197), записываемым в виде

$$\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig}(T, P) + RT \ln y_i.$$

Это уравнение приобретает новый смысл, когда $G_i^{ig}(T, P)$ заменяется $G_i(T, P)$, энергия Гиббса чистых компонентов i в *реальном физическом состоянии* газа, жидкости или твердого вещества при T и P смеси. Идеальный расчёт *определяется* как тот, для которого

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i(T, P) + RT \ln x_i, \quad (211)$$

где верхний индекс id обозначает идеальное расчётное свойство и x_i выражается в мольных долях, так как применяется обычно к жидкостям.

Это уравнение является основой для разработки выражений для всех других термодинамических свойств идеального расчёта. Уравнения (187) и (188), применённые к идеальному раствору с μ_i заменённого на \bar{G}_i , записываются в виде

$$\bar{V}_i^{id} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial P} \right)_{T,x}; \quad \bar{S}_i^{id} = - \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial T} \right)_{P,x}.$$

Дифференцирование уравнения (211) даёт

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T; \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial T} \right)_{P,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_P + R \ln x_i.$$

Уравнение (17) подразумевает, что

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T = V_i; \quad \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_P = -S_i.$$

В сочетании эти наборы уравнений обеспечивают

$$\bar{V}_i^{id} = V_i; \quad (212)$$

$$\bar{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i. \quad (213)$$

Поскольку $\bar{H}_i^{id} = \bar{G}_i^{id} + T\bar{S}_i^{id}$, замена по формулам (211) и (213) даёт

$$\bar{H}_i^{id} = H_i. \quad (214)$$

Суммирование отношения, уравнения (176), написанного для частного случая идеального расчёта, может быть применено к уравнениям (211) — (214):

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i ; \quad (215)$$

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i ; \quad (216)$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i ; \quad (217)$$

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i . \quad (218)$$

Простое уравнение для фугитивности компонента в идеальном расчёте следует из уравнения (211). Для частного случая компонента i в идеальном расчёте, уравнение (204) становится

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

Когда это уравнение и уравнение (201) в сочетании с уравнением (211), $\Gamma_i(T)$ сокращаются, полученное выражение сводится к

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i . \quad (219)$$

Это уравнение, известное как *правило Левиса — Рандала*, показывает, что фугитивность каждого компонента в идеальном расчёте пропорциональна его мольной доле; константа пропорциональности является фугитивность *чистого* компонента i в том же физическом состоянии, что и расчёт при тех же T и P . Деление обеих частей уравнения (219) на $x_i P$ и подстановка $\hat{\varphi}_i^{id}$ для $\hat{f}_i^{id} / x_i P$ [уравнение (206)] и φ_i для f_i / P [уравнение (203)] даёт альтернативную форму

$$\hat{\varphi}_i^{id} = \varphi_i . \quad (220)$$

Таким образом, коэффициент фугитивности компонента i в идеальном расчёте равен коэффициенту фугитивности *чистого* компонента i в том же физическом состоянии, как и расчёт при тех же T и P .

Поведение идеального расчёта часто аппроксимируется расчётами, состоящими из молекул не слишком отличающихся по размеру и той же химической природы. Таким образом, смесь изомеров соответствует очень близко к поведению идеального расчёта. Так делают смеси из соседних членов гомологического ряда.

6.2.5 Избыточные свойства

Избыточное свойство M^E определяется как разность между фактическим значением расчётного свойства и значением, которое он имел бы при идеальном расчёте при том же составе, T и P . Таким образом

$$M^E \equiv M - M^{id}, \quad (221)$$

где M представляет молярное (или единичной массы) значение любого термодинамического свойства (скажем V , U , H , S , G). Это определение аналогично определению отклонения свойства, определённого по формуле (40). Однако избыточные свойства не имеют никакого значения для чистых компонентов, в то время как разностные свойства существуют для чистых компонентов, также как и для смесей. Парциальные молярные избыточные свойства \bar{M}_i^E определяются аналогично:

$$\bar{M}_i^E \equiv \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (222)$$

Особый интерес представляет парциальный молярный избыток энергии Гиббса. Уравнение (204) можно записать в виде

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

В соответствии с уравнением (219) для идеального расчёта, это становится

$$\bar{G}_i^{id} \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i.$$

Разница

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}.$$

Левая сторона является парциальным избытком энергии Гиббса \bar{G}_i^E ; безразмерное отношение $\hat{f}_i/x_i f_i$ справа является *расчётным коэффициентом активности компонента i* , обозначаемым символ γ_i , и по определению,

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}. \quad (223)$$

Таким образом,

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i. \quad (224)$$

Сравнение с формулой (205) показывает, что уравнение (224) относит γ_i к \bar{G}_i^E точно так, как уравнение (205) относит $\hat{\phi}_i$ к \bar{G}_i^R . Для идеального раствора, $\bar{G}_i^E = 0$, и, следовательно, $\gamma_i = 1$.

6.2.6 Изменения свойств смеси

Изменение свойства смеси определяется как

$$\Delta M \equiv M - \sum_i x_i M_i, \quad (225)$$

где M представляет собой молярное термодинамическое свойство однородного раствора и M_i представляет собой молярное свойство чистого компонента i при расчётных T и P и в том же физическом состоянии. Применяется обычно к жидкостям.

Каждое из уравнений (215) — (218) является выражением для идеальных расчётных свойств, и каждое из них может быть объединено с определяющим уравнением для избыточного свойства [уравнение (221)], получая уравнения первой колонки таблицы 5. С учетом уравнения (225), они могут быть записаны, как показано во втором столбце таблицы 5, где ΔG , ΔV , ΔS и ΔH являются изменением энергии Гиббса смеси, изменение объема смеси, изменение энтропии смеси, и изменение энтальпии смеси, соответственно. Для идеального расчёта, каждое избыточное свойство имеет нулевое значение, и для этого частного случая уравнения сводятся к тем, которые показаны в третьем столбце таблицы 5.

Таблица 5 — Родственные связи изменений свойств смеси и избыточных свойств

M^E по отношению к M	M^E по отношению к ΔM	Выражения для ΔM^{id}
$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln x_i$ (226)	$G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i$ (230)	$G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i$ (234)
$V^E = V - \sum_i x_i V_i$ (227)	$V^E = \Delta V$ (231)	$V^{id} = 0$ (235)
$S^E = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln x_i$ (228)	$S^E = \Delta S + R \sum_i x_i \ln x_i$ (232)	$S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i$ (236)
$H^E = H - \sum_i x_i H_i$ (229)	$H^E = \Delta H$ (233)	$H^E = 0$ (237)

Изменения свойств смеси и избыточные свойства легко вычисляются одни из других. Наиболее распространенными изменениями свойств смеси являются изменение объема смеси ΔV и изменение энтальпии смеси ΔH , которую обычно называют *теплотой смешения*. Эти свойства идентичны соответствующим избыточным свойствам. Кроме того, они непосредственно измеряются, обеспечивая экспериментальными данными набор уравнений термодинамических расчетов.

6.3 ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ, ОСНОВАННЫХ НА ЭНЕРГИИ ГИББСА

Из четырех фундаментальных отношений свойств, показанных во втором столбце таблицы 1, только уравнение (13) имеет в качестве специальных или канонических переменных T , P и $\{n_i\}$. Это является основой для расширения нескольких полезных дополнительных термодинамических свойств. В самом деле, альтернативная форма была разработана как уравнение (193). Этими уравнениями являются первые две записи в верхнем левом квадрате таблицы 6, которая теперь заполняется с важными производными взаимосвязями.

6.3.1 Фундаментальное отношение отклонений свойств

Уравнение (193) носит общий характер и может быть записано для частного случая идеального газа

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

Вычитание этого уравнения из уравнения (193) дает

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^R}{RT}dn_i, \quad (238)$$

где были введены определения $G^R \equiv G - G^{ig}$ и $\bar{G}_i^R \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig}$. Уравнение (238) является *фундаментальным отношением отклонений свойств*. Альтернативная форма следует при введении коэффициента фугитивности определяемого формулой (205). Результаты показаны в формуле (239) в верхнем левом квадранте таблицы 6.

Таблица 6 — Фундаментальные отношения свойств для энергии Гиббса и соответствующих свойств

Общие уравнения для открытой системы	Уравнения для 1 моля (постоянного состава)
$d(nG) = nVdP - nSdT + \sum_i \mu_i dn_i$ (13)	$dG = VdP - SdT$ (17)
$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT}dP - \frac{nH}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT}dn_i$ (193)	$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT$ (255)
$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \ln \hat{\phi}_i dn_i$ (239)	$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT$ (256)
$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT}dP - \frac{nH^E}{RT^2}dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i$ (250)	$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \frac{V^E}{RT}dP - \frac{H^E}{RT^2}dT$ (257)
Уравнения парциальных мольных свойств (постоянный состав)	Уравнения Гиббса — Дрюгема
$d\bar{G}_i = d\mu_i = \bar{V}_i dP - \bar{S}_i dT$ (258)	$VdP - SdT = \sum_i x_i d\mu_i$ (262)
$d\left(\frac{\bar{G}_i}{RT}\right) = d\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) = \frac{\bar{V}_i}{RT}dP - \frac{\bar{H}_i}{RT^2}dT$ (259)	$\frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT = \sum_i x_i d\left(\frac{\bar{G}_i}{RT}\right)$ (263)
$d\left(\frac{\bar{G}_i^R}{RT}\right) = d \ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{V}_i^R}{RT}dP - \frac{\bar{H}_i^R}{RT^2}dT$ (260)	$\frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT = \sum_i x_i d\hat{\phi}_i$ (264)
$d\left(\frac{\bar{G}_i^E}{RT}\right) = d \ln \gamma_i = \frac{\bar{V}_i^E}{RT}dP - \frac{\bar{H}_i^E}{RT^2}dT$ (261)	$\frac{V^E}{RT}dP - \frac{H^E}{RT^2}dT = \sum_i x_i d\gamma_i$ (265)

Сокращённые формы этого уравнения особенно полезны. Разделив на dP , и сделав T и состав постоянными, получаем

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial P} \right]_{T,x}. \quad (240)$$

Аналогичным образом, в результате деления на dT и сделав P и состав постоянными

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial T} \right]_{P,x}. \quad (241)$$

Также заложено в уравнение (239) соотношение

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nG^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}. \quad (242)$$

Это уравнение показывает, что $\ln \hat{\phi}_i$ является парциальным свойством по отношению к G^R / RT . Применяя суммирование отношения получаем

$$\frac{G^R}{RT} = \sum_i x_i \ln \hat{\phi}_i. \quad (243)$$

Применение уравнения (242) для выражения, задающим G^R как функцию от состава, даёт уравнение для $\ln \hat{\phi}_i$. В простейшем случае газовой смеси, для которой вириальное уравнение (67) уместно, уравнение (69) даёт соотношение

$$\frac{nG^R}{RT} = \frac{P}{RT}(nB).$$

Дифференцирование в соответствии с формулами (242) и (183) даёт

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \bar{B}_i, \quad (244)$$

где \bar{B}_i выражается формулой (184). Для бинарной системы эти уравнения сводятся к

$$\ln \hat{\varphi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}); \quad (245a)$$

$$\ln \hat{\varphi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}), \quad (245b)$$

где $\delta_{12} \equiv 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$.

Для частного случая чистых компонентов i эти уравнения сводятся к

$$\ln \varphi_i = \frac{P}{RT} B_{ii}. \quad (246)$$

Для общего кубического уравнения состояния (105), G^R / RT выражается формулой (110), которая в силу уравнения (202) для чистого компонента становится

$$\ln \varphi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i. \quad (247)$$

Для компонента i в расчётах Смифа, Ван Несса и Аббота [7, с. 562–563] показано, что

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - \beta) - \bar{q}_i I. \quad (248)$$

Символы без индексов представляют свойства смеси, и I выражается формулой (113).

6.3.2 Фундаментальное отношение избыточных свойств

Уравнения для избыточных свойств разрабатываются во многом таким же образом, как и для отклонений свойств. Для частного случая идеального решения, уравнение (193) становится

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

Вычитание этого уравнения из уравнения (193) даёт

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i, \quad (249)$$

где были введены определения $G^E \equiv G - G^{id}$ и $\bar{G}_i^E \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$. Уравнение (249) является *фундаментальным отношением избыточных свойств*. Альтернативная форма следует за введением коэффициента активности, определяемого формулой (224). Этот результат представлен уравнением (250) в верхнем левом квадранте таблицы 6.

Следующие уравнения полностью аналогичны уравнениям для отклонений свойств.

$$\frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial(G^E / RT)}{\partial P} \right]_{T,x}; \quad (251)$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^E / RT)}{\partial T} \right]_{P,x}; \quad (252)$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}. \quad (253)$$

Последнее уравнение показывает, что $\ln \gamma_i$ представляет собой парциальное свойство в отношении G^E / RT , подразумевая также справедливость суммирования отношений

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (254)$$

Уравнения левого верхнего квадранта таблицы 6 сводятся к верхнему правому квадранту при $n = 1$ и $dn_i = 0$. Каждое уравнение в верхнем левом квадранте имеет аналог парциального свойства, как это показано в нижнем левом квадранте. Каждое уравнение верхнего левого квадранта является частным случаем уравнения (174) и, следовательно, ассоциировано с уравнением Гиббса — Дюгема в виде уравнения (175). Они показаны в нижнем правом квадранте. Уравнения таблицы 6 хранят огромное количество информации, но они настолько общие, что их прямое применение редко бывает целесообразным. Тем не менее, с помощью обзора можно написать широкий спектр отношений, действительных для

конкретных применений. Например, сразу видно из уравнений (260) и (261), что

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^R}{RT}; \quad (266)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2}; \quad (267)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT^2}; \quad (268)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2}. \quad (269)$$

6.4 МОДЕЛИ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Избыточные свойства находят применение при работе с жидкими растворами. Первостепенное значение для инженерных расчетов имеет избыточная энергия Гиббса G^E , так как ее каноническими переменными являются T , P , и состав, как правило, переменные, указаны или находятся в проектных расчетах. Зная G^E как функцию T , P , и состава, можно в принципе вычислить из неё все другие избыточные свойства.

Избыточный объем жидкой смеси, как правило, имеет небольшое значение, и в соответствии с уравнением (251), зависимость от давления G^E обычно игнорируется. Таким образом, инженерные усилия для моделирования G^E сосредоточены на представлении его состава и температурной зависимости. Для бинарных систем при *постоянной* T , G^E становится функцией только x_1 , а количество наиболее удобно представить уравнением $G^E / x_1 x_2 RT$. Самая простая процедура — выразить эту величину как степенной ряд по x_1 :

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \dots$$

Эквивалентно-степенной ряд с определенными преимуществами является *расширением Редлиха — Кистера* [29]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots$$

На практике, различные сокращения этого разложения являются подходящими. И для каждого конкретного сокращения выражаются $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ в результате применения уравнения (253). Когда все параметры равны нулю, $G^E / RT = 0$, и расчёт соответствует идеальному состоянию. Если $B = C = \dots = 0$, то

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A,$$

где A — константа для данной температуры. Соответствующими уравнениями для $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ являются

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2; \quad (270a)$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2. \quad (270б)$$

Симметричная природа этих отношений очевидна. Значения бесконечного растворения для коэффициентов активности являются $\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = A$.

Если $C = \dots = 0$, тогда

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) = A + B(2x_1 - 1)$$

и в этом случае $G^E / x_1 x_2 RT$ является линейной по x_1 . Заменяя $A+B = A_{21}$ и $A-B = A_{12}$, это выражение преобразуется в уравнение Маргулиса:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2. \quad (271)$$

Применение уравнения (253) дает

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]; \quad (272a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]. \quad (272б)$$

При $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$; при $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$.

Альтернативное уравнение получается, когда обратная величина $x_1 x_2 RT / G^E$ выражается в виде линейной функции от x_1 :

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = A' + B'(x_1 - x_2) = A' + B'(2x_1 - 1).$$

Это может быть также записано как

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = A'(x_1 + x_2) + B'(x_1 - x_2) = (A' + B')x_1 + (A' - B')x_2.$$

Замена $A' + B' = 1/A'_{21}$ и $A' - B' = 1/A'_{12}$ в конечном счете даёт

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2}. \quad (273)$$

Коэффициенты активности, подразумеваемые этим уравнением, задаются как

$$\ln \gamma_1 = A'_{12} \left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2} \right)^{-2}; \quad (274a)$$

$$\ln \gamma_2 = A'_{21} \left(1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1} \right)^{-2}. \quad (274b)$$

Это уравнения Ван Лаара. При $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$; при $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$.

Расширение Редлих — Кистера, уравнения Маргулиса, и уравнения Ван Лаара являются частными случаями весьма общего применения, основанного на рациональных функциях, то есть на уравнениях для G^E заданного коэффициентами полиномов [9]. Несмотря на обеспечение большой гибкости в подгонки данных парожидкостного равновесия для бинарных систем, они не имеют теоретической основы для их распространения на многокомпонентные системы. Они также не включают явную температурную зависимость для параметров.

Теоретические разработки в области молекулярной термодинамики поведения жидких растворов часто основываются на концепции *местного состава*, предполагаемого для учета ближнего

порядка и неслучайных ориентации молекул, обусловленных различиями в размере молекул и межмолекулярных сил. Введенная Уилсоном [30] с публикацией модели для G^E , эта концепция является основой для развития альтернативных локальных моделей состава, прежде всего NRTL (неслучайной двухжидкостной), уравнения Ренона и Прауснитца [31], и UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical — универсальное псевдо химическое) уравнение Абрамса и Прауснитца [32].

Уравнение Уилсона, как уравнения Маргулиса и Ван Лаара, содержит всего два параметра для двойной системы (Λ_{12} и Λ_{21}) и записывается в виде

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}); \quad (275)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right); \quad (276a)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right). \quad (276б)$$

При бесконечном растворении,

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21}; \quad \ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12},$$

Λ_{12} и Λ_{21} должны быть положительными числами.

Уравнение NRTL содержит три параметра для бинарной системы и записывается в виде

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}; \quad (277)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]; \quad (278a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \quad (278б)$$

где $G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12})$; $G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$;

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}; \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT},$$

α , b_{12} и b_{21} — параметры, специфичные для конкретной пары компонентов, не зависящие от состава и температуры. Значениями бесконечного растворения коэффициентов активности являются

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha\tau_{12});$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha\tau_{21}).$$

Модели местного состава имеют ограниченную гибкость в подгонке данных, но они подходят для большинства технических целей. Кроме того, они полностью поддаются обобщению для многокомпонентных систем без введения каких-либо параметров, помимо тех, которые необходимы для описания составляющих бинарных систем. Например, уравнение Уилсона для многокомпонентных системы записывается в виде

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right); \quad (279)$$

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{1j} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{k1}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}, \quad (280)$$

где $\Lambda_{ij} = 1$ для $i = j$, и т. д. Все индексы в этих уравнениях относятся к одному и тому же компоненту, и все суммирование осуществляется по *всем* компонентам. Для каждой пары ij имеется два параметра, так как $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$. Например, в тройной системе возможны три пары ij , связанные с параметрами: Λ_{12} , Λ_{21} ; Λ_{13} , Λ_{31} и Λ_{23} , Λ_{32} .

