

УРАВНЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ НОД И СКАЛЯРНОГО ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУР (ДАВЛЕНИЙ) В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Л.А.Серафимов, А.К.Фролкова, Т.В.Челюскина

Представлен вывод фундаментального уравнения, связывающего векторное поле нод жидкость-пар и скалярное поле равновесных температур (или давлений) в двухфазных многокомпонентных системах.

Для анализа особенностей дистилляции и ректификации многокомпонентных неидеальных, в том числе азеотропных смесей необходим этап качественного исследования этих процессов, который базируется на использовании уравнения, связывающего изменение температуры (при постоянном давлении) или давления (при постоянной температуре), состава одной из фаз и ноды гетерогенного равновесия [1, 2]. Такое уравнение часто называют уравнением фазового обмена или уравнением фазового равновесия, хотя фактически оно содержит в качестве составляющих фазовый эффект химических потенциалов и фазовый эффект энтропии при изобарических условиях или фазовый эффект объема при изотермических условиях. Математически уравнения, приведенные в [1, 2], являются билинейной формой, образованной вектором равновесной ноды и бесконечно малым вектором изменения состава. Скалярная величина билинейной формы представляет собой произведение энтропии (или объема) фазового перехода на дифференциал температуры (или давления). Вывод этого уравнения для бинарных смесей предложен Ван-дер-Ваальсом [3] и подробно изложен в работе [4].

Уравнение было распространено Шрайнемакерсом на трехкомпонентные смеси. На основе этого уравнения Шрайнемакерс сформулировал правило, носящее его имя, и представил первую классификацию фазовых портретов трехкомпонентных систем [5, 6].

На многокомпонентные системы уравнение обобщено А.В.Сторонкиным, поэтому справедливо называть его уравнением Ван-дер-Ваальса-

Шрайнемакерса-Сторонкина. Вывод уравнения осуществлен в [1] преобразованием уравнения g-потенциала Гиббса, в [7] – сочетанием уравнений нулевого потенциала (Ψ) двух равновесных фаз. Согласно выводу [7], рассматриваемое уравнение есть ни что иное как представление разности нулевых потенциалов в несобственных координатах – координатах потенциала Гиббса [8].

Уравнение, полученное Сторонкиным для n-компонентной смеси, имеет при постоянном давлении следующий вид:

$$-\Delta S^{LV} dT = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik} dx_k \quad (1)$$

Здесь ΔS^{LV} — изменение энтропии при фазовом дифференциальном переходе бесконечно малого количества смеси из жидкости (L) в пар (V), равное

$$\Delta S^{LV} = s^V - s^L - \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial s^L}{\partial x_i}$$

$$g_{ik} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k} \quad \text{— вторая производная g-}$$

потенциала; y и x — составы равновесных паровой и жидкой фаз, соответственно.

Уравнение (1) отнесено к изменению состава жидкой фазы $d\bar{x}$. Аналогичное уравнение может быть записано относительно изменения состава паровой фазы $d\bar{y}$.

Уравнение Ван-дер-Ваальса-Шрайнемакерса-Сторонкина универсально и содержит всю информацию о гетерогенном равновесии двухфазной системы [8], однако его использование для исследования качественных особенностей стационарного температурного поля (или поля давлений) и векторного поля нод в

смесях, содержащих более трех компонентов, наталкивается на определенные математические трудности. Поэтому, по нашему мнению, в ряде случаев удобнее пользоваться уравнением, представленным в работах [10, 11] и проанализированным в [12].

Для вывода рассматриваемого уравнения может быть использована любая из характеристических функций, записанная для двух фаз. Вместе с тем, наиболее краткий вывод получается с помощью нулевого потенциала. Рассмотрим подробно этот вывод для случая постоянного давления.

Уравнения нулевого потенциала для равновесных паровой и жидкой фаз записываются в виде [13]:

$$\Psi^V = S^V dT^V + \sum_{i=1}^n y_i d\mu_i^V \quad (2)$$

$$\Psi^L = S^L dT^L + \sum_{i=1}^n x_i d\mu_i^L \quad (3)$$

где μ_i - химический потенциал I-ого компонента в фазах.

В условиях фазового равновесия при $P = \text{const}$

$$dT^V = dT^L = dT$$

$$d\mu_i^V = d\mu_i^L = d\mu_i$$

Вычитая из уравнения (2) уравнение (3), получим:

$$(S^V - S^L) dT + \sum_{i=1}^n (y_i - x_i) d\mu_i = 0 \quad (4)$$

Или с учетом равенства суммы концентраций всех компонентов в фазах единице, имеем:

$$(S^V - S^L) dT + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) d(\mu_i - \mu_n) = 0 \quad (5)$$

Число степеней свободы открытой двухфазной n-компонентной системы при постоянном давлении согласно правилу фаз Гиббса равно n-1. Следовательно, независимыми в уравнении (5) являются n-1 концентрация любой из фаз, например, жидкой. В связи с этим дифференциал температуры может быть выражен как скалярное произведение градиента температуры на вектор изменения состава жидкой фазы, т.е.:

$$dT = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k \quad (6)$$

Используя (5) и (6), получим:

$$(S^V - S^L) \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) d(\mu_i - \mu_n) = 0 \quad (7)$$

С другой стороны, дифференциал разности химических потенциалов также можно представить в виде скалярного произведения градиента этой разности на вектор изменения состава. При этом необходимо учитывать, что каждый химический потенциал является при постоянном давлении функцией состава и температуры. В свою очередь, температура согласно (6) зависит от состава. Поэтому

$$d(\mu_i - \mu_n) = \varphi[x, T(x)].$$

С учетом приведенных выкладок второе слагаемое в уравнении (7) имеет вид:

$$\sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) d(\mu_i - \mu_n) = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_k} dx_k + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k \quad (8)$$

Сочетая (7) и (8), получим:

$$\left[S^V - S^L + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial T} \right] \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial T}{\partial x_k} dx_k + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_k} dx_k = 0 \quad (9)$$

$$\text{где } \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial T} = \frac{\partial^2 g^L}{\partial x_i \partial T} = - \frac{\partial S^L}{\partial x_i} \quad (10)$$

$$\frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_k} = \frac{\partial^2 g^L}{\partial x_i \partial x_k} = g_{ik} \quad (11)$$

С учетом (10), (11), вынося за скобки dx_k и обозначив

$$\left[S^V - S^L - \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial S^L}{\partial x_i} \right] = \Delta S^{LV} \quad (12)$$

получим:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left[\Delta S^{LV} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik} \right] dx_k = 0 \quad (13)$$

Вектор $d\bar{x} \langle dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1} \rangle$ зависит от способа изменения состава и будет равным нулю только в случае, если состав постоянен. Следовательно, в общем случае уравнение (13) будет справедливо тогда и только тогда, когда каждое выражение в

квадратных скобках под знаком суммы будет равняться нулю, т.е.

$$\Delta S^{LV} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik} = 0 \quad (14)$$

$$-\Delta S^{LV} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \frac{\partial T}{\partial x_3} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1n-1} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2n-1} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots & g_{3n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-1,1} & g_{n-1,2} & g_{n-1,3} & \dots & g_{n-1,n-1} \end{pmatrix}_{P,T} \begin{pmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ y_3 - x_3 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Уравнение (15) при изобарических условиях устанавливает связь между вектором ноды $(\overline{Y - X})$ и градиентом равновесной температуры. ΔS^{LV} является скалярