

## 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  $\rho^E$ , избыточный изобарный коэффициент расширения  $\alpha_p^E$ , избыточный коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_T^E$  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  $x_i$  – молярная 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  $\rho^{id}$ , изобарный коэффициент расширения  $\alpha_p^{id}$  и коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_T^{id}$  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  $\varphi_i$  – объёмная доля компонента  $i$ ;  $\rho_i$  – плотность компонента  $i$ ;  $\alpha_{p,i}$  – изобарный коэффициент расширения компонента  $i$ ;  $\beta_{T,i}$  – коэффициент изотермической сжимаемости компонента  $i$ .

Для бинарных смесей плотность  $\rho^{id}$ , изобарный коэффициент расширения  $\alpha_p^{id}$  и коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_T^{id}$  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  $\varphi_1, \varphi_2$  – объёмная доля первого и второго компонентов;  $\rho_1, \rho_2$  – 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.