Параметры температурной зависимости задаются

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT}; \quad i \neq j, \quad (281)$$

где V_j и V_i являются молярными объемами чистых жидкостей j и i , а a_{ij} является постоянной, не зависящей от состава и температуры.

Молярные объемы V_j и V_i , сами по себе слабые функции от температуры, образуют отношения, которые на практике могут быть приняты, как не зависящие от температуры, и, как правило, оцениваются около 25 °С.

Параметры Уилсона Λ_{ij} и параметры NRTL G_{ij} наследуют больцмановский тип температурной зависимости от начальных выражений для G^E , но это только приблизительно. Расчеты свойств, чувствительных к этой зависимости (например, теплота смешения и теплота растворения жидкость-жидкость), вообще говоря, только качественно корректные. Тем не менее, все параметры найдены из данных для бинарных систем (в отличие от многокомпонентных), и это делает определение параметров для моделей локального состава задачей управляемых размеров.

Уравнение UNIQUAC рассматривает $g \equiv G^E / RT$, как состоящую из двух слагаемых частей, *комбинаторного* члена g^C , учитывающего размер и форму молекулы, а также члена *отклонения* g^R , учитывающего молекулярное взаимодействие:

$$g = g^C + g^R, \quad (282)$$

Функция g^C содержит только параметры чистого компонента, в то время как функция g^R включает в себя два *бинарных* параметра для каждой пары молекул. Для многокомпонентной системы,

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}; \quad (283)$$

$$g^R = -\sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right), \quad (284)$$

где

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}; \quad (285)$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}. \quad (286)$$

Нижний индекс i определяет компоненты, а j является фиктивным индексом; все суммирования производятся по всем компонентами. Обратите внимание, что $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$; Однако, когда $i = j$, тогда $\tau_{ii} \neq \tau_{jj} = 1$. В этих уравнениях r_i (относительный молекулярный объем) и q_i (относительная площадь поверхности молекулы) являются параметрами чистого компонента. Влияние температуры на g записывается через параметры взаимодействия τ_{ji} уравнения (284), которые являются температурозависимыми:

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT}. \quad (287)$$

Поэтому параметрами для уравнения UNIQUAC являются значения $u_{ji} - u_{ii}$.

Выражение $\ln \gamma_i$ находится с помощью уравнения (253) для g из уравнения UNIQUAC [уравнения (282) — (284)]. Результат представлен следующими уравнениями:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (288)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right), \quad (289)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right), \quad (290)$$

где в дополнение к уравнениям (286) и (287),

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}; \quad (291)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad (292)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li}. \quad (293)$$

Опять же индекс i определяет компоненты, а j и l фиктивные индексы.

Значения параметров наиболее часто используемых моделей для избыточной энергии Гиббса даются Гмехлингом, Онкеном и Арлтом [33].

6.4.1 Поведение бинарных жидких растворов

Изменения свойств смеси и избыточные свойства находят наибольшее применение в описании жидких смесей при пониженных температурах, т.е. при температурах, значительно ниже критической температуры для каждого составляющего смесь компонента. Свойства, представляющие интерес для инженера-химика являются V^E ($\equiv \Delta V$), H^E ($\equiv \Delta H$), S^E , ΔS , G^E и ΔG . Коэффициент активности также имеет особое значение, поскольку его применяют в расчетах фазового равновесия.

Изменение объема смешения ($V^E = \Delta V$), теплота смешения ($H^E = \Delta H$), и избыточная энергия Гиббса G^E являются экспериментально доступными, ΔV и ΔH путем прямого измерения, а G^E (или $\ln \gamma_i$) косвенно, обработкой данных равновесия пар/жидкость. Знание H^E и G^E позволяет рассчитать S^E по формуле (10), написанной для избыточных свойств, как

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T}, \quad (294)$$

с ΔS полученной по формуле (232).

Рис. 4 показывает графики ΔH , ΔS и ΔG как функции состава для шести бинарных растворов при 50 °С. Соответствующие избыточные свойства показаны на рисунке 5; коэффициенты активности, полученные из уравнения (253), приведены на рис. 6. Свойства, приведенные здесь, являются нечувствительными к давлению и для практических целей представляют свойства раствора при 50 °С и низкого давления ($P \approx 1$ бар).

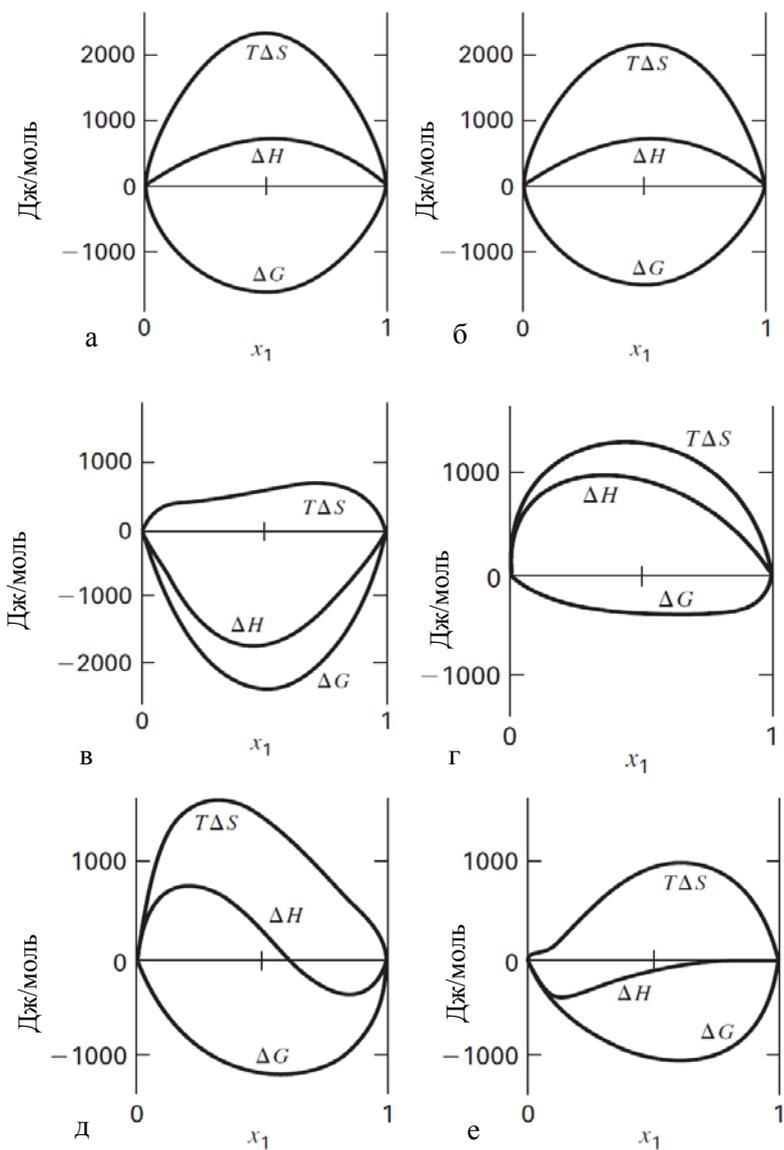


Рис. 4 — Изменений свойств смешения при 50 °С для шести бинарных жидких систем: а — хлороформ/н-гептан; б — ацетон/метанол; в — ацетон/хлороформ; г — этанол/н-гептан; д — этанол/хлороформ; е — этанол/вода [7]

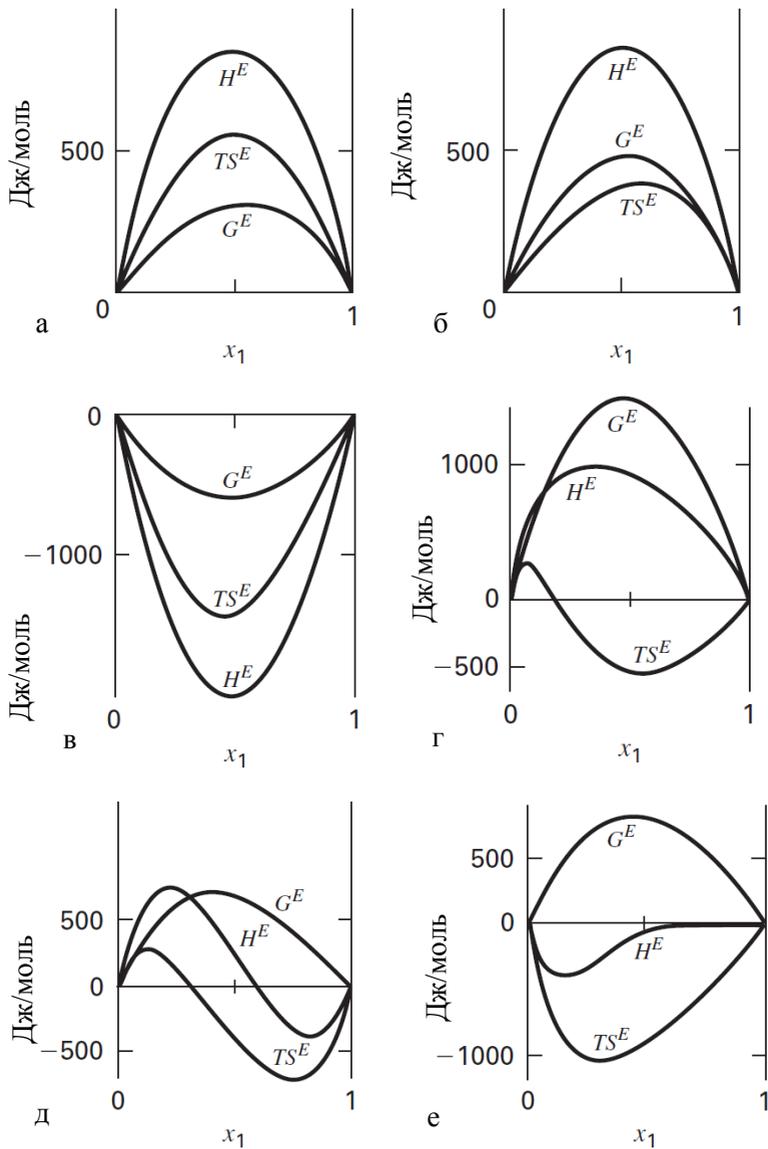


Рис. 5 — Избыточные свойства при 50 °С для шести бинарных жидких систем: а — хлороформ/н-гептан; б — ацетон/метанол; в — ацетон/хлороформ; г — этанол/н-гептан; д — этанол/хлороформ; е — этанол/вода [7]

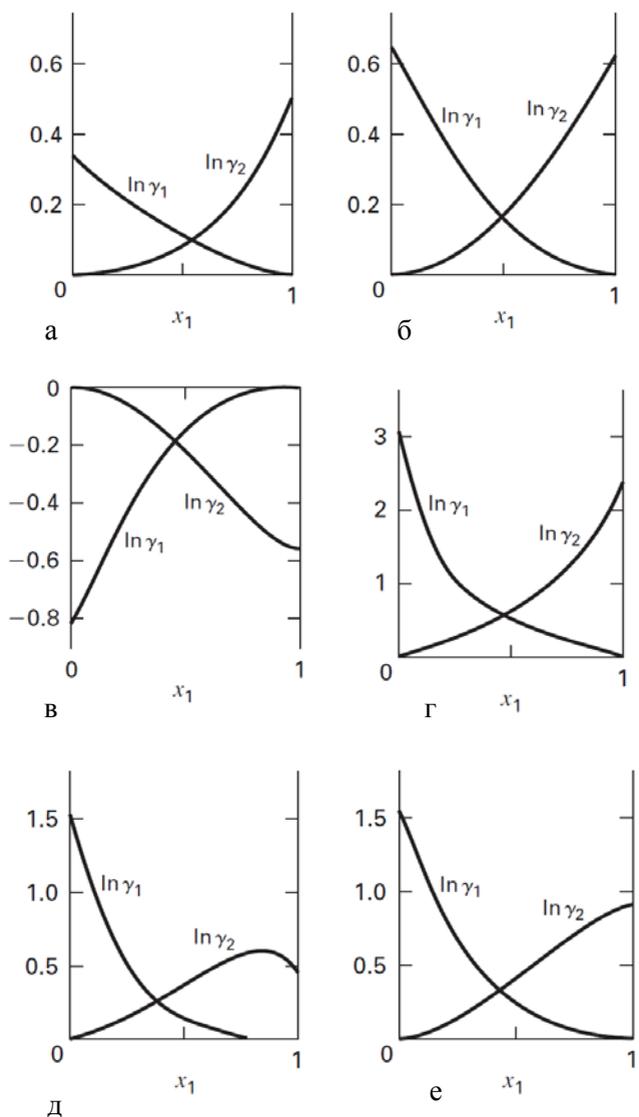


Рис. 6 — Коэффициенты активности при 50 °С для шести бинарных жидких систем: а — хлороформ/н-гептан; б — ацетон/метанол; в — ацетон/хлороформ; г — этанол/н-гептан; д — этанол/хлороформ; е — этанол/вода [7]

7 РАВНОВЕСИЕ

7.1 КРИТЕРИИ

Уравнения, разработанные в предыдущих разделах, описывают PVT системы в состоянии внутреннего равновесия. Критерии для внутреннего теплового и механического равновесия просто требуют постоянства температуры и давления во всей системе. Критерии для фазовых и химических реакций равновесия менее очевидны.

Если закрытая PVT система с постоянной T и P (гомогенная или гетерогенная) находится в тепловом и механическом равновесии с окружающей средой, но не находится в состоянии внутреннего равновесия относительно переноса массы или химической реакции, то изменения в системе необратимы и обязательно приведут систему к состоянию более близкому к равновесному. Первым и вторым законом, написанными для всей системы, являются

$$dU^t = dQ + dW ;$$

$$dS^t \geq \frac{dQ}{T} .$$

Объединение даёт

$$dU^t - dW - TdS^t \leq 0 .$$

Поскольку предполагается механическое равновесие, $dW = -PdV^t$, откуда

$$dU^t + PdV^t - TdS^t \leq 0 .$$

Неравенство применяется ко всем постепенным изменениям, стремящимся к равновесному состоянию, тогда как равенство удерживает равновесное состояние, когда изменения являются обратимыми.

Ограничения, наложенные на это выражение, производят альтернативные критерии для направления необратимых процессов и для состояния равновесия. Например, $dU^t_{S^t, V^t} \leq 0$. Особенно важным является фиксация T и P ; это приводит к

$$d(U^t + PV^t - TS^t)_{T, P} \leq 0$$

или $dG^t_{T, P} \leq 0$.

Это выражение показывает, что все необратимые процессы, протекающие при постоянных T и P , протекают в таком направлении, что полная энергия Гиббса системы уменьшается. Таким образом, состояние равновесия замкнутой системы является состоянием с минимальной полной энергией Гиббса, достигаемой при заданных T и P . В равновесном состоянии различные изменения могут происходить в системе при постоянных T и P , не производя изменения в G^i . Таково значение критерия равновесия

$$dG_{T,P}^i = 0. \quad (295)$$

Это уравнение может быть применено к закрытым, нереакционным, двухфазным системам. Каждая фаза в отдельности представляет собой открытую систему, которая позволяет обеспечить массообмен с другой фазой; уравнение (13) записывается для каждой фазы:

$$d(nG)' = -(nS)'dT + (nV)'dP + \sum_i \mu'_i dn'_i;$$

$$d(nG)'' = -(nS)''dT + (nV)''dP + \sum_i \mu''_i dn''_i,$$

где апостроф и двойной апостроф обозначают две фазы; предполагается, что T и P в этих фазах имеют одно значение. Изменение энергии Гиббса двухфазной системы является суммой этих уравнений. Когда каждое свойство общей системы выражается уравнением вида $nM = (nM)' + (nM)''$, эта сумма определяется

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu'_i dn'_i + \sum_i \mu''_i dn''_i.$$

Если двухфазная система находится в равновесии, применение уравнения (295) дает

$$dG_{T,P}^i \equiv d(nG)_{T,P} = \sum_i \mu'_i dn'_i + \sum_i \mu''_i dn''_i = 0.$$

Система является закрытой и без химической реакции; поэтому материальные балансы требуют, чтобы $dn''_i = -dn'_i$, уменьшая предыдущее уравнение до

$$\sum_i (\mu'_i - \mu''_i) dn'_i = 0.$$

Поскольку dn'_i независим и произвольный, то отсюда следует, что $\mu'_i = \mu''_i$. Это является критерием двухфазного равновесия. Он легко обобщается для нескольких фаз путем последовательного применения к парам фаз. Общий результат

$$\mu'_i = \mu''_i = \mu'''_i = \dots \quad . \quad (296)$$

Замена для каждого μ_i по формуле (204) производит эквивалентный результат:

$$\hat{f}'_i = \hat{f}''_i = \hat{f}'''_i = \dots \quad . \quad (297)$$

Таковы критерии фазового равновесия, применяемые в решении практических задач.

Для случая равновесия с химической реакцией в однофазной закрытой системе, комбинация уравнений (13) и (295) сразу приводит к

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (298)$$

Для системы, в которой преобладают фазовое равновесие и равновесие химической реакции, критерии уравнений (297) и (298) накладываются.

7.2 ПРАВИЛО ФАЗ

Интенсивное состояние системы *PVT* устанавливается, когда его температура и давление, и составы всех фаз фиксированы. Тем не менее, для состояния равновесия не все эти переменные являются независимыми, и фиксирование ограниченного числа из них автоматически устанавливает другие. Это число независимых переменных задается правилом фаз, и это называется *числом степеней свободы* системы. Это число переменных, которое может быть произвольно задано, обеспечив создание *интенсивного* состояния системы при равновесии. Это число представляет собой разность между количеством переменных, необходимых для определения характеристик системы, и количеством уравнений, которые могут быть записаны для связывания этих переменных.

Для системы, содержащей N химических компонентов, распределенных в равновесии между π фазами, переменными правил фаз являются T и P , предположительно постоянные во всей системе, и $N-1$ мольных долей в каждой фазе. Число таких переменных составляет $2 + (N-1)\pi$. Массы фаз не являются переменными правилами фаз, поскольку они не имеют ничего общего с интенсивным состоянием системы.

Уравнения равновесия, которые могут выражать химические потенциалы или фугитивности, как функции от T , P и фазовых составов, по правилу фаз:

1. Уравнение (297) для каждого компонента, дает $(\pi-1)N$ уравнений фазового равновесия.

2. Уравнение (298) для каждой независимой химической реакции, даёт r уравнений.

