

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И МЕТОДИКА ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Самуйлов В.С., Щемелёв А.П., Голубева Н.В.

Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий
г. Могилёв, Беларусь

При исследовании термодинамических свойств смесей жидкостей и газов часто исследуют или зависимости самих свойств от состава смеси, или анализируют получающиеся в результате образования смеси эффекты смешения. Для анализа эффектов смешения производят расчёт избыточных функций (свойств). Проведенные многочисленные исследования показывают, что смешение различных веществ может происходить с поглощением или выделением теплоты, с уменьшением (сжатием) или увеличением (расширением) объёма смеси. Наличие таких эффектов связывают как с изменением структуры веществ, поскольку молекулы разных веществ имеют существенные отличия в размерах и форме, а также с различием в силах межмолекулярного взаимодействия, таких как энергия когезии, энергия дисперсионного взаимодействия и других видов взаимодействия.

Избыточная термодинамическая функция в общем случае представляет собой разность между свойствами реальной смеси и свойством идеальной смеси. Избыточная термодинамическая функция может быть определена как

$$Z^E = Z^R - Z^{id}$$

где Z^E – избыточная термодинамическая функция (свойство); Z^R – свойство реальной смеси; Z^{id} – свойство идеальной смеси.

Из проведенного литературного обзора было установлено, что при исследовании эффектов смешения определяют такие избыточные функции как избыточный молярный объём V_m^E , избыточную молярную изобарную теплоёмкость $C_{p,m}^E$, избыточную плотность ρ^E , избыточный изобарный коэффициент расширения α_p^E , избыточный коэффициент изотермической сжимаемости β_T^E и избыточную скорость звука (которую также называют отклонением скорости звука от её величины в идеальной смеси) $W^E (W^D)$.

Как было установлено ранее Бенсоном и Киохарой [1], при расчёте избыточных термодинамических функций очень важным является правильное определение свойства идеальной смеси.

Молярный объём V_m^{id} и молярная изобарная теплоёмкость $C_{p,m}^{id}$ идеальной смеси определяется по молярно-аддитивному правилу

$$V_m^{id} = \sum_{i=1}^n x_i V_{m,i}, \quad \text{м}^3/\text{моль}$$

$$C_{p,m}^{id} = \sum_{i=1}^n x_i C_{p,m,i}, \quad \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

где x_i – мольная доля компонента i ; $V_{m,i}$ – молярный объём компонента i ; $C_{p,m,i}$ – молярная изобарная теплоёмкость компонента i .

Для двухкомпонентных смесей молярный объём V_m^{id} и молярная изобарная теплоёмкость $C_{p,m}^{id}$ идеальной смеси будут рассчитываться по выражениям

$$V_m^{id} = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$C_{p,m}^{id} = x_1 C_{p,m,1} + x_2 C_{p,m,2}, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

где x_1, x_2 – мольная доля первого и второго компонентов; $V_{m,1}, V_{m,2}$ – молярный объём первого и второго компонентов; $C_{p,m,1}, C_{p,m,2}$ – молярная изобарная теплоёмкость первого и второго компонентов.

Плотность ρ^{id} , изобарный коэффициент расширения α_p^{id} и коэффициент изотермической сжимаемости β_T^{id} рассчитываются по объёмно-аддитивному правилу

$$\rho^{id} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \rho_i, \text{ кг}/\text{м}^3$$

$$\alpha_p^{id} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \alpha_{p,i}, \text{ К}^{-1}$$

$$\beta_T^{id} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \beta_{T,i}, \text{ МПа}^{-1}$$

где φ_i – объёмная доля компонента i ; ρ_i – плотность компонента i ; $\alpha_{p,i}$ – изобарный коэффициент расширения компонента i ; $\beta_{T,i}$ – коэффициент изотермической сжимаемости компонента i .

Для бинарных смесей плотность ρ^{id} , изобарный коэффициент расширения α_p^{id} и коэффициент изотермической сжимаемости β_T^{id} идеальной смеси определяются по следующим зависимостям

$$\rho^{id} = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2, \text{ кг}/\text{м}^3$$

$$\alpha_p^{id} = \varphi_1 \alpha_{p,1} + \varphi_2 \alpha_{p,2}, \text{ К}^{-1}$$

$$\beta_T^{id} = \varphi_1 \beta_{T,1} + \varphi_2 \beta_{T,2}, \text{ МПа}^{-1}$$

где φ_1, φ_2 – объёмная доля первого и второго компонентов; ρ_1, ρ_2 – плотность первого и второго компонентов; $\alpha_{p,1}, \alpha_{p,2}$ – изобарный коэффициент расширения первого и второго компонентов; $\beta_{T,1}, \beta_{T,2}$ – коэффициент изотермической сжимаемости первого и второго компонентов.

По подходу Бенсона-Киохары [1] скорость звука W^{id} и адиабатическая сжимаемость идеальной смеси не являются линейными функциями долей и не могут быть определены по простым правилам аддитивности. Согласно [1–3] указанные свойства идеальной смеси подчиняются тем же зависимостям, что и свойства реальной смеси и могут быть вычислены по выражениям

$$W^{id} = (\rho^{id} \beta_S^{id})^{-1/2}$$

$$\beta_S^{id} = -\frac{1}{V_m^{id}} \left(\frac{\partial V_m^{id}}{\partial p} \right)_{S^{id}} = \beta_T^{id} - T \frac{(\alpha_p^{id})^2 V_m^{id}}{C_{p,m}^{id}}$$

Список использованных источников

- 1 Benson, G.C. Evaluation of excess isentropic compressibilities and isochoric heat capacities / G.C. Benson, O. Kiyohara // J. Chem. Thermodynamics. – 1979 – Vol. 11, №_. – P. 1061–1064.
- 2 Douhéret, G. Excess isentropic compressibilities and excess ultrasound speeds in binary and ternary liquid mixtures / G. Douhéret, M.I. Davis, J.C.R. Reis // Fluid Phase Equilib. – 2005. – Vol. 231. – P. 246–249.
- 3 Баланкина, Е.С. Влияние размера и упаковки молекул на термодинамические свойства смесей / Е.С. Баланкина // ТВТ. – 2009. – Т. 47, №1. – С. 61–67.