Таким образом, общее число независимых уравнений будет равно $(\pi-1)N+r$. Поскольку число степеней свободы системы F представляет собой разность между числом переменных и числом уравнений

$$F = 2 + (N-1)\pi - (\pi-1)N - r;$$

$$F = 2 - \pi + N - r. \quad (299)$$

Число независимых химических реакций r может быть определено следующим образом:

1. Для каждого химического соединения, присутствующего в системе, запишите реакции *образования* из элементов.

2. Объедините эти уравнения реакций так, чтобы исключить из набора все элементы, не присутствующие в качестве элементов в системе. Систематической процедурой является выбор одного уравнения, и объединение его с каждым из остальных уравнений набора таким образом, чтобы исключить какой-либо элемент. Как правило, это уменьшает набор на одно уравнение для каждого исключённого элемента, хотя могут быть одновременно устранены два или более элементов.

Полученный набор r уравнений представляет собой полный набор независимых реакций. Часто возможно получить несколько таких наборов, но все наборы имеют r уравнений и является эквивалентными.

7.2.1 Пример 2: Применение правила фаз

А. Для системы двух смешивающихся компонентов, без протекания реакций, находящихся в парожидкостном равновесии

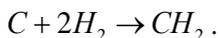
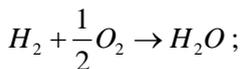
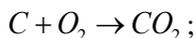
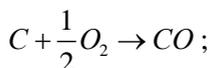
$$F = 2 - \pi + N - r = 2 - 2 + 2 - 0 = 2.$$

Для этой системы две степени свободы могут быть удовлетворены путем задания конкретных значений для T и P , или T и y_1 , или P и x_1 , или x_1 и y_1 и т. д. Таким образом, для равновесия при определённых значениях T и P , это состояние (если вообще возможно) существует только при одном составе жидкости и одном составе пара. После того, как две степени свободы израсходованы, дальнейшее задание параметров исключено, так как будет нарушаться правило фаз. Например, нельзя в дополнение требовать, чтобы система образовывала азеотроп (при условии, что это возможно), для этого требуется $x_1 = y_1$, уравнение не учитывается при выводе правила фаз. Таким образом, требование о том, что система образует азеотроп накладывает особое ограничение, что делает $F = 1$.

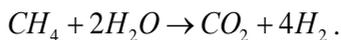
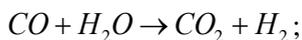
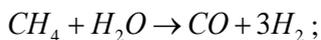
Б. Для газообразной системы, состоящей из CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 в равновесии химической реакции,

$$F = 2 - \pi + N - r = 2 - 1 + 5 - 2 = 4.$$

Значение $r = 2$ определяется из реакций образования:



Систематическое исключение C и O_2 из этого набора химических уравнений уменьшает набор до двух. Можно привести три возможные пары уравнений, в зависимости от того, как осуществляется сочетание уравнений. Любая пара следующих трех уравнений представляет собой полный набор независимых реакций, и все пары эквивалентны.



В результате, $F = 4$, означает, что четыре параметра могут быть заданы, например, T , P , и две молярные доли в равновесной смеси из этих пяти химических компонентов, и не возможно задать больше никаких произвольных параметров. Таким образом, нельзя одновременно требоваться, чтобы система была получена по заданному количеству конкретных составляющих компонентов.

7.2.2 Теорема Дюгема

Поскольку правило фаз рассматривает только интенсивное состояние системы, оно применяется как к закрытым, так и к открытым системам. Теорема Дюгема, с другой стороны, это правило, касающееся только закрытых систем: *Для любой закрытой системы, образованной из заданных масс конкретных химических компонентов, равновесное состояние **полностью определяется** любыми двумя параметрами системы, при условии только, что эти параметры являются независимыми друг от друга переменными в равновесном состоянии.* Для полного понятия теоремы учтите, что оба состояния (интенсивное и экстенсивное) системы будут однозначно определены; не только T , P , но и фазовые составы будут установлены.

7.3 РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ

Отношения парожидкостного равновесия (VLE) (а также другие межфазные отношения равновесия) необходимы при решении многих инженерных задач. Необходимые данные могут быть найдены с помощью эксперимента, но измерения редко бывает легким, даже для бинарных систем, и они становятся более сложными при возрастании числа компонентов. Это стимул для применения термодинамики для расчета отношений фазового равновесия.

Общая проблема VLE рассматривает многокомпонентную систему из N составляющих компонентов, для которых независимыми переменными являются T , P , $N-1$ мольные фракции в жидкой фазе, и $N-1$ мольные фракции в паровой фазе. (Обратите внимание, что

$\sum_i x_i = 1$ и $\sum_i y_i = 1$, где x_i и y_i представляют собой мольные доли жидкости и пара соответственно.) Таким образом, имеется $2N$ независимых переменных, и применение правила фаз показывает, что именно N этих переменных должны быть заданы для определения интенсивного состояния системы. Как только были заданы N переменные, остальные переменные могут быть определены путем одновременного решения N равновесных отношений

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (300)$$

где индексы l и v обозначают жидкую и паровую фазы, соответственно.

На практике, T или P , и состав в жидкой фазе или паровой фазе задаётся, фиксируя $1 + (N-1) = N$ независимых переменных. Оставшиеся N переменных затем рассчитываются при условии достаточности информации для обеспечения определения всех необходимых термодинамических свойств.

7.3.1 Подход гамма-фи

Для многих интересных систем парожидкостного равновесия давление достаточно низкое и относительно простое уравнение состояния, такое как двучленное вириальное уравнение, является удовлетворительным для паровой фазы. С другой стороны, поведение жидкой фазы описывается уравнением для избыточной энергии Гиббса, из которого получены коэффициенты активности. Фугитивность компонента i в жидкой фазе определяется формулой (223), а фугитивность паровой фазы задается уравнением (206). Они могут быть написаны как

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^l &= \gamma_i x_i f_i, \\ \hat{f}_i^v &= \hat{\phi}_i^v y_i P. \end{aligned}$$

По уравнению (300)

$$\gamma_i x_i f_i = \hat{\phi}_i^v y_i P, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (301)$$

Определение индексов l и v опущено, в виду ясности, что γ_i и f_i являются свойства жидкой фазы, а $\hat{\phi}_i^v$ является свойством

паровой фазы. Применение уравнения (301) представляет известный подход *гамма-фи* к расчетам свойств парожидкостного равновесия.

Обычно $\hat{\varphi}_i$ оценивается по формуле (245), основанной на двухчленном вириальном уравнении состояния. В конечном счете, коэффициент активности γ_i основывается на уравнении (253), применённом к выражению для G^E / RT , как описано в разделе 6.4 «Модели избыточной энергии Гиббса».

Фугитивность f_i чистой сжатой жидкости i должна быть оценена при T и P равновесной смеси. Это делается в два этапа. Во-первых, рассчитывается коэффициент летучести насыщенного пара $\varphi_i^v = \varphi_i^{sat}$ в интегральной форме уравнения (207), чаще всего по формуле (244) оцененной для чистых компонентов i при температуре T и соответствующего давления пара $P = P_i^{sat}$. Уравнение (300), записанное для чистых компонентов i , становится

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat}, \quad (302)$$

где f_i^{sat} является значением как для кипящей жидкости, так и для насыщенного пара. Деление на P_i^{sat} дает соответствующие коэффициенты летучести:

$$\frac{f_i^v}{P_i^{sat}} = \frac{f_i^l}{P_i^{sat}} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}}; \quad (303)$$

$$\varphi_i^v = \varphi_i^l = \varphi_i^{sat}.$$

Вторым шагом является оценка изменения летучести жидкости с изменением давления до значения выше или ниже P_i^{sat} . Для этого изотермического изменения состояния от кипящей жидкости при P_i^{sat} до жидкости при давлении P , интегрирование уравнения (17) даёт

$$G_i - G_i^{sat} = \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP.$$

Уравнение (201) записано дважды: для G_i и G_i^{sat} . Вычитание дает еще одно выражение для $G_i - G_i^{sat}$:

$$G_i - G_i^{sat} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}}.$$

Приравнивая два выражения для $G_i - G_i^{sat}$ получаем

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP.$$

Так как V_i , молярный объем жидкой фазы, является очень слабой функцией от P при температурах значительно ниже T_c , отличное приближение обычно получается при вычислении интеграла основанного на предположении, что V_i является константой при значении для кипящей жидкости V_i^l :

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}.$$

Подставляя $f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$ и решая для f_i

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}. \quad (304)$$

Экспоненциал известен как фактор Пойнтинга.

Уравнение (301) может быть записано в виде

$$y_i P \Phi_i = x_i \gamma_i P_i^{sat}; \quad (305)$$

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \frac{-V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}. \quad (306)$$

Если оценка ϕ_i^{sat} и $\hat{\phi}_i$ осуществляется по формулам (246) и (245), это приводит к

$$\Phi_i = \exp \frac{P \bar{B}_i - P_i^{sat} B_{ii} - V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}, \quad (307)$$

где \bar{B}_i задается формулой (184).

N уравнений, представленных формулой (305), в сочетании с уравнением (306) может быть решено для N неизвестных переменных фазового равновесия. Для многокомпонентной системы расчет является трудноразрешимым, но хорошо подходит для компьютерного решения.

Когда уравнение (305) применяется к парожидкостному равновесию, для которого паровая фаза представляет собой идеальный газ и жидкая фаза является идеальным раствором, оно сводится к очень простому выражению. Для идеальных газов коэффициенты летучести φ_i^{sat} и $\hat{\varphi}_i$ равны единице, а правая часть уравнения (306) сводится к фактору Пойнтинга. Для систем, представляющих здесь интерес, этот фактор всегда очень близок к единице, а для практических целей $\Phi_i = 1$. Для идеальных растворов коэффициенты активности γ_i также равен единице, и уравнение (305) сводится к

$$y_i P = x_i P_i^{sat}, \quad (308)$$

уравнению, выражающему *закон Рауля*. Это самое простое возможное уравнение для парожидкостного равновесия и оно не в состоянии обеспечить реалистическое представление реального поведения для большинства систем. Тем не менее, полезно в качестве стандарта сравнения.

7.3.2 Модифицированный закон Рауля

Из определения, которое приводит к закону Рауля, одним наименее часто разумным является предположение идеального раствора для жидкой фазы. Реальное поведение раствора отражается значениями коэффициентов активности, которые отличаются от единицы. Когда γ_i уравнения (305) сохраняется в уравнении равновесия, то результатом будет *модифицированный закон Рауля*:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}. \quad (309)$$

Это уравнение часто бывает удовлетворительным, когда применяется к системам при низких и средних давлениях, и поэтому широко используется. Расчеты точки кипения и точки росы лишь немного сложнее, чем те же расчеты с законом Рауля.

Коэффициенты активности являются функциями температуры и состава жидкой фазы и коррелируют через уравнения для избыточной энергии Гиббса. Когда соответствующие коррелирующее уравнение для G^E не доступны, подходящие оценки коэффициентов активности часто могут быть получены из корреляций группового вклада. Этот подход называется "решение групп", в котором коэффициенты активности находятся как суммы вкладов от структурных групп, входящих в состав молекулы раствора. Наиболее широко применяются такие корреляции, которые основаны на уравнении UNIQUAC, и они имеют свое происхождение в методе UNIFAC (коэффициенты активности функциональных групп — **UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients**), предложенный Фреденсландом, Джонсом и Прауснитцем [34], и детально описан Фреденсланд, Гмехлинг и Расмуссен [35].

Последующее развитие привело к целому ряду приложений, включая равновесие жидкость-жидкость [36], равновесия твердое вещество — жидкость [37], активность растворителей в растворах полимеров [38], давления паров чистых компонентов [39], растворимости газов [40], и избыточные энтальпии [41].

Область применимости исходной модели UNIFAC была значительно расширена и ее надежность повышена. Её самый последний пересмотр и расширение предприняты Уитингом, Лохманом и Гмехлингом [42], в котором приведены ссылки на более ранние соответствующие публикации. Поскольку она основана на параметрах, не зависящих от температуры, её применение в основном ограничивается от 0 до 150 °C.

Две модифицированные версии модели UNIFAC, основанные на параметрах, зависящих от температуры, вошли в употребление. Мало того, что они обеспечивают широкий температурный диапазон применимости, но они также позволяют корреляцию различных видов свойств, в том числе фазовых равновесий, коэффициентов активности растворения и избыточных свойств. Самый последний пересмотр и расширение модифицированной модели UNIFAC (Dortmund) провели Гмехлинг и др. [43]. Расширенная модель UNIFAC называется KT-UNIFAC описана подробно Кангом и др. [44]. Оба документа содержат ссылки на обширную литературу.

Модель UNIFAC также сочетается с расчётами Соав-Редлих-Квонга (PSRK) уравнения состояния. Процедура наиболее полно описана (с ссылками на литературу) Хорстманом и др. [45].

Поскольку $\sum_i y_i = 1$, уравнение (309) можно суммировать по всем компонентам, получая

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat}. \quad (310)$$

В качестве альтернативы, уравнение (309), может быть решено для x_i , и в этом случае суммированием по всем компонентам даёт

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / \gamma_i P_i^{sat}}. \quad (311)$$

7.3.3 Пример 3: Расчеты точек росы и кипения

Как показано в примере 2а, бинарная равновесная система пар-жидкость имеет 2 степени свободы. Таким образом, из четырех переменных правила фаз T , P , x_1 и y_1 , два параметра должны быть заданы, а два других вычисляются, независимо от формулировки уравнений равновесия. Модифицированный закон Рауля, уравнение (309), поэтому может быть применен к расчету любой пары переменных правила фаз, учитывая две другие переменные.

Необходимые давление пара и коэффициенты активности поставляются по данным корреляции. Для системы ацетон (1) — н-гексан (2), давление паров определяется формулой (144), уравнением Антуана:

$$\ln P_i^{sat} / \kappa \text{Па} = A_i - \frac{B_i}{T / K + C_i}, \quad (\text{A})$$

с параметрами

i	A_i	B_i	C_i
1	14,3145	2756,22	-45,090
2	13,8193	2696,04	-48,833

Коэффициенты активности даны по уравнению (276), уравнению Уилсона:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \lambda; \quad (\text{B})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \lambda, \quad (\text{C})$$

где

$$\lambda \equiv \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}}$$

По уравнению (281)

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT}, \quad i \neq j$$

с параметрами [46]

a_{12}	a_{21}	V_1	V_2
кал/моль	кал/моль	кал/моль	кал/моль
985,05	453,57	74,05	131,61

Когда даны T и x_1 , расчет является прямым, с конечными значениями давления паров и коэффициентами активности определёнными непосредственно по формулам (А), (В) и (С). В остальных случаях T или x_1 , или оба параметра неизвестны, и расчеты требуют подбора параметров или итераций.

а. Расчет давления кипения: Найти y_1 и P , зная x_1 и T . Расчет прямой. Для $x_1 = 0,40$ и $T = 325,15$ К (52°C), уравнения (А), (В) и (С) дают значения, приведенные в таблице 7. Уравнения (310) и (309) приводят к

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat} = 0,40 \cdot 1,8053 \cdot 87,616 + 0,60 \cdot 1,2869 \cdot 58,105 = 108,134 \text{ кПа} \quad ;$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{0,40 \cdot 1,8053 \cdot 87,616}{108,134} = 0,5851 .$$

б. Расчет давления конденсации: найти x_1 и P , зная y_1 и T . При неизвестной x_1 , коэффициенты активности не могут быть непосредственно вычислены. Тем не менее, итерационная схема на основе уравнений (311) и (309) легко разрабатывается, и является частью программы для расчёта термодинамических свойств. Начальные значения являются результатом при задании каждого $\gamma_1 = 1$. Для $y_1 = 0,4$ и $T = 325,15$ К (52°C), результаты приведены в таблице 7.

в. Расчет T кипения: Найти y_1 и T , зная x_1 и P . С неизвестной T , ни давления паров, ни коэффициенты активности не могут быть рассчитаны непосредственно. Требуется итерационная схема или программа решения с исходными значениями неизвестных параметров. Результаты для $x_1 = 0,32$ и $P = 80$ кПа, представлены в таблице 7.

г. Расчет T конденсации: Найти x_1 и T , зная y_1 и P . Опять, итерационная схема или программа решения с исходными значениями для неизвестных параметров требуется. Для $y_1 = 0,60$ и $P = 101,33$ кПа, результаты приведены в таблице 7.

д. Расчет азеотропов: Как отмечено в примере 1а, только одна степень свободы существует для этого особого случая. Наиболее чувствительная величина для определения состояния азеотропов является *относительная летучесть*, определяемая как

$$\alpha_{12} \equiv \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2}.$$

Поскольку $y_i = x_i$ для азеотропного состояния, $\alpha_{12} = 1$. Замены для двух отношений по формуле (308) дает уравнение для расчета α_{12} из термодинамических функций:

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}}.$$

Поскольку α_{12} является монотонной функцией от x_1 , проверка того, существует ли азеотроп при заданном T или P обеспечивается значениями α_{12} в пределах $x_1 = 0$ и $x_1 = 1$. Если *оба* значения > 1 или < 1 , азеотроп не существует. Но если одно значение < 1 , а другое > 1 , азеотроп обязательно существует при данном T или P . Заданное T , азеотропная композиция и давление обнаруживается путем поиска значения P , что делает $x_1 = y_1$ или что делает $\alpha_{12} = 1$. Аналогичным образом, учитывая P , можно найти азеотропный состав и температуру. В таблице 7 показаны вычисления азеотропных состояний для температуры 46°C и при давлении $101,33$ кПа. При 46°C , предельные значения α_{12} являются $8,289$ при $x_1 = 0$ и $0,223$ при $x_1 = 1$.

Таблица 7 — Результаты расчета точек росы и кипения

	T, K	$P_1^{sat}, \text{кПа}$	$P_2^{sat}, \text{кПа}$	γ_1	γ_2	x_1	y_1	$P, \text{кПа}$
<i>a</i>	<i>325,15</i>	87,616	58,105	1,8053	1,2869	<i>0,4000</i>	0,5851	108,134
<i>б</i>	<i>325,15</i>	87,616	58,105	3,5535	1,0237	0,1130	<i>0,4000</i>	87,939
<i>в</i>	317,24	65,830	43,591	2,1286	1,1861	<i>0,3200</i>	0,5605	<i>80,000</i>
<i>г</i>	322,98	81,125	53,779	1,6473	1,3828	0,4550	<i>0,6000</i>	<i>101,330</i>
<i>д</i>	<i>319,15</i>	70,634	46,790	1,2700	1,9172	0,6445	0,6445	89,707

Заданные значения выделены курсивом, а результаты расчётов — жирным шрифтом.

7.3.4 Сокращение данных

Корреляции для G^E и коэффициентов активности основаны на данных парожидкостного равновесия, принятых при низких и умеренных давлениях. Методы веса групп, такие как UNIFAC, зависят от достоверности оцениваемых параметров с большой базой таких данных. Процесс поиска подходящего аналитического соотношения для g ($\equiv G^E / RT$), как функции ее независимых переменных T и x_1 , производит корреляцию данных парожидкостного равновесия, известную как сокращение данных. Хотя g , в принципе, также является функцией P , зависимость настолько слаба, что ею пренебрегают. Данное здесь краткое описание обработки данных, полученных для бинарных систем в изотермических условиях. Более полное развитие дается Ван Нессом [47, 48].

Предполагается, что существует уравнение, способное значения корреляции G^E для жидкой фазы представлять как функцию от x_1 :

$$g \equiv G^E / RT = \mathcal{G}(x_1, \alpha, \beta, \dots), \quad (312)$$

где α , β и т. д., — настраиваемые параметры.

Измеряемыми переменными бинарного парожидкостного равновесия являются x_1 , y_1 , T и P . Экспериментальные значения коэффициента активности компонента i в жидкости связаны с этими переменными уравнением (305), записанным как

$$\gamma_i^* = \frac{y_i^* P^*}{x_i P^{sat}} \Phi_i, \quad (313)$$

где Φ_i определяется формулой (307) и звездочками обозначены экспериментальные значения. Простой суммирование отношения, аналогичное уравнению (254), определяет экспериментальное значение g^* :

$$g^* \equiv x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^*, \quad (314)$$

Кроме того, уравнение (265), уравнение Гиббса — Дюгема, могут быть написаны для экспериментальных значений в двоичной системе при постоянных T и P , как

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} = 0, \quad (315)$$

Поскольку экспериментальные измерения подвергаются систематической погрешности, наборы значений $\ln \gamma_1^*$ и $\ln \gamma_2^*$ могут не удовлетворять, то есть, могут быть не *совместимы* с уравнением Гиббса — Дюгема. Таким образом, уравнение (315), применительно к наборам экспериментальных значений, становится скорее проверкой термодинамической согласованности данных, чем действительного общего взаимоотношения.

Значения g , полученные по уравнению, используемым для корреляции данных, как представлено уравнением (312), называются *полученными* значениями, и используются для нахождения значений коэффициентов активности по формулам (181) с $M \equiv g$:

$$\ln \gamma_1 = g + x_2 \frac{dg}{dx_1}; \quad (316a)$$

$$\ln \gamma_2 = g - x_1 \frac{dg}{dx_1}. \quad (316b)$$

Объединяя эти два уравнения

$$\frac{dg}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (317)$$

Это уравнение справедливо для *полученных* значений свойств. Соответствующие *экспериментальные* значения даются путем дифференцирования уравнения (314):

$$\begin{aligned} \frac{dg^*}{dx_1} &= x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + \ln \gamma_1^* + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} - \ln \gamma_2^*; \\ \frac{dg^*}{dx_1} &= \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}. \end{aligned} \quad (318)$$

Вычитание уравнения (318) из уравнения (317) дает

$$\frac{dg}{dx_1} - \frac{dg^*}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right).$$

Различия между подобными условиями представляют собой отклонение между полученными и экспериментальными значениями. Определяют этих отклонения как

$$\begin{aligned} \delta g &\equiv g - g^*; \\ \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} &\equiv \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*}, \end{aligned}$$

представим это уравнение в виде

$$\frac{d\delta g}{dx_1} = \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right)$$

Если набор данных уменьшается так, что получаются параметры (α , β и т. д.), которые рассеивают отклонение δg около нуля, то производная слева фактически равна нулю, а предыдущее уравнение становится

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}. \quad (319)$$

Правая часть этого уравнения является требуемой величиной по формуле (315), уравнение Гиббса — Дюгема становится равным нулю для последовательных данных. Таким образом, отклонение слева является прямой мерой отклонения от уравнения Гиббса — Дюгема. Степень, в которой значения этого отклонения не рассеиваются около нуля измерений, показывает отклонение данных от согласованности по этому уравнению.

Процедура сокращения данных, только что описанная, предоставляет параметры для g в коррелирующих уравнениях, которые делают отклонения δg рассеянными около нуля. Это обычно достигается путем нахождения параметров, которые минимизируют сумму квадратов отклонений. После того, как эти параметры будут найдены, они могут быть использованы для вычисления значений производных, как давление P и состава пара y_1 . Уравнение (305) решается для $y_1 P$ и записывается для компонентов 1 и 2. Добавление двух уравнений дает

$$P = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\Phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2}, \quad (320)$$

откуда по формуле (305)

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\Phi_1 P}. \quad (321)$$

Эти уравнения позволяют рассчитать основные отклонения:

$$\delta P \equiv P - P^* \quad \text{и} \quad \delta y_1 \equiv y_1 - y_1^*.$$

Если экспериментальные значения P^* и y_1^* близко воспроизводятся коррелирующим уравнением для g , то эти отклонения, оцениваемые по экспериментальным значениям x_1 , рассеивают около нуля. Этот результат получается, когда данные приближают термодинамическую согласованность. Когда они этого не делают, эти отклонения не рассеиваются около нуля и корреляция для g не правильно воспроизводит экспериментальные значения P^* и y_1^* .

Такая корреляция является излишне расходящаяся. Альтернативой является сокращение базы данных как раз на подмножество данных P - x_1 ; это возможно потому, что полный набор данных P - x_1 - y_1 включает в себя избыточную информацию. Предполагая, что корре-

лирующее уравнение подходит к данным, оно просто ищет значения параметров α , β и т. д., что даёт давление по формуле (320), которое должно быть как можно ближе к измеренным значениям. Обычная процедура заключается в минимизации суммы квадратов отклонений δP . Она известна как *метод Баркера* [49], обеспечивающий наилучшее совпадение экспериментальных давлений. Когда экспериментальное значение y_1^* не согласуются с данными $P^* - x_1$, метод Баркера не может привести к расчетным значениям y_1 , которые точно соответствуют экспериментальным значениям y_1^* . Экспериментальная ошибка обычно концентрируется в значениях y_1^* , расчетные значения y_1 , вероятно, будут более правильными. Поскольку метод Баркера требует только подмножества данных $P^* - x_1$, измерение значений y_1^* обычно не стоит дополнительных усилий, и коррелирующих параметров α , β и т. д. Как правило, лучше всего определяется без них. Следовательно, много подмножеств данных $P^* - x_1$ появляется в литературе; они, конечно, не подлежат проверке на согласованность по уравнению Гиббса — Дюгема.

База данных парожидкостного равновесия была составлена Гмехлингом Gmehling [Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, vol. 1, parts 1–8, DECHEMA, Frankfurt am Main (1979–1990)].

7.3.5 Системы растворитель — растворённое вещество

Подход гамма-фи к расчётам парожидкостного равновесия предполагает знание давления паров каждого компонента при интересующей температуре. Для некоторых компонентов 1 бинарных систем, обозначающих растворенное вещество, либо нестабильны при температуре системы, либо являются сверхкритическими ($T > T_c$). Его давление паров не может быть измерено, и его фугитивность, как чистой жидкости, при температуре системы f_1 не может быть рассчитана по формуле (304).

Уравнения (305) и (306) применяются к компонентам 2, обозначенных как растворитель, но не растворенное вещество, и для которых требуется альтернативный подход. Рис. 7 показывает типичный график жидкофазной фугитивности растворенного вещества \hat{f}_1 в зависимости от его мольной доли x_1 при постоянной температуре. Поскольку кривая, представляющая \hat{f}_1 не распространяется до $x_1 = 1$,

положение f_1 , жидкофазной фугитивности чистого компонента 1, не установлено. Касательная в начале координат, представляющая закон Генри, предоставляет дополнительную информацию. Тангенс угла наклона касательной является константой Генри, определяемой как

$$k_1 \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1}. \quad (322)$$

Это является определением k_1 для температуры T и давления, равного давлению пара чистого растворителя P_2^{sat} .

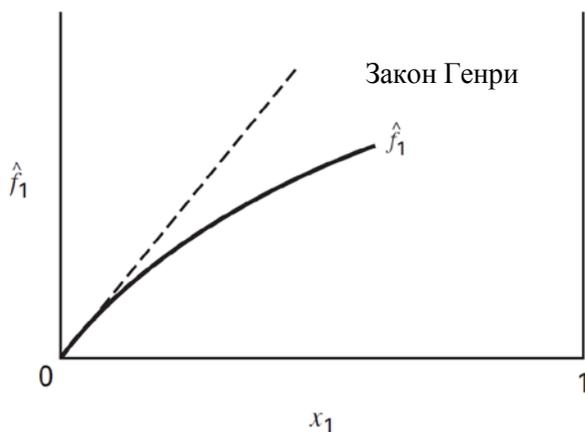


Рисунок 7 — График фугитивности \hat{f}_1 растворённого вещества в зависимости от его мольной доли [7]

Коэффициент активности растворенного вещества при бесконечном разбавлении

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{1}{f_1} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1}.$$

Учитывая уравнение (322), становится $\gamma_1^\infty = k_1 / f_1$, или

$$f_1 = \frac{k_1}{\gamma_1^\infty}. \quad (323)$$

где γ_1^∞ представляет собой коэффициент активности растворенного вещества при бесконечном разбавлении. Так как k_1 и γ_1^∞ оцениваются при P_2^{sat} , это давление также относится к f_1 . Однако, влияние давления на жидкофазную фугитивность, учитывая фактор Пойнтинга, очень мало и для практических целей можно им пренебречь. Коэффициент активности растворенного вещества становится

$$\gamma_1 \equiv \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{y_1 P \hat{\phi}_1}{x_1 f_1} = \frac{y_1 P \hat{\phi}_1 \gamma_1^\infty}{x_1 k_1}.$$

Для растворенного вещества это уравнение подставляем в уравнения (305) и (306). Решение для y_1 дает

$$y_1 = \frac{x_1 (\gamma_1 / \gamma_1^\infty) k_1}{\hat{\phi}_1 P}. \quad (324)$$

Для растворителя, компонента 2, аналогом уравнения (321) является

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2 P}. \quad (325)$$

Так как $y_1 + y_2 = 1$, то

$$P = \frac{x_1 (\gamma_1 / \gamma_1^\infty) k_1}{\hat{\phi}_1 P} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2 P}. \quad (326)$$

Корреляция, оценивающая γ_1 , также позволяет оценить γ_1^∞ .

Остается проблема нахождения константы Генри по имеющимся данным парожидкостного равновесия.

Для уравнения $\hat{f}_1 \equiv \hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = y_1 P \hat{\phi}_1$

деление на x_1 даёт $\frac{\hat{f}_1}{x_1} = P \hat{\phi}_1 \frac{y_1}{x_1}$.

Константа Генри определяется как предел при $x_1 \rightarrow 0$ отношения слева; поэтому

$$k_1 = P_2^{sat} \hat{\phi}_1^\infty \lim_{x_1 \rightarrow \infty} \frac{y_1}{x_1}$$

Предельное значение y_1/x_1 может быть найден путем построения графика y_1/x_1 от x_1 и его экстраполяции к нулю.

7.3.6 Расчёт константы фазового равновесия K , пирожидкостного равновесия и однократного испарения

Величина распределения химических компонентов между жидкой и паровой фазами называется константой фазового равновесия K , определяемой как равновесное отношение:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (327)$$

Отношение не содержит термодинамических параметров, но для удобства вычислений можно отдать предпочтение одному из его видов. Оно характеризует “лёгкость” компонентов. “Лёгкие” компоненты, с $K > 1$, имеет тенденцию концентрироваться в паровой фазе, тогда как “тяжелые” компоненты, с $K < 1$, имеет тенденцию концентрироваться в жидкой фазе.

Точная оценка константы K следует из уравнения (300):

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i}{\hat{\phi}_i P} \quad (328)$$

Когда допустимо применение закона Рауля, уравнение (328) сводится к $K_i = P_i^{sat} / P$. Для модифицированного закона Рауля, $K_i = \gamma_i P_i^{sat} / P$. $K_i = y_i / x_i$ — альтернативные выражения закона Рауля и модифицированного закона Рауля. Когда закон Рауля применим, значения K могут коррелировать как функции только от T и P . Однако, уравнение (328) показывает, что в целом они являются функциями T , P , $\{x_i\}$ и $\{y_i\}$, что не делает корреляции удобными и точными. Существующие корреляции являются приблизительными

и сильно ограничены в применении. Номограммы для коэффициента K легких углеводородов, как функции T и P , разработанные Дебриестером [51], позволяют оценить усреднённые значения смеси, но они основаны на законе Рауля.

Определяющее уравнение для K может быть преобразовано в $y_i = K_i x_i$. Сумма $\sum_i y_i = 1$ тогда дает

$$\sum_i K_i x_i = 1. \quad (329)$$

Если преобразовать в $x_i = y_i / K_i$, то сумма $\sum_i x_i = 1$ даёт

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1. \quad (330)$$

Таким образом, для вычисления температуры кипения, когда x_i известна, проблемой является нахождение набора констант K , которое удовлетворяет уравнению (329). Для расчетов температуры конденсации, когда y_i известна, проблемой является нахождение набора констант K , которое удовлетворяет уравнению (330).

Расчет *однократного испарения* (ОИ) — это очень распространенное применение парожидкостного равновесия. Рассматриваются P , T однократного испарения, при которых рассчитываются количества и составы паровой и жидкой фаз в состоянии равновесия при известным P , T , и *общем* составе. Эта проблема определяется на основе теоремы Дюгема: *для любой замкнутой системы, имеющей известные значения количества химических компонентов, состояние равновесия полностью определяется, когда заданы любые две независимые переменные*. Независимыми переменными здесь являются T и P , и системы формируются с учетом массы химических компонентов, не вступающих в реакции.

Для одного моля системы с общим составом, представленным набором мольных долей $\{z_i\}$, пусть L обозначает мольную долю системы, которая является жидкой (мольные доли $\{x_i\}$), и пусть V представляет собой мольную долю, которая представляет собой пар (мольные доли $\{y_i\}$). Уравнение материального баланса

$$L+V = 1 \quad \text{и} \quad z_i = x_i L + y_i V, \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Объединим эти уравнения, исключая L , получим

$$z_i = x_i(1-V) + y_iV, \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (331)$$

Подставляя $x_i = y_i / K_i$ и получаем y_i

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)}, \quad i=1, 2, \dots, N.$$

Так как $\sum_i y_i = 1$, просуммировав это уравнение для всех компонентов, получим

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} = 1. \quad (331)$$

Начальным шагом в решении задачи однократного испарения $P - T$ является нахождение значения V , которое удовлетворяет этому уравнению. Заметим, что $V = 1$ всегда является *тривиальным* решением.

7.3.7 Пример 4: Расчёт однократного испарения

Система из примера 3 имеет общий состав $z_1 = 0,4$ при $T = 325,15$ К и $P = 101,33$ кПа. Определить V , x_1 и y_1 .

Давление кипения и конденсации при $T = 325,15$ К в примере 3а и 3б показывают, что для $x_1 = z_1$ $P_{\text{кип}} = 108,134$ кПа, а для $y_1 = z_1$ $P_{\text{конд}} = 87,939$ кПа. Поскольку значение P лежит между этими значениями, система находится в двухфазном равновесии, и расчёт однократного испарения в данном случае возможен.

Модифицированный закон Рауля для констант K задаётся формулами

$$K_1 = \frac{(\gamma_1)(P_1^{\text{sat}})}{P} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{(\gamma_2)(P_2^{\text{sat}})}{P}.$$

Уравнение (331) может быть решено для V :

$$V = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1}$$

Уравнение (332) становится

$$\frac{(z_1)(K_1)}{1+V(K_1-1)} + \frac{(z_2)(K_2)}{1+V(K_2-1)} = 1.$$

Приведённый расчет иллюстрирует характер решения. Давление паров берется из примера 3а или 3б; пробное значение x_1 затем позволяет вычислять γ_1 и γ_2 по формулам (В) и (С) примера 3. Значения K_1 , K_2 и V , которые являются результатом, подставляются в уравнение суммирования. Маловероятно, что сумма действительно равна единице и выбранное значение x_1 является правильным. Если нет, то последовательный подбор легко приводят к этому значению. Заметим, что нужно избегать тривиального решения, дающего $V = 1$. Конечно, можно использовать более элегантные решения. Ответы

$$x_1 = 0,2373; \quad y_1 = 0,5190; \quad V = 0,5775$$

$$\text{при } \gamma_1 = 2,5297 \quad \gamma_2 = 1,0997 \quad K_1 = 2,1873 \quad K_2 = 0,6306.$$

7.3.8 Подход по уравнению состояния

Хотя подход гамма/фи к парожидкостному равновесию в принципе обычно применим к системам, состоящим из докритических компонентов, на практике он нашел применение, прежде всего там, где давление составляет не более нескольких баров. Более того, он является наиболее удовлетворительным для корреляции данных постоянной температуры. Температурная зависимость параметров в выражениях для G^E включена только для локальных композиционных уравнений, и она в лучшем случае приближительна.

Общеприменимая альтернатива подходу гамма-фи приводит к тому, что жидкая и парообразная фазы описываются одним и тем же уравнением состояния. Определяющее уравнение для коэффициента фугитивности, уравнение (206), может применяться к каждой фазе:

$$\text{Жидкость:} \quad \hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l x_i P.$$

$$\text{Пар:} \quad \hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P.$$

$$\text{По уравнению (300)} \quad x_i \hat{\phi}_i^l = y_i \hat{\phi}_i^v \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (333)$$

Это вводит концентрации x_i и y_i в уравнения равновесия, но не является явным, так как $\hat{\phi}_i$ являются функциями не только T и P , но

и состава. Таким образом, уравнение (333) представляет собой N комплексных отношений, связывающих $T, P, \{x_i\}$ и $\{y_i\}$.

Два широко применяемых кубических уравнения состояния, подходят для расчетов парожидкостного равновесия. Этими специфическими уравнениями (102) [с уравнениями (103) и (104)], являются уравнение Соава — Редлиха — Квонга (SRK) и уравнение Пэнг-Робинсона (PR). В нашем случае можно применить любое из них. Параметры ϵ, σ, Ψ и Ω и выражения для $\alpha(T_r)$, характерные для этих уравнений, перечислены в таблице 2. Соответствующее выражение для $\hat{\phi}_i$ задается формулой (248).

Простейшим применением уравнений состояния для парожидкостного равновесия является расчет давления паров P_i^{sat} чистых жидкостей. Давление пара может быть измерено, но значения также неявны в кубических уравнениях состояния.

Докритическая изотерма PV , генерируемая кубическим уравнением состояния, показана на рис. 8. Можно выделить три участка. Левый, очень крутой, участок (rs) характеризует жидкость. Заметим, что при $P \rightarrow \infty, V \rightarrow b$, где b — константа кубического уравнения. Правый пологий участок (tu) характеризует пар; здесь $P \rightarrow 0$ при $V \rightarrow \infty$. Средний участок (st), имеющий как минимум ($P < 0$), так и максимум, обеспечивает переход от жидкости к парам, но не имеет физического смысла. Фактический переход происходит по горизонтальной линии, которая соединяет точки M и W .

Для чистого компонента i , уравнение (333) сводится к $\phi_i^l = \phi_i^v$, которое может быть записано как

$$\ln \phi_i^l = \ln \phi_i^v . \quad (334)$$

При заданной T линия MW располагается при давлении P_i^{sat} , только в том случае, когда коэффициент фугитивности для точек M и W удовлетворяют уравнению (334). Эти точки представляют насыщенные жидкую и паровую фазы, находящиеся в равновесии при температуре T .

Коэффициент фугитивности в уравнении (334) определяется по уравнению 247:

$$\ln \phi_i^p = Z_i^p - 1 - \ln(Z_i^p - \beta_i) - q_i I_i^p, \quad p = l, v . \quad (335)$$

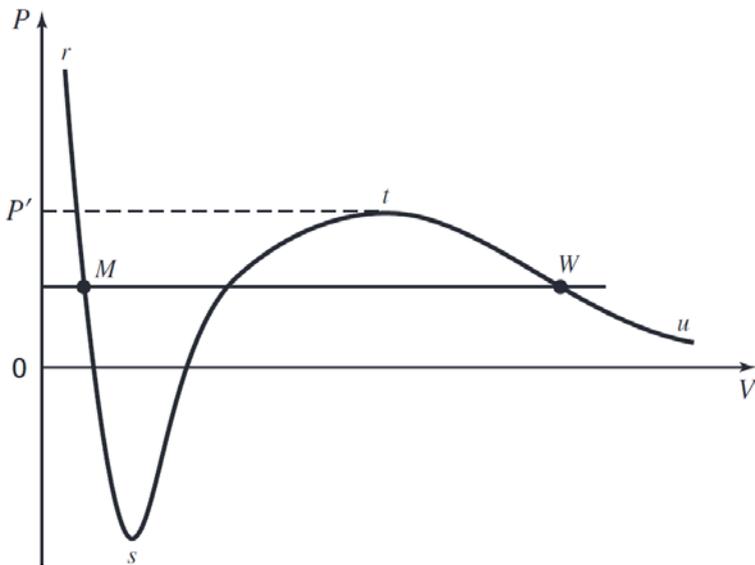


Рис. 8 — Докритическая изотерма на диаграмме PV для чистого флюида [7, с. 557]

Выражения Z_i^v и Z_i^l получают из уравнений (105):

$$Z_i^v = 1 + \beta_i - q_i \beta_i \frac{Z_i - \beta_i}{(Z_i + \varepsilon \beta_i)(Z_i + \sigma \beta_i)}; \quad (336)$$

$$Z_i^l = \beta_i + (Z_i + \varepsilon \beta_i)(Z_i + \sigma \beta_i) \left(\frac{1 + \beta_i - Z_i}{q_i \beta_i} \right), \quad (337)$$

а I_i^p берут из уравнения (113):

$$I_i^p = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \frac{Z_i^p + \sigma \beta_i}{Z_i^p + \varepsilon \beta_i}, \quad p = l, v. \quad (337)$$

Параметры уравнения состояния не зависят от фазы. Как определено формулой (106), β_i является функцией P и здесь становится

$$\beta_i \equiv \frac{b_i P_i^{sat}}{RT}. \quad (339)$$

Остальные параметры уравнения состояния, заданные уравнениями (102), (103) и (107), являются функциями только T и записываются здесь как

$$\alpha_i(T) = \Psi \frac{\alpha(T_i) R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}}; \quad (340)$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}; \quad (341)$$

$$q_i \equiv \frac{a_i(T)}{b_i RT}. \quad (342)$$

Восемь уравнений (334) — (4–339) могут быть решены для восьми неизвестных P_i^{sat} , β_i , Z_i^l , Z_i^v , I_i^l , I_i^v , $\ln \varphi_i^l$ и $\ln \varphi_i^v$.

Возможно, более полезным является обратный расчет, при котором параметры уравнения состояния оцениваются по известному давлению паров. Таким образом, уравнения (334) и (335) могут быть объединены и решены для q_i , что дает

$$q_i = \frac{Z_i^v - Z_i^l + \ln \left[\frac{(Z_i^l - \beta_i)}{(Z_i^v - \beta_i)} \right]}{I_i^v - I_i^l} \quad (343)$$

Выражения для Z_i^l , Z_i^v , I_i^l , I_i^v и β_i задаются формулами (336) — (339). Поскольку Z_i^l и Z_i^v зависят от q_i , указывается итерационная процедура, с начальным значением для q_i полученным из обобщенной корреляции, заданной уравнениями (340), (341) и (342).

Для смесей предположение состоит в том, что уравнение состояния имеет тот же вид, что и для чистых компонентов. Поэтому уравнение (105) применимо с параметрами β и q , заданными уравнениями (106) и (107). Здесь эти параметры и, следовательно, b и $a(T)$, являются *функциями состава*. Жидкие и паровые смеси в равновесии вообще имеют разные составы. Изотермы PV , генерируе-

мые уравнением состояния для этих различных составов, представлены на рисунке 9 двумя подобными линиями: сплошная линия для состава жидкой фазы и пунктирная линия для состава паровой фазы. Они смещены друг от друга, потому что параметры уравнения состояния различны для двух составов.

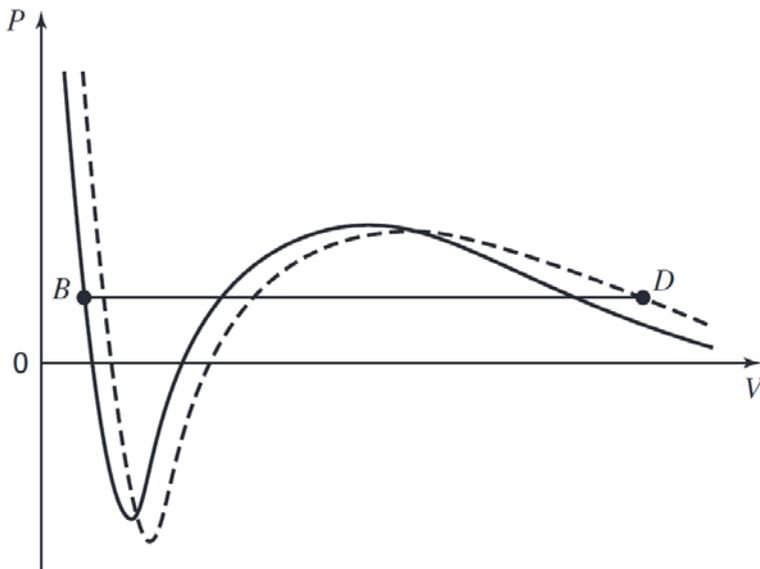


Рис. 9. Две изотермы PV для смесей при одной T .

Сплошная линия — для состава жидкой фазы; пунктирная линия — для состава паровой фазы. Точка B представляет собой точку кипения жидкой фазы; точка D показывает точку конденсации с паровой фазы. Когда у этих точек одно значение P (как показано), они представляют собой фазы находящиеся в равновесии [7, с. 560]

Каждая линия включает в себя три *сегмента*, как описано для изотермы на рисунке 8: левый сегмент, представляет жидкую фазу и правый сегмент — парообразную фазу, для *одного и того же состава*. Каждый левый сегмент содержит точку кипения (насыщенная жидкость), а каждый правый сегмент содержит точку конденсации (насыщенный пар). Поскольку эти точки для данной линии относятся к одному и тому же составу, они не представляют собой фазы в равновесии и не лежат при одном и том же давлении.

На рис. 9 показана точка кипения B на сплошной линии и точка росы D на пунктирной линии. Поскольку они соответствуют одному P , они представляют собой фазы в равновесии, а линии характеризуют составы жидкости и пара.

Для расчета давления кипения P , известны температура и состав жидкости, что определяет положение изотермы PV для состава жидкой фазы (сплошная линия). Тогда задача состоит в том, чтобы найти вторую (пунктирную) линию для состава пара, так чтобы линия содержала точку конденсации D на сегменте пара, которая находится при давлении точки кипения B на жидком сегменте сплошной линии. Это давление является равновесным фазовым давлением, а состав для пунктирной линии — равновесным паром. Это условие равновесия показано на рис. 9.

В отсутствие теории, описывающую композиционную зависимость параметров для кубических уравнений состояния, эмпирические *правила смешения* используются для сопоставления параметров смеси с параметрами чистых компонентов. Простейшими реалистическими выражениями являются правило линейного смешения для параметра b и квадратичное правило смешивания для параметра a , как показано уравнениями (114) и (115). Общее правило объединения дается формулой (116). Здесь используется общая переменная мольной доли x_i , так как применяется как для жидкой, так и паровой смеси. Эти уравнения, известные как уравнения Ван-дер-Ваальса, обеспечивают оценку параметров смеси исключительно по параметрам для чистых составляющих компонентов. Они находят применение в основном для смесей, состоящих из простых и химически подобных молекул.

Полезными в применении кубических уравнений состояния к смесям являются *парциальные* параметры состояния. Для параметров общих кубических, представленных уравнениями (105), (106) и (107), определениями являются

$$\bar{a}_i \equiv \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} ; \quad (344)$$

$$\bar{b}_i \equiv \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} ; \quad (345)$$

$$\bar{q}_i \equiv \left[\frac{\partial(nq)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} . \quad (346)$$

Это общие уравнения, действующие независимо от конкретных правил смешивания или комбинирования, принятых для параметров смеси в зависимости от состава.

Параметр q определяется по параметрам a и b по формуле (107). Таким образом,

$$nq = \frac{n(na)}{RT(nb)},$$

откуда

$$\bar{q}_i \equiv \left[\frac{\partial(nq)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} = q \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right). \quad (347)$$

Любые два из трех парциальных параметров образуют независимую пару, и любой из них может быть найден из двух других. Поскольку q , a и b не связаны линейно, $\bar{q}_i \neq \bar{a}_i / \bar{b}_i RT$.

Значения $\hat{\phi}_i'$ и $\hat{\phi}_i^v$, заданные уравнением (248) неявны в уравнении состояния и с уравнением (333) позволяют рассчитывать смесь парожидкостного равновесия. Хотя более сложный, такой же базовый принцип применяется, как и для чистых компонентов парожидкостного равновесия. При $\hat{\phi}_i'$ функция от T , P и $\{x_i\}$ и $\hat{\phi}_i^v$ — функция от T , P и $\{y_i\}$, уравнение (333) представляет N отношений между $2N$ переменными: T , P , $(N-1)x_i$ и $(N-1)y_i$. Таким образом, спецификация N этих переменных, обычно либо T , либо P , либо состав жидкой или паровой фазы, позволяет решать остальные N переменных по вычислению давления кипения, давления конденсации, температуры кипения и температуры конденсации.

Из-за ограничений, присущих эмпирическим правилам смешивания и комбинирования, например, заданных уравнениями (114) — (116), подход уравнения состояния нашел первичное применение к системам, имеющим незначительные отклонения от поведения идеальных растворов в жидкой фазе, например, к системам, содержащим углеводороды и криогенные жидкости. Однако, начиная с 1990 года, обширные исследования были посвящены разработке правил смешивания, которые объединяют избыточные энергии

Гиббса или данные о коэффициентах активности, доступные для многих систем. Обширная литература по этому вопросу рассмотрена Вальдеррамой [23] и Тву, Симом и Тайзоном [52].

Идея здесь заключается в том, чтобы использовать связь между коэффициентами фугитивности и коэффициентами активности, обеспечивая их определениями:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i / x_i P}{f_i / P} = \frac{\hat{\varphi}_i}{\varphi_i}.$$

Следовательно,

$$\ln \gamma_i = \ln \hat{\varphi}_i - \ln \varphi_i. \quad (348)$$

Поскольку γ_i является свойством жидкой фазы, это уравнение записывается для жидкой фазы. Подставляя для $\ln \hat{\varphi}_i$ и $\ln \varphi_i$ уравнения (247) и (248) получаем

$$\ln \gamma_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - Z_i + 1 - \ln \frac{Z - \beta}{Z_i - \beta_i} - \bar{q}_i I + q_i I_i.$$

Символы без индексов — это свойства смеси. Решение для \bar{q}_i дает

$$\bar{q}_i = \frac{1}{I} \left[1 - Z_i + \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln \frac{Z - \beta}{Z_i - \beta_i} + q_i I_i - \ln \gamma_i \right]. \quad (349)$$

Поскольку \bar{q}_i является парциальным свойством, уравнение суммирования дает точное правило смешивания:

$$q = \sum_i x_i \bar{q}_i. \quad (350)$$

Применение этого уравнения в решении задач парожидкостного равновесия проиллюстрировано Смитом, Ван Нессом и Абботом [7, с. 569–572].

7.3.9 Экстраполяция температурных данных

В литературе представлены данные избыточных свойств жидких фаз для бинарных систем при температурах, близких к температуре окружающей среды. Они обеспечивают экстраполяцию

корреляций G^E с температурой. Ключевым соотношением является уравнение (252), записанное как

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = -\frac{H^E}{RT^2}dT, \text{ при постоянных } P \text{ и } x$$

и аналогично избыточному свойству по уравнению (26):

$$dH^E = C_p^E dT, \text{ при постоянных } P \text{ и } x.$$

Интегрирование первого уравнения от T_0 до T дает

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{H^E}{RT^2} dT. \quad (351)$$

Интегрирование второго уравнения от T_1 до T дает

$$H^E = H_1^E + \int_{T_1}^T C_p^E dT. \quad (352)$$

К тому же,

$$dC_p^E = \left(\frac{\partial C_p^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT.$$

Интегрируя от T_2 до T :

$$C_p^E = C_{P_2}^E + \int_{T_2}^T \left(\frac{\partial C_p^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT.$$

Объединяя это уравнение с уравнениями (351) и (352) получаем

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{RT^2}\right)_{T_1} \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \frac{T_1}{T} - \frac{C_{P_2}^E}{R} \left[\ln \frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \frac{T_1}{T} \right] - I, \quad (353)$$

где

$$I \equiv \int_{T_0}^T \frac{1}{RT^2} \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial C_p^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT dT dT$$

Это общее уравнение использует параметры избыточной энергии Гиббса при температуре T_0 , параметры избыточной энтальпии (теплоты смешения) при T_1 и параметры избыточной теплоемкости при T_2 . Интеграл I зависит от температурной зависимости C_p^E . Параметры

избыточной теплоемкости являются необычными, и зависимость T редко известна. Предположение, что C_p^E не зависит от T , делает интеграл равным нулю, а чем T_0 и T_1 ближе к T , тем меньше влияние этого предположения. Когда информация о C_p^E отсутствует, а параметры избыточной энтальпии доступны только для одной температуры, C_p^E следует принимать равным нулю. В этом случае только первые два члена в правой части уравнения (353) остаются, и оно быстрее становится неточным по мере увеличения T .

Для применения уравнения (353) к бинарным системам при *бесконечном уменьшении* одного из компонентов, оно делится на произведение x_1x_2 .

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \left(\frac{G^E}{x_1x_2RT} \right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT^2} \right)_{T_1} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{T_1}{T} - \frac{C_{p_2}^E}{x_1x_2R} \left[\ln \frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{T_1}{T} \right]$$

Здесь предположение состоит в том, что C_p^E не зависит от T , делая $I = 0$. Как показал Смит, Ван Несс и Абботт [7, 437].

$$\left(\frac{G^E}{x_1x_2RT} \right)_{x_i=0} = \ln \gamma_i^\infty.$$

Поэтому предыдущее уравнение можно записать в виде

$$\ln \gamma_i^\infty = \left(\ln \gamma_i^\infty \right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT^2} \right)_{T_1, x_i=0} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{T_1}{T} - \left(\frac{C_{p_2}^E}{x_1x_2R} \right)_{x_i=0} \left[\ln \frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \frac{T_1}{T} \right] \quad (354)$$

7.3.10 Пример 5: Парожидкостное равновесие при нескольких температурах

Для системы метанол(1)/ацетон(2) при базовой температуре $T_0 = 323,15$ К (50 °С) доступны данные парожидкостного равновесия [53] и избыточной энтальпии [54]. Данные парожидкостного

равновесия хорошо коррелируются уравнениями Маргулиса. Как отмечалось в связи с уравнением (272) параметры A_{12} и A_{21} относятся непосредственно к коэффициентам активности при бесконечно малых значениях концентраций. Таким образом, мы имеем параметры парожидкостного равновесия при 323,15 К:

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty = 0,6281 \quad \text{и} \quad A_{21} = \ln \gamma_2^\infty = 0,6557 .$$

Эти значения позволяют вычислять равновесные давления через уравнения (272) и (310) для сравнения с набором данных измеренного давления. Значения P_i^{sat} , требуемые в уравнении (310) — измеренные значения, указанные в наборе данных. Среднеквадратичное значение (root-mean-square — rms) разности давлений приведено в таблице 8 как 0,08 кПа, что подтверждает пригодность уравнения Маргулиса для этой системы. Молярные доли в паровой фазе не сообщались; поэтому среднеквадратичное значение δy_1 не может быть задано.

Таблица 8 — Результаты парожидкостного равновесия для системы метанол(1) / ацетон(2)

T, K	$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty$	$A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$	RMS $\delta P/\text{кПа}$	RMS % δP	RMS δy_1
323,15	0,6281	0,6557	0,08	0,12	
372,8	0,4465 (0,4607)	0,5177 (0,5271)	0,85 (0,83)	0,22	0,004 (0,006)
397,7	0,3725 (0,3764)	0,4615 (0,4640)	2,46 (1,39)	0,32	0,014 (0,013)

Экспериментальные данные парожидкостного равновесия при 372,8 и 397,7 К приведены в работе Уилсака [55]. Значения $\ln \gamma_i^\infty$ и, следовательно, параметров Маргулиса для этих более высоких температур находятся из уравнения (354) с $C_p^E = 0$. Необходимые значения избыточной энтальпии при T_0 равны

$$\left(\frac{H^E}{x_1 x_2 R T^2} \right)_{T_1, x_1=0} = 1,3636 \quad \text{и} \quad \left(\frac{H^E}{x_1 x_2 R T^2} \right)_{T_1, x_2=0} = 1,0362 .$$

Результаты расчетов с уравнениями Маргулиса отображаются в качестве первичных записей при каждой температуре в таблице 7. Значения в круглых скобках относятся к методу гамма-фи, как указано в цитированных статьях.

Результаты для более высоких температур указывают на качество прогнозов, основанное только на данных о давлении пара для чистых компонентов и на данных о смеси при 323,15 К. Можно ожидать, что экстраполяции, основанные на тех же данных для более высоких температур, станут менее точными.

Только уравнения Вильсона, NRTL и UNIQUAC подходят для обработки многокомпонентных систем. Для таких систем параметры определяются для пар компонентов точно так же, как для бинарной системы.

7.4 РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ И ПАР/ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ

Уравнение (297) является основой для равновесия жидкость/жидкость (LLE — liquid/liquid equilibria) и равновесия пар/жидкость/жидкость (VLLE — vapor/liquid/liquid equilibria). Таким образом, для LLE с верхними индексами α и β , обозначающими две фазы, уравнение (297) записывается как

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta, \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (355)$$

Исключение фугитивности в пользу коэффициентов активности дает

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta, \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (356)$$

В большинстве случаев применения LLE, влияние давления на γ_i можно игнорировать, и тогда уравнение (356) представляет собой набор из N уравнений, связывающих равновесные составы друг с другом и с температурой. Для заданной температуры решение этих уравнений требует единственного выражения для зависимости состава G^E , подходящего для обеих жидких фаз. Не все выражения подходят для G^E , так как некоторые из них не могут представлять разделение фаз жидкость/жидкость. Уравнение UNIQUAC подходит, и поэтому прогнозирование возможно с помощью моделей UNIFAC. Специальная таблица параметров для расчетов LLE дана Магнесаном [55].

Комплексная обработка LLE дается Соренсеном [57, 58, 59]. Данные для LLE собраны в наборе из трех частей, составленном Соренсеном и Арлом [60].

Для равновесия пар/жидкость/жидкость уравнение (297) становится

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^v, \quad i=1, 2, \dots, N, \quad (357)$$

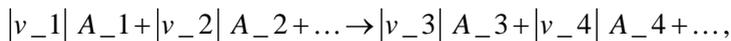
где α и β обозначают две жидкие фазы. С применяемыми коэффициентами активности к жидким фазам и коэффициентами фугитивности к паровой фазе, $2N$ уравнениями равновесия для докритического VLLE являются

$$\left. \begin{aligned} x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha &= y_i \hat{\phi}_i P \\ x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha &= y_i \hat{\phi}_i P \end{aligned} \right\}. \quad (358)$$

Что касается LLE, требуется выражение для G^E , способное представлять разделение фаз жидкость/жидкость; так как для VLE также требуется уравнение состояния паровой фазы для вычисления $\hat{\phi}_i$.

7.5 СТЕХИОМЕТРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для фазы, в которой происходит химическая реакция в соответствии с уравнением



$|v_i|$ являются стехиометрическими коэффициентами и A_i — химические формулы. Собственно v_i называются стехиометрическими числами, и их знак имеет положительное значение для продукта и отрицательно для реагента. В более общем плане для системы, содержащей N химических компонентов, некоторые или все из которых могут участвовать в r химических реакциях, которые представлены уравнениями

$$0 = \sum_i v_{ij} A_i, \quad j = \text{I, II, } \dots, r. \quad (359)$$

Если компоненты не участвуют в реакции j , тогда $v_{ij} = 0$.

Стехиометрические числа обеспечивают отношения между изменениями числа молей химических веществ, которые происходят в результате химической реакции. Таким образом, для реакции j

$$\frac{\Delta n_{1,j}}{v_{1,j}} = \frac{\Delta n_{2,j}}{v_{2,j}} = \dots = \frac{\Delta n_{N,j}}{v_{N,j}} \quad (360)$$

Все эти члены равны, и их можно приравнять к изменению одной величины ε_j , называемой реакционной координатой для реакции j , тем самым давая

$$\Delta n_{i,j} = v_{i,j} \Delta \varepsilon_j, \quad (361)$$

$$i=1, 2, \dots, N; \quad j=I, II, \dots, r$$

Поскольку полное изменение числа молей Δn_i является просто суммой изменений $\Delta n_{i,j}$, полученных в результате различных реакций,

$$\Delta n_i = \sum_j \Delta n_{i,j} = \sum_j v_{i,j} \Delta \varepsilon_j, \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (362)$$

Если начальное число молей компонентов i равно n_{i_0} , и если принято, что $\varepsilon_j = 0$ для каждой реакции в этом начальном состоянии, то

$$n_i = n_{i_0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j, \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (363)$$

Уравнение (363) является основным выражением материального баланса для замкнутой системы, в которой происходят r химических реакций. Для реакционных систем оно показывает, что не более r связанных мольными числами величин ε_j способны к независимым изменениям. Это не равновесное отношение, а просто схема учета, действительная для отслеживания хода реакций на произвольные уровни конверсии. Координата реакции измеряется в молях. Изменение ε_j на 1 моль означает *реакционный моль*, подразумевая, что реакция j протекала до момента, когда изменение молярного числа каждого реагента и продукта равно его стехиометрическому числу.

7.6 РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Общий критерий равновесия химической реакции определяется уравнением (298). Для системы, в которой происходит только одна реакция, уравнение (363) становится

$$n_i = n_{i_0} + v_i \varepsilon, \quad \text{где} \quad dn_i = v_i d\varepsilon.$$

Заменяя dn_i в уравнении (298)

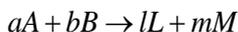
$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (364)$$

Обобщение этого результата для многочисленных реакций приводит к

$$\sum_i v_{i,j} \mu_i = 0, \quad j = I, II, \dots, r. \quad (365)$$

7.6.1 Стандартные изменения свойств реакции

Для реакции



стандартное изменение свойств определяется как изменение свойства, возникающее, когда a моля вещества A и b моля вещества B в их *стандартных состояниях при температуре T* реагирует с образованием l моля вещества L и m моля вещества M в их *стандартных состояниях также при температуре T* . А *стандартное состояние* компонента i является его реальным или гипотетическим состоянием как чистого компонента *при температуре T* и при стандартном давлении давления P° . Стандартное изменение свойства реакции j задается символом ΔM_j° , и его общим математическим определением является

$$\Delta M_j^\circ \equiv \sum_i v_{i,j} M_i^\circ. \quad (366)$$

Для компонентов, присутствующих в качестве газов в реальной реакционной системе, стандартным состоянием является чистый *идеальный газ* при давлении P° . Для жидкостей и твердых веществ обычно это состояние чистой реальной жидкости или твердого тела при P° . Стандартным давлением P° будет 100 кПа. Обратите внимание, что стандартные состояния могут представлять разные физические состояния для разных компонентов; любой или все компоненты могут представлять газы, жидкости или твердые вещества.

Наиболее часто используют изменения стандартных свойств реакции

$$\Delta G_j^\circ \equiv \sum_i v_{i,j} G_i^\circ = \sum_i v_{i,j} \mu_i^\circ; \quad (367)$$

$$\Delta H_j^\circ \equiv \sum_i v_{i,j} H_i^\circ ; \quad (368)$$

$$\Delta C_{P_j}^\circ \equiv \sum_i v_{i,j} C_{P_j}^\circ . \quad (369)$$

При расчете равновесных составов используется стандартное изменение энергии Гиббса реакции ΔG_j° . Стандартная теплота реакции ΔH_j° используется для расчета тепловых эффектов химической реакции, а стандартное изменение теплоемкости реакции используется для экстраполяции ΔH_j° и ΔG_j° с T . Численные значения для ΔH_j° и ΔG_j° вычисляются по табличным данным, а $\Delta C_{P_j}^\circ$ определяется из эмпирических выражений для температурных зависимостей $C_{P_j}^\circ$ (см., например, уравнение (52)).

7.6.2 Константы равновесия

Для практического применения уравнение (365), необходимо преформировать. Первым шагом является исключение μ_i в пользу фугитивности. Уравнение (201) для компонента i в его стандартном состоянии вычитается из уравнения (204) для компонента i в равновесной смеси

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i , \quad (370)$$

где по определению $\hat{a}_i \equiv \hat{f}_i / f_i^\circ$, называемое *активностью*. Подстановка этого уравнения в уравнение (366) дает, после перегруппировки,

$$\sum_i \left[v_{i,j} (G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i) \right] = 0 ;$$

или
$$\sum_i v_{i,j} G_i^\circ + RT \sum_i \ln \hat{a}_i^{v_{i,j}} = 0 ;$$

или
$$\ln \prod_i \hat{a}_i^{v_{i,j}} = \frac{-\sum_i v_{i,j} G_i^\circ}{RT} .$$

Правая часть этого уравнения является функцией температуры только для заданных реакций и заданных стандартных состояний. Для удобства предлагается установить его равным $\ln K_j$, откуда

$$\prod_i \hat{a}_i^{v_{i,j}} = K_j, \quad (371)$$

где, по определению,
$$K_j \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G_j^o}{RT}\right). \quad (372)$$

Величина K_j является константой равновесия химической реакции для реакции j , а ΔG_j^o — соответствующим изменением стандартной энергии Гиббса реакции (367). Называясь «константой», K_j является функцией от T , но только от T .

Активности в уравнении (371) обеспечивают связь между представляющими интерес *равновесными* состояниями и *стандартными* состояниями составляющих компонентов, для которых данные считаются доступными. Стандартные состояния всегда находятся при равновесной температуре. Хотя стандартное состояние не обязательно должно быть одинаковым для всех компонентов, для конкретных компонентов это должно быть состояние, представленное G_i^o и f_i^o , на котором основана активность \hat{a}_i .

Применение уравнения (371) требует явного введения переменных состава. Для реакций в газовой фазе это достигается через коэффициент фугитивности

$$\hat{a}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{f_i^o}.$$

Однако стандартное состояние газов представляет собой состояние идеального газа при стандартном давлении, для которого $f_i^o = P^o$. Следовательно,

$$\hat{a}_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{P_i^o}$$

и уравнение (371) становится

$$\prod_i (y_i \hat{\phi}_i)^{v_{i,j}} \left(\frac{P}{P^o}\right)^{v_j} = K_j, \quad (373)$$

где $v_j \equiv \sum_i v_{i,j}$ и P^o — стандартное давление 100 кПа, выраженное в тех же единицах, которые используются для P . Величина y_i может быть исключена в пользу равновесных значений реакционных координат ε_j (см. пример 6). Тогда, при заданной температуре уравнение (373) связывает ε_j с P . В принципе, задание давления позволяет решить для ε_j . Однако проблема может быть осложнена зависимостью $\hat{\varphi}_i$ от состава, то есть от ε_j . Если равновесную смесь считать идеальным раствором, тогда (220) каждый $\hat{\varphi}_i$ становится φ_i , коэффициент фугитивности чистых компонентов i при T и P смеси. Эта величина не зависит от состава и может быть определена из экспериментальных данных, из обобщенной корреляции или из уравнения состояния.

Важный частный случай уравнения (373) для реакций в газовой фазе, когда фаза считается идеальным газом. В этом случае $\hat{\varphi}_i = 1$ и

$$\prod_i (y_i)^{v_{i,j}} \left(\frac{P}{P^o} \right)^{v_j} = K_j. \quad (374)$$

В общем случае оценка $\hat{\varphi}_i$ требует итерационного процесса. Начальный шаг — установить каждый $\hat{\varphi}_i$ равным единице и решить задачу по формуле (374). Это дает набор значений y_i , позволяющих оценить $\hat{\varphi}_i$, например, уравнением (245) или (248). Уравнение (373) можно затем решить для нового набора значений y_i . Процесс продолжают до достижения сходимости.

Для реакций в жидкой фазе уравнение (371) модифицируется путем введения коэффициента активности $\gamma_i = \hat{f}_i / x_i f_i$, где x_i — мольная доля в жидкой фазе. Активность становится

$$\hat{a}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right),$$

f_i и f_i^o представляют собой фугитивность чистой жидкости i при температуре T , но при давлениях P и P^o соответственно. За исключением критической области давление мало влияет на свойства жид-

костей, а отношение f_i / f_i^o часто принимается за единицу. Когда это неприемлемо, это отношение оценивается по уравнению

$$\ln \frac{f_i}{f_i^o} = \frac{1}{RT} \int_{P^o}^P V_i dP \cong \frac{V_i(P - P^o)}{RT}.$$

Когда отношение f_i / f_i^o принимается за единицу, $\hat{a}_i = \gamma_i x_i$, а уравнение (371) становится

$$\prod_i (y_i x_i)^{v_{i,j}} = K_j. \quad (375)$$

Здесь трудность состоит в определении γ_i , зависящего от x_i . Эта задача не решается для общего случая. Существует два направления: первое — экспериментальное; второе — предположение об идеальности растворения. В последнем случае $\gamma_i = 1$ и уравнение (375) сводится к

$$\prod_i (x_i)^{v_{i,j}} = K_j \quad (376)$$

«закону массового действия». Существенная особенность уравнений (374) и (376), состоит в том, что простейшие выражения для реакционного равновесия в газовой и жидкой фазах, зависящие от температуры, давления и состава, различны и самостоятельны.

Влияние температуры на константу равновесия следует из уравнения (41), записанного для чистых компонентов j в его стандартном состоянии (где давление P^o фиксировано):

$$\frac{d(G_j^o / RT)}{dT} = \frac{-H_j^o}{RT^2}.$$

С уравнениями (367) и (368) это уравнение легко расширяется, чтобы соотнести стандартные изменения свойств реакции:

$$\frac{d(\Delta G_j^o / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H_j^o}{RT^2}. \quad (377)$$

С учётом уравнения (372) это также можно записать в виде

$$\frac{d \ln K_j}{dT} = \frac{\Delta H_j^o}{RT^2}. \quad (378)$$

Для эндотермической реакции ΔH_j^o является положительным и K_j возрастает с ростом T ; для экзотермической реакции оно отрицательно и K_j уменьшается с ростом T .

Поскольку давление стандартного состояния постоянно, уравнение (28) может быть расширено для соотнесения стандартных свойств реакции

$$d\Delta H_j^o = \Delta G_{P_j}^o dT \quad \text{и} \quad d\Delta S_j^o = \Delta G_{P_j}^o \frac{dT}{T}.$$

Интегрирование этих уравнений от исходной температуры T_0 (обычно 298,15 К) до температуры T дает

$$\Delta H^o = \Delta H_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT; \quad (379)$$

$$\Delta S^o = \Delta S_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T}, \quad (380)$$

где для простоты индекс j был опущен. Определение G приводит непосредственно к $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$. Объединяя это уравнение с уравнениями (372), (379) и (380)

$$\ln K = \frac{-\Delta G^o}{RT} = \frac{-\Delta H^o}{RT} - \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT + \frac{\Delta S^o}{R} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T}.$$

Подставляя $\Delta S_0^o = (\Delta G_0^o - \Delta H_0^o) / T_0$, переставляя и определяя $\tau \equiv T / T_0$ получаем окончательно

$$\ln K = \frac{-\Delta G_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) - \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T}. \quad (381)$$

Когда уравнения теплоемкости имеют вид (52), интегралы оцениваются точными уравнениями вида (53) и (54), но с параметрами A , B , C и D , замененными на ΔA , ΔB , ΔC и ΔD , согласно уравнению (366). Таким образом, для стандартного состояния идеального газа

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT = \Delta A T_0 (\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad ; \quad (382)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (383)$$

Уравнения (381) — (383) вместе позволяют записать уравнение для $\ln K$ как функцию от T для любой реакции, для которой доступны соответствующие данные.

В более обширных компиляциях данных значения ΔG^o и ΔH^o для реакций образования приведены в широком диапазоне температур, а не только для контрольной температуры $T_0 = 298,15$ К [61]. В тех случаях, когда отсутствуют данные, доступны различные методы оценки, они рассмотрены Полингом, Праусницем и О'Коннеллом [4].

7.6.3 Пример 6 — Равновесие одной реакции

Реакцию гидрирования бензола с получением циклогексана



проводят над катализатором для подавления побочных реакций. Рабочие условия охватывают диапазон давлений от 10 до 35 бар и температур от 450 до 670 К. Скорость реакции возрастает с увеличением T , но поскольку реакция экзотермична, равновесное уменьшается с увеличением T . Комплексное исследование влияния рабочих параметров на химическое равновесие этой реакции были опубликованы Дж. Карреро-Мантилой и М. Льяно-Рестрепо [62]. Представлены здесь расчеты для одного набора рабочих условий, а именно: $T = 600$ К, $P = 15$ бар и молярное отношение питания $H_2/C_6H_6 = 3$, стехиометрическое значение. Для этих условий мы определяем частичную конверсию бензола в циклогексан. Карреро-Мантила и Льяно-Рестрепо выражают $\ln K$ как функцию от T уравнением, которое при 600 К дает значение $K = 0,02874$.

Поток питания, содержащий 3 моль H_2 на 1 моль C_6H_6 , является основой расчёта и для этой единственной реакции уравнение (363) становится $n_i = n_{i_0} + \nu_i \varepsilon$, давая

$$\begin{aligned} n_B &= 1 - \varepsilon && \text{бензол} \\ n_H &= 3 - 3\varepsilon && \text{водород} \\ n_C &= \varepsilon && \text{циклогексан} \\ \hline \sum_i n_i &= 4 - 3\varepsilon \end{aligned}$$

Таким образом, каждая мольная доля определяется выражением $y_i = n_i / (4 - 3\varepsilon)$.

Предположим сначала, что равновесная смесь является идеальным газом, и применим уравнение (374), написанной для одной реакции, с индексом j опущенным и $\nu = -3$:

$$\prod_i y_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^o} \right)^{\nu} = \frac{\frac{\varepsilon}{4 - 3\varepsilon}}{\left(\frac{1 - \varepsilon}{4 - 3\varepsilon} \right) \left(\frac{3 - 3\varepsilon}{4 - 3\varepsilon} \right)^3} \left(\frac{15}{1} \right)^{-3} = K = 0,02874,$$

откуда $\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \left(\frac{4 - 3\varepsilon}{3 - 3\varepsilon} \right)^3 (15)^{-3} = 0,02874$ и $\varepsilon = 0,815$.

Таким образом, предположение об идеальных газах приводит к расчетной конверсии 81,5%.

Альтернативное предположение состоит в том, что равновесная смесь является идеальным раствором. Это требует применения уравнения (373). Однако в случае идеального раствора уравнение (220) указывает, что $\hat{\varphi}_i^{id} = \varphi_i$, и в этом случае уравнение (373) для одной реакции становится

$$\prod_i (y_i \varphi_i)^{\nu_i} \left(\frac{P}{P^o} \right)^{\nu} = K.$$

В целях иллюстрации мы оцениваем коэффициенты фугитивности чистых компонентов по формуле (208), написанной здесь как

$$\varphi_i = \exp\left(B_i^0 + \omega B_i^1\right) \frac{P_{\pi}}{T_{\pi}}.$$

В следующей таблице приведены значения для различных величин в этом уравнении. Заметим, что T_c и P_c для водорода являются *эффективными* значениями, рассчитанными по формулам (126) и (127) и используется с $\omega = 0$.

	T_c	T_r	P_c	P_r	ω	B^0	B^1	φ
C_6H_6	562,2	1,067	48,98	0,306	0,21	-0,2972	0,008	0,919
H_2	42,8	14,009	19,78	0,758	0,00	0,0768	0,139	1,004
C_6H_{12}	553,6	1,084	40,73	0,368	0,21	-0,2880	0,016	0,908

Теперь уравнение равновесия становится:

$$\prod_i (y_i \varphi_i)^{v_i} \left(\frac{P}{P^o} \right)^{\nu} = \frac{\frac{\varepsilon}{4-3\varepsilon} 0,919}{\left(\frac{1-\varepsilon}{4-3\varepsilon} 0,908 \right) \left(\frac{3-3\varepsilon}{4-3\varepsilon} 1,004 \right)^3} \left(\frac{15}{1} \right)^{-3} = K = 0,02874$$

Решение даёт $\varepsilon = 0,816$.

Этот результат практически не отличается от результатов, основанных на предположении идеального газа. Коэффициенты фугитивности в уравнении равновесия явно отменяют друг друга. Это не редкость в расчетах равновесия реакций, так как всегда есть продукты и реакции, что делает предположение о идеальном газе гораздо более полезным, чем можно было бы ожидать.

Карреро-Мантила и Льяно-Рестрепо представляют результаты для широкого спектра условий, как для предположения идеального газа, так и для расчетов, в которых значения $\hat{\varphi}_i$ определяются из уравнения состояния Соава — Редлиха — Квонга. Ни в одном случае эти рассчитанные конверсии существенно не расходятся.

7.6.4 Комплексное равновесие химических реакций

Когда состав равновесной смеси определяется некоторыми подобными реакциями, расчеты, основанные на константах равновесия, становятся сложными и утомительными. Более прямая

процедура (и одна из подходящих для общего компьютерного решения) основана на минимизации полной энергии Гиббса G^t в соответствии с уравнением (295). Применение здесь ограничено реакциями в газовой фазе, задачей которых является найти равновесный состав для заданных T и P и для данного исходного сырья.

1. Сформулируем ограничивающие уравнение материального баланса, основанного на сохранении общего числа атомов каждого элемента в системе, состоящей из w элементов. Пусть индекс k идентифицирует конкретный атом, определим A_k как общее число атомных масс k -го элемента в сырье. Далее, пусть a_{ik} — число атомов k -го элемента, присутствующих в каждой молекуле химических компонентов i . Материальный баланс для элемента k тогда

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad k = 1, 2, \dots, w \quad (384)$$

или $\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, w$.

2. Умножим каждый элементный баланс на λ_k , множитель Лагранжа:

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad k = 1, 2, \dots, w.$$

Суммируя по k , эти уравнения дают

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0.$$

3. Сформируем функцию F , добавив эту сумму в G^t :

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right).$$

Функция F идентична с G^t , так как член суммирования равен нулю. Однако частные производные F и G^t относительно n_i различны, так как функция F включает ограничения материальных балансов.

4. Минимальное значение F и G^t найдено, когда частные производные F по n_i равны нулю:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0.$$

Первым членом справа является определение химического потенциала; следовательно,

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad i=1, 2, \dots, N. \quad (385)$$

Однако химический потенциал определяется формулой (370); для реакций в газовой фазе и стандартных состояниях, как у чистых идеальных газов при P° , это уравнение становится

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{P^\circ}.$$

Если G_i° произвольно задано равным нулю для всех *элементов* при их стандартных состояниях, тогда для соединений $G_i^\circ = \Delta G_{f_i}^\circ$, стандартному изменению энергии Гиббса образования компонента i . Кроме того, фугитивность исключается — в пользу коэффициента фугитивности по формуле (206), $\hat{f} = y_i \hat{\phi}_i P$. При этих подстановках уравнение для μ_i становится

$$\mu_i = G_{f_i}^\circ + RT \ln \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{P^\circ}.$$

Объединяя с уравнением (385)

$$\Delta G_{f_i}^\circ + RT \ln \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{P^\circ} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad i=1, 2, \dots, N \quad (386)$$

Если компонент i является элементом, $\Delta G_{f_i}^\circ$ равен нулю. Имеются N уравнений равновесия (386), по одному для каждого химического компонента, и существуют w уравнений материального баланса (384), по одному для каждого элемента — всего $N+w$ уравнений. Неизвестными в этих уравнениях являются n_i (заметим, что $y_i = n_i / \sum_i n_i$), которых N , и λ_k , которых w . Общее число неизвестных $N+w$. Таким образом, число уравнений достаточно для определения всех неизвестных.

Уравнение (386) выведено из предположения, что множество $\{\hat{\phi}_i\}$ известно. Если фаза является идеальным газом, то каждый $\hat{\phi}_i$

равен единице. Если фаза является идеальным раствором, то каждый $\hat{\varphi}_i$ становится φ_i и, по крайней мере, может быть оценен. Для реальных газов каждый $\hat{\varphi}_i$ является функцией множества $\{y_i\}$, вычисляемой величины. Таким образом, задаётся итерационная процедура, начинающаяся с каждого множества $\hat{\varphi}_i$ равного единице. Тогда решение уравнений дает предварительное множество $\{y_i\}$. При низких давлениях или высоких температурах этот результат обычно является достаточным. Там, где это неудовлетворительно, уравнение состояния с предварительным множеством $\{y_i\}$ дает новый и более правильный набор $\{\hat{\varphi}_i\}$ для использования в уравнении (386). Затем определяется новое множество $\{y_i\}$. Процесс повторяется до сходимости. Все расчеты хорошо подходят для компьютерных вычислений.

В этой процедуре вопрос о том, какие химические реакции задействованы, никогда не входит прямо в какое-либо из уравнений. Однако выбор набора компонентов полностью эквивалентен выбору набора независимых реакций среди компонентов. В любом случае всегда необходимо принять набор компонентов или эквивалентный набор независимых реакций, и разные предположения дают разные результаты.

Подробный пример расчета комплексного равновесия в газовой фазе приведен Смитом, Ван Нессом и Эбботом [7]. Общее применение метода к многокомпонентным многофазным системам рассмотрены Иглесиас-Сильвой [63] и Сотьяном, Гаджаром и Гасем [64].

8 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ

Реальные необратимые процессы могут быть подвергнуты термодинамическому анализу. Цель состоит в том, чтобы рассчитать эффективность использования или производства энергии и показать, как затрачиваемая энергия распределяется между этапами процесса. Рассматриваемые вопросы ограничены стационарными установившимися процессами, из-за их преобладания в химической технологии.

8.1 РАСЧЕТ ИДЕАЛЬНОЙ РАБОТЫ

В любом стационарном установившемся процессе, *требующем* работы, минимальное количество должно быть израсходовано для достижения определенного изменения состояния в текущей среде. В процессе, *производящем* работу, максимальное количество достигается для конкретного изменения состояния в текущей среде. В любом случае предельное значение получается, когда конкретное изменение состояния выполняется *полностью обратимо*. Последствия этого требования заключаются в том, что

1. Процесс внутренне обратим в пределах контрольного объема.
2. Теплопередача, внешняя по отношению к контрольному объему, является обратимой.

Второй пункт означает, что теплообмен между системой и окружающей средой должен происходить при температуре окружающей среды. Как предполагается, окружающая среда образует тепловой резервуар при постоянной и однородной температуре T_σ . Для этого могут потребоваться двигатели Карно или тепловые насосы, встроенные в систему, которые обеспечивают обратимую передачу тепла от текущего флюида к окружающей среде. Поскольку двигатели Карно и тепловые насосы являются циклическими, они не подвергаются чистому изменению состояния.

Эти условия неявны в энтропийном балансе уравнения (158), когда $\dot{S}_G = 0$. Если кроме этого существует только одна температура окружающей среды T_σ , это уравнение становится

$$\Delta(Sm)_{fs} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} = 0 \quad (387)$$

Энергетический баланс для стационарного установившегося процесса, заданного уравнением (152) является

$$\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2} u^2 + z g \right) \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}_s.$$

Объединяя это уравнение с уравнением (387) для исключения \dot{Q} получаем

$$\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2} u^2 + z g \right) \dot{m} \right]_{fs} = T_\sigma \Delta (S \dot{m})_{fs} + \dot{W}_s(\text{rev}),$$

где $\dot{W}_s(\text{rev})$ указывает, что механическая работа является полностью обратимым процессом. Эта работа называется *идеальной работой* \dot{W}_{ideal} таким образом

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta \left[\left(H + \frac{1}{2} u^2 + z g \right) \dot{m} \right]_{fs} - T_\sigma \Delta (S \dot{m})_{fs}. \quad (388)$$

В большинстве случаев применения к химическим процессам, члены уравнения, выражающие кинетические и потенциальные энергии, пренебрежительно малы, по сравнению с другими; в этом случае уравнение (388) записывается как

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta (H \dot{m})_{fs} - T_\sigma \Delta (S \dot{m})_{fs}. \quad (389)$$

Для частного случая одного потока, протекающего через систему, уравнение (389) становится

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \dot{m} (\Delta H - T_\sigma \Delta S). \quad (390)$$

Деление на \dot{m} делает это уравнение приведённым к единице массы:

$$W_{\text{ideal}} = \Delta H - T_\sigma \Delta S. \quad (391)$$

Полностью обратимый процесс является гипотетическим, разработан исключительно для нахождения идеальной работы, связанной с данным изменением состояния. Его единственная связь с реальным процессом заключается в том, что он приводит к такому же измене-

нию состояния, что и фактический процесс, позволяя сравнивать фактическую работу процесса с работой гипотетического обратимого процесса.

Уравнения (388) — (391) дают работу полностью обратимого процесса, связанного с заданными изменениями свойств в текущих потоках. Когда одни и те же изменения свойств происходят в реальном процессе, фактическая работа \dot{W}_s (или W_s) задается энергетическим балансом, и можно сравнить фактическую работу с идеальной работой. Когда \dot{W}_{ideal} (или W_{ideal}) положительна, это *требуемая минимальная работа* для получения заданного изменения свойств текущих потоков, и она меньше чем \dot{W}_s . В этом случае термодинамическая эффективность η_i определяется как отношение идеальной работы к реальной работе:

$$\eta_i (\text{work required}) = \frac{\dot{W}_{ideal}}{\dot{W}_s}. \quad (392)$$

Когда \dot{W}_s (или W_s) отрицательная, $|\dot{W}_{ideal}|$ — *получаемая максимальная работа* от данного изменения свойств текущих потоков, и она больше, чем $|\dot{W}_s|$. В этом случае термодинамическая эффективность определяется как отношение фактической работы к идеальной работе:

$$\eta_i (\text{work produced}) = \frac{\dot{W}_s}{\dot{W}_{ideal}} \quad (393)$$

8.2 ПОТЕРЯННАЯ РАБОТА

Работа, которая теряется в результате необратимости в процессе, называется *потерянной работой* \dot{W}_{lost} , и она определяется как разница между фактической работой процесса и идеальной работой для процесса. Таким образом, по определению,

$$W_{lost} \equiv W_s - W_{ideal}. \quad (394)$$

В форме расхода

$$\dot{W}_{lost} \equiv \dot{W}_s - \dot{W}_{ideal}. \quad (395)$$

Фактическую рабочую скорость берем из уравнения (152):

$$\dot{W}_s = \Delta \left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} - \dot{Q}.$$

Вычитая расход идеальной работы, заданный уравнением (388)

$$\dot{W}_{\text{lost}} = T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{fs} - \dot{Q}. \quad (396)$$

Для частного случая одного потока, протекающего через контрольный объем,

$$\dot{W}_{\text{lost}} = \dot{m} T_\sigma \Delta S - \dot{Q}. \quad (397)$$

Деление этого уравнения на \dot{m} даёт

$$W_{\text{lost}} = T_\sigma \Delta S - Q, \quad (398)$$

где основой является теперь единичное количество флюида, протекающего через контрольный объем.

Общая скорость генерации энтропии (как в системе, так и в окружающей среде), как результат процесса

$$\dot{S}_G = \Delta(S\dot{m})_{fs} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma}. \quad (399)$$

Деление на \dot{m} дает уравнение, основанное на единичном количестве флюида, текущего через контрольный объем:

$$S_G = \Delta S - \frac{Q}{T_\sigma} \quad (400)$$

Уравнения (399) и (400) являются частными случаями уравнений (158) и (159).

Умножение уравнения (399) на T_σ дает

$$T_\sigma \dot{S}_G = T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{fs} - \dot{Q}.$$

Поскольку правые части этого уравнения и уравнения (396) идентичны, из этого следует, что

$$\dot{W}_{\text{lost}} = T_\sigma \dot{S}_G \quad (400a)$$

Для потока на основе единичного количества флюида

$$W_{\text{lost}} = T_{\sigma} S_G. \quad (401)$$

В соответствии со вторым законом термодинамики

$$\dot{S}_G \geq 0 \quad \text{и} \quad S_G \geq 0,$$

следовательно

$$\dot{W}_{\text{lost}} \geq 0 \quad \text{и} \quad W_{\text{lost}} \geq 0$$

Когда процесс полностью обратим, выполняется равенство, а потерянная работа равна нулю. Для необратимых процессов выполняется неравенство, а потерянная работа, то есть энергия, которая становится недоступной для работы, является положительной. Техническая значимость этого результата ясна: чем больше необратимость процесса, тем больше скорость генерации энтропии и тем больше энергии, которая становится недоступной для работы. Таким образом, каждая необратимость имеет свою цену.

8.3 АНАЛИЗ СТАЦИОНАРНЫХ УСТОЙЧИВЫХ ПРОЦЕССОВ

Многие процессы состоят из нескольких этапов, и затем для каждого этапа отдельно выполняются вычисления потерь. Записывают уравнения (401) для каждого этапа процесса и суммируя получают

$$\sum \dot{W}_{\text{lost}} = T_{\sigma} \sum \dot{S}_G.$$

Разделив уравнение (401) на этот результат

$$\frac{\dot{W}_{\text{lost}}}{\sum \dot{W}_{\text{lost}}} = \frac{\dot{S}_G}{\sum \dot{S}_G}.$$

Таким образом, анализ потерянной работы совпадает с анализом скорости генерации энтропии, который выражается отношением каждого отдельного члена к сумме всех членов.

Альтернативой анализу потерянной работы или генерации энтропии является анализ работы. Это основано на уравнении (395), написанный как

$$\sum \dot{W}_{\text{lost}} = W_s - \dot{W}_{\text{ideal}}. \quad (403)$$

Для требуемого рабочего процесса все эти рабочие величины являются положительными и $\dot{W}_s > \dot{W}_{ideal}$. Предыдущее уравнение затем выражается как

$$\dot{W}_s = \dot{W}_{ideal} + \sum \dot{W}_{lost}. \quad (404)$$

Затем анализ работы дает каждый из отдельных рабочих членов в суммировании справа как часть \dot{W}_s .

Для рабочего процесса \dot{W}_s и \dot{W}_{ideal} являются отрицательными и $|\dot{W}_{ideal}| > |\dot{W}_s|$. Уравнение (403) в этом случае лучше всего записать как

$$|\dot{W}_{ideal}| = |\dot{W}_s| + \sum \dot{W}_{lost}. \quad (405)$$

Анализ работы здесь выражает каждый из отдельных членов работы справа как часть $|\dot{W}_{ideal}|$. Анализ работы не может быть осуществлен в случае, когда процесс настолько неэффективен, что \dot{W}_{ideal} отрицательный, указывая, что процесс должен производить работу; но если \dot{W}_s положительный, указывается на то, что процесс фактически требует работы. Анализ потерь работы или генерации энтропии всегда возможен.

8.3.1 Пример 7: Анализ потерь работы

Рассмотрим анализ работы простой системы Линде для разделения воздуха на газообразный кислород и азот, как показано на рис. 10. В таблице 8 перечислены условия работы для пронумерованных точек диаграммы. Предполагалось потери тепла в колонне 147 Дж/моль и в теплообменнике 70 Дж/моль. примем $T_\sigma = 300$ К.

Таблица 8 — Состояния и значения свойств для процесса Линде

Точка	P , бар	T , К	Состав	Состояние	H , Дж/моль	S , Дж/(моль·К)
1	55,22	300	Воздух	Перегретый	12,046	82,98
2	1,01	295	Чистый O_2	Перегретый	13,460	118,48
3	1,01	295	91,48 % N_2	Перегретый	12,074	114,34
4	55,22	147,2	Воздух	Перегретый	5,850	52,08

Точка	P, бар	T, К	Состав	Состояние	H, Дж/моль	S, Дж/(моль·К)
5	1,01	79,4	91,48 % N ₂	Насыщенный пар	5,773	75,82
6	1,01	90	Чистый O ₂	Насыщенный пар	7,485	83,69
7	1,01	300	Воздух	Перегретый	12,407	117,35

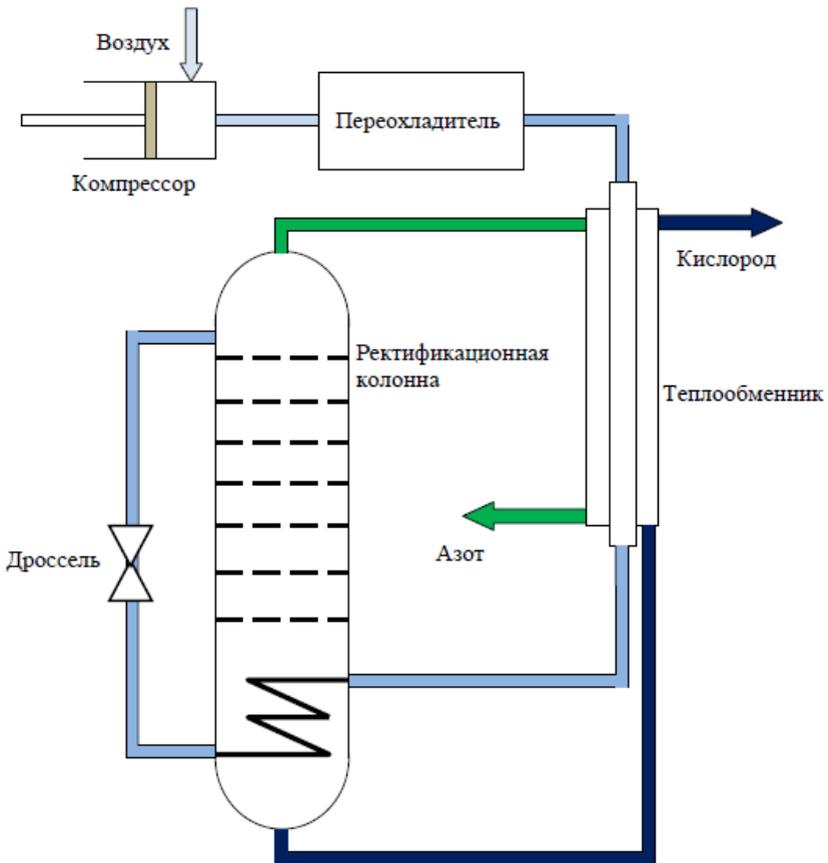


Рис. 10 — Схема простой системы Linde для разделения воздуха

Основой для анализа является 1 моль входящего воздуха, предположительно содержащего 79 % мол. N₂ и 21 % мол. O₂. Из материального баланса по азоту $0,79 = 0,9148 x$, откуда

$$x = 0,8636 \text{ моль концентрированного азота}$$

$$1-x = 0,1364 \text{ моль концентрированного кислорода}$$

Расчет идеальной работы: если пренебречь изменениями кинетической и потенциальной энергий, то можно применить уравнение (389). Из табличных данных,

$$\Delta(H\dot{m})_{fs} = 13,46 \cdot 0,1364 + 12,074 \cdot 0,8636 - 12,407 \cdot 1 = -144 \text{ Дж};$$

$$\Delta(S\dot{m})_{fs} = 118,48 \cdot 0,1364 + 114,34 \cdot 0,8636 - 117,35 \cdot 1 = -2,4453 \text{ Дж/К}.$$

Таким образом, по формуле (389)

$$\dot{W}_{ideal} = -144 - 300 \cdot (-2,4453) = 589,6 \text{ Дж}.$$

Вычисление фактической работы сжатия: для простоты работа сжатия вычисляется уравнением для идеального газа в трехступенчатой поршневой машине с полным промежуточным охлаждением и изэнтропическим сжатием на каждом ступени. Работа рассчитана из предположения, что КПД составляет 80 процентов. В любом количестве учебников по термодинамике можно найти следующее уравнение:

$$\dot{W}_s = \frac{n\gamma RT_1}{0,8(\gamma - 1)} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/n\gamma} - 1 \right],$$

где n — число ступеней, в данном примере равно трём;

γ — отношение теплоемкостей, здесь принято 1,4;

T_1 — начальная абсолютная температура, равная 300 К;

P_2/P_1 — общий коэффициент давлений (сжатия), равный 54,5;

R — универсальная газовая постоянная, равный 8,314 Дж/(моль·К).

Коэффициент эффективности 0,8 уже включен в уравнение. Подставляя оставшиеся значения, получаем

$$\dot{W}_s = \frac{3 \cdot 1,4 \cdot 8,314 \cdot 300}{0,8 \cdot 0,4} \left[(54,5)^{0,4/3 \cdot 1,4} - 1 \right] = 15,171 \text{ Дж}.$$

Потери тепла в окружающую среду при сжатии в результате межступенчатого охлаждения и охлаждения после компримирования до 300 К определяется из первого закона:

$$\dot{Q} = \dot{m}(\Delta H) - \dot{W}_s = (12,046 - 12,407) - 15,171 = -15,532 \text{ Дж.}$$

Расчет потерянной работы: Уравнение (396) может применяться к каждой из основных единиц процесса. Для компрессора/охладителя,

$$\dot{W}_{\text{lost}} = 300 \cdot [82,98 \cdot 1 - 117,35 \cdot 1] - (-15,532) = 5221,0 \text{ Дж.}$$

Для теплообменника

$$\dot{W}_{\text{lost}} = 300 \cdot [118,48 \cdot 0,1364 + 114,34 \cdot 0,8636 + 52,08 \cdot 1 - 175,82 \cdot 0,8636 - 83,69 \cdot 0,1364 - 82,98 \cdot 1] - 70 = 2063,4 \text{ Дж.}$$

И в заключении, для ректификационной колонны

$$\dot{W}_{\text{lost}} = 300 \cdot [75,82 \cdot 0,8636 + 83,69 \cdot 0,1364 + 52,08 \cdot 1] - 147 = 7297,0 \text{ Дж.}$$

Анализ работы: поскольку процесс требует работы, уравнение (404) подходит для анализа работы. Различные члены этого уравнения представлены в следующей таблице в расчёте на 1 моль входящего воздуха.

Таблица 9 — Анализ работы, % \dot{W}_s

\dot{W}_{ideal}		589,9	3,9
\dot{W}_{lost}	Компрессор/холодильник	5 221,0	34,4
\dot{W}_{lost}	Теплообменник	2 063,4	13,6
\dot{W}_{lost}	Ректификационная колонна	7 297,0	48,1
\dot{W}_s		15 171,0	100,0

Термодинамическая эффективность этого процесса, заданная уравнением (392) составляет всего 3,9 процента. Значительная неэффективность зависит от каждой из основных единиц процесса.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Символ	Определение (русское)	Система СИ
A	Свободная энергия Гельмгольца (молярная или массовая)	Дж/моль [Дж/кг]
A	Площадь поперечного сечения потока	м^2
\hat{a}_i	Активность компонентов в растворе	
\bar{a}_i	Парциальный параметр кубического уравнения состояния	
B	Второй вириальный коэффициент, увеличения плотности	$\text{см}^3/\text{моль}$
B'	Второй вириальный коэффициент, увеличения давления	кПа^{-1}
\bar{B}_i	Парциальный молярный второй вириальный коэффициент,	$\text{см}^3/\text{моль}$
\hat{B}	Второй приведённый вириальный коэффициент	
B_{ij}	Второй вириальный коэффициент взаимодействия	$\text{см}^3/\text{моль}$
C	Третий вириальный коэффициент, увеличения плотности	$\text{см}^6/\text{моль}^2$
C'	Третий вириальный коэффициент, увеличения давления	кПа^{-2}
\hat{C}	Приведённый третий вириальный коэффициент	
C_{ijk}	Третий вириальный коэффициент взаимодействия	$\text{см}^6/\text{моль}^2$
C_p	Теплоёмкость при постоянном давлении	Дж/(моль·К)
C_v	Теплоёмкость при постоянном объёме	Дж/(моль·К)
D	Четвёртый вириальный коэффициент, увеличение плотности	$\text{см}^9/\text{моль}^3$
D'	Четвёртый вириальный коэффициент, увеличение давления	кПа^{-3}
f_i	Летучесть чистого компонента	кПа
\hat{f}_i	Летучесть чистого компонента в растворе	кПа
G	Молярная (единицы массы) энергия Гиббса	Дж/моль [Дж/кг]
g	Ускорение свободного падения	$\text{м}/\text{с}^2$

Продолжение таблицы

Символ	Определение (русское)	Система СИ
G		
g		
g	$\equiv \frac{G^E}{RT}$	
H	Молярная (или массовая) энтальпия	Дж/моль [Дж/кг]
K_i	Коэффициент равновесия, y_i/x_i	
K_j	Константа равновесия химической реакции	
k_1	Константа Генри компонента 1 раствора	кПа
M	Молярное или массовое свойство раствора (A, G, H, S, U, V)	
M	Число Маха	
M_i	Молярное или массовое свойство чистого компонента (A, G, H, S, U, V)	
\bar{M}_i	Парциальное свойство компонента i в растворе ($\bar{A}, \bar{G}, \bar{H}, \bar{S}, \bar{U}, \bar{V}$)	
M^R	Отклонение термодинамического свойства ($A^R, G^R, H^R, S^R, U^R, V^R$)	
M^E	Избыточное термодинамическое свойство ($A^E, G^E, H^E, S^E, U^E, V^E$)	
\bar{M}_i^E	Парциальное молярное избыточное термодинамическое свойство	
ΔM	Изменение свойства в смеси ($\Delta A, \Delta G, \Delta H, \Delta S, \Delta U, \Delta V$)	
ΔM_j^o	Стандартное изменение свойства в реакции j ($\Delta G_j^o, \Delta H_j^o, \Delta C_{P_j}^o$)	
m	Масса	кг
\dot{m}	Массовый расход	кг/с
n	Число молей	
\dot{n}	Молярный расход	
n_i	Число молей компонента i	

Продолжение таблицы

Символ	Определение (русское)	Система СИ
P	Абсолютное давление	кПа
P_i^{sat}	Давление насыщенных паров компонента i	кПа
P		
P_i^{sat}		
Q		
q		
\dot{Q}		
R		
S		
Q	Тепло	Дж
q	Объёмный расход	м ³ /с
\dot{Q}	Скорость теплопередачи	Вт
R	Универсальная газовая постоянная	Дж/(моль·К)
S	Молярная или массовая энтропия	Дж/(моль·К) [Дж/(кг·К)]
\dot{S}_G	Скорость образования энтропии	Дж/(К·с)
T	Абсолютная температура	К
T_c	Критическая температура	К
U	Молярная или массовая внутренняя энергия	Дж/моль [Дж/кг]
u	Скорость флюида	м/с
V	Молярный или массовый объём	м ³ /моль [м ³ /кг]
W	Работа	Дж
W_s	Механическая работа процесса	Дж
\dot{W}_s	Мощность механической работы процесса	Дж/с
x_i	Общая молярная доля компонента i	
x_i	Молярная доля компонента i в жидкой фазе	
y_i	Молярная доля компонента i в паровой фазе	
Z	Коэффициент сжимаемости	
z	Подъём выше нивелирной высоты	м

Продолжение таблицы

Символ	Определение (русское)	Система СИ
E	Обозначает избыточное термодинамическое свойство	
id	Обозначает значение для идеального раствора	
ig	Обозначает значение для идеального газа	
l	Обозначает жидкую фазу	
lv	Обозначает фазовый переход, жидкость в пар	
R	Обозначает отклонение термодинамического свойства	
t	Обозначает значение общего свойства	
v	Обозначает паровую фазу	
∞	Обозначает значение при бесконечном разбавлении	
c	Обозначает значение для критического состояния	
cv	Обозначает контрольный объём	
fs	Обозначает текущий поток	
n	Обозначает нормальную точку кипения	
r	Обозначает приведённое значение	
rev	Обозначает обратимый процесс	
α, β	Верхние индексы, обозначающие фазу	
β	Объёмное расширение	
ε_j	Реакционная координата для реакции j	Моль
$\Gamma_i(T)$	Определяется по уравнению 198	Дж/моль
γ	Отношение теплоёмкостей C_P/C_V	
γ_i	Коэффициент активности компонента i в растворе	
κ	Изотермическая сжимаемость	кПа ⁻¹
μ_i	Химический потенциал компонента i	Дж/моль

Окончание таблицы

Символ	Определение (русское)	Система СИ
$\nu_{i,j}$	Стехиометрическое число компонента i в реакции j	
ρ	Молярная плотность	моль/м ³
σ	Нижний индекс, обозначающий тепловую ёмкость	
Φ_i	Определяется по уравнению 306	
ϕ_i	Коэффициент фугитивности чистого компонента i	
$\hat{\phi}_i$	Коэффициент фугитивности компонента i в растворе	
ω	Ацентрический фактор	

ЛІТЕРАТУРА

1. Hendric C. Van Ness, Michael M. Abbot, Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 2008.
2. Bruce A. Finlayson, Lorenz T. Biegler, Mathematics, McGraw-Hill, New York, 2008.
3. Abbott, M. M., and H. C. Van Ness, Schaum's Outline of Theory and Problems of Thermodynamics, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1989.
4. Poling, B. E., J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 2001.
5. Prausnitz, J. M., R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3d ed., Prentice-Hall PTR, Upper Saddle River, N. J., 1999.
6. Sandler, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3d ed., Wiley, New York, 1999.
7. Smith, J. M., H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 2005.
8. Tester, J. W., and M. Modell, Thermodynamics and Its Applications, 3d ed., Prentice-Hall PTR, Upper Saddle River, N.J., 1997.
9. Van Ness, H. C., and M. M. Abbott, Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria, McGraw-Hill, New York, 1982.
10. LongMeng, Yuan-Yuan Duan, Lei Li Correlations for second and third virial coefficients of pure fluids // Fluid Phase Equilibria 226: 109–120 (2004).
11. Pitzer K. S. Thermodynamics, McGraw-Hill, New York (1995).
12. Tsonopoulos C. An empirical correlation of second virial coefficients. AIChE J. 20: 263–272 (1974).
13. Tsonopoulos C. Second virial coefficients of polar haloalkanes. AIChE J. 21: 827–829 (1975).
14. Tsonopoulos C. Second virial coefficients of water pollutants. AIChE J. 24: 1112–1115 (1978).
15. Tsonopoulos C. Second virial cross-coefficients: correlation and prediction of kij. \ Equations of state in engineering and research Adv. in Chemistry Series 182, pp. 143–162 (1979).

16. Hayden G., O'Connell J. A Generalized method for predicting second virial coefficients. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 14: 209–216 (1975).
17. Bishop K., O'Connell J. Aqueous Cross Second virial coefficient with the Hayden-O'Connell correlation // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 630–633 (2005).
18. Orbey H., Vera J. Correlation for the third virial coefficient using T_C , P_C and ω as parameters // *AIChE J.* 29: 107–113 (1983).
19. Benedict M., Webb G. Rubin L. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures I. methane, ethane, propane and n-butane. *J. Chem. Phys.* 8: 334–345 (1940).
20. Benedict M., Webb G. Rubin L. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures II. Mixtures of methane, ethane, propane and n-butane. *J. Chem. Phys.* 10: 747–758 (1942).
21. Lee B., Kesler M. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE J.*, 21: 510–527 (1975).
22. Redlich J., Kwong J. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44: 233–244 (1949).
23. Valderrama J. The state of the cubic equations of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42: 1603–1618 (2003).
24. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation. *Chem. Eng. Sci.* 27: 1197–1203 (1972).
25. Ding-Yu Peng, Donald B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15: 59–64 (1976).
26. Perry's chemical engineers' Handbook 7th edition (1997).
27. Riedel D. Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes und Verdampfungswärme. Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. [*Chem. Ing. Tech.* 26: 679–683 (1954).
28. Watson K. M. Thermodynamics of the Liquid State [*Ind. Eng. Chem.* 35: 398–406 (1943).
29. Redlich O., Kister A. T. Thermodynamics of solutions. Analysis of vapor-liquid equilibria. *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 2*, 48: 49–61 (1952).

30. G. M. Wilson Vapor-Liquid Equilibrim. XI. A new expression for the Exess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 86: 127–130 (1964)
31. Henri Renon, J. M. Prausnitz Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14: 135–144 (1968).
32. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, 21, 116–128. (1975).
33. J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuser, U. Weidlich, B. Kolbe, J. Rarey Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, vol. 1, parts 1–8, DECHEMA, Frankfurt / Main (1974–1990).
34. A. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, “Group-contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures”, *AIChE Journal*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099, 1975.
35. Aa. Fredenslund, J. Gmehling, and P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibrium Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam (1977).
36. T. Magnussen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, “UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria,” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 20, no. 2, pp. 331–339, 1981.
37. Jürgen G. Gmehling, Thomas F. Anderson, John M. Prausnitz, *Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17: 269–273 (1978).
38. Takeru Oishi, John M. Prausnitz, Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17: 333–339 (1978).
39. Torben Jensen, Aage Fredenslund, Peter Rasmussen Pure-component vapor pressures using UNIFAC group contribution, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 20: 239–246 (1981).
40. Bo Sander, Steen Skjold-Jørgensen, Peter Rasmussen, Gas solubility calculations. I. Unifac, *Fluid Phase Equilib.* 11: 105–126 (1983).
41. Dinh Dang, Dimitrios P. Tassios, Prediction of enthalpies of mixing with a UNIFAC model, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25: 22–31 (1986).
42. Roland Wittig, Jürgen Lohmann, and Jürgen Gmehling, *Vapor–Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42: 183–188 (2003).

43. Jürgen Gmehling, Roland Wittig, Jürgen Lohmann, and Ralph Joh, A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41: 1678–1688 (2002).
44. Jeong Won Kang, Jens Abildskov, and Rafiqul Gani, Estimation of Mixture Properties from First- and Second-Order Group Contributions with the UNIFAC Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41: 3260–3273 (2003).
45. Sven Horstmann, Anna Jabłoniec, Jörg Krafczyk, Kai Fischer, Jürgen Gmehling, PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilibria* 227: 157–164 (2005).
46. J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuser, U. Weidlich, B. Kolbe, J. Rarey, Vapor-Liquid Data Collection, Chemistry Data Series, vol. 1, part 3, DECHEMA, Frankfurt / Main (1983).
47. Hendrick C. Van Ness, Thermodynamics in the treatment of (vapor + liquid) equilibria, *J. Chem. Thermodyn.* 27: 113–134 (1995).
48. H. C. Van Ness, Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data, *Pure & Appl. Chem.* 67: 859–872 (1995).
49. Barker, J. A., (1953), Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements, *Austral. J. Chem.* 6, 207–210.
50. Gmehling J. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, vol. 1, parts 1–8, DECHEMA, Frankfurt am Main (1979–1990).
51. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 7*, 49: 1–43 (1953).
52. Twu, Sim, and Tassone, *Chem. Eng. Progress* 98:(11): 58–65 (Nov. 2002).
53. Van Ness and Abbott, *Int. DATA Ser., Ser. A, Sel. Data Mixtures*, 1978: 67 (1978).
54. John W. Morris, Patrick J. Mulvey, Michael M. Abbott, Hendrick C. Van Ness, Excess thermodynamic functions for ternary systems. I. Acetone-chloroform-methanol at 50.deg. *J. Chem. Eng. Data* 20: 403–405 (1975).
55. Richard A. Wilsak, Scott W. Campbell, George Thodos, Vapor-liquid equilibrium measurements for the methanol-acetone system at 372.8, 397.7 and 422.6 K, *Fluid Phase Equilib.* 28: 13–37 (1986).
56. Thomas Magnussen, Peter Rasmussen, and Aage Fredenslund. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20: pp. 331–339 (1981).

57. Jens M. Sørensen, Thomas Magnussen, Peter Rasmussen, Aage Fredenslund Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part I: Retrieval Fluid Phase Equilibria Volume 2, Issue 4, 1979, Pages 297–309.
58. Jens M. Sørensen, Thomas Magnussen, Peter Rasmussen, Aage Fredenslund Liquid—liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part II: Correlation Fluid Phase Equilibria Volume 3, Issue 1, 1979, Pages 47–82.
59. Jens M. Sørensen, Thomas Magnussen, Peter Rasmussen, Aage Fredenslund Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part III: Prediction Fluid Phase Equilibria Volume 4, Issues 1–2, 1980, Pages 151–163.
60. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, vol. 5, parts 1–3, DECHEMA, Frankfurt am Main (1979–1980).
61. The NBS tables of chemical thermodynamic properties J. Phys. Chem. Ref. Data 11, supp. 2 (1982).
62. J. Carrero-Mantilla and M. Llano-Restrepo, Fluid Phase Equilib. 219: 181–193 (2004).
63. Iglesias-Silva et al. / Fluid Phase Equilib. 210: 229–245 (2003).
64. Sotyan, Ghajar, and Gasem Ind. Eng. Chem. Res. 42: 3786–3801 (2003).
65. Miller R. W., Sullivan J. D. Bureau of Mines Technical Paper 424 (1928).
66. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.

Олег Александрович Кузнецов

**Термодинамика
в нефтегазоперерабатывающей
и химической промышленности**

Монография

Ответственный редактор *Ю. Барабанищикова*
Верстальщик *Е. Семенова*

Издательство «Директ-Медиа»
117342, Москва, ул. Обручева, 34/63, стр. 1
Тел/факс + 7 (495) 334-72-11
E-mail: manager@directmedia.ru
www.biblioclub.ru

Отпечатано в ООО «ПАК ХАУС»
142172, г. Москва, г. Щербинка,
ул. Космонавтов, д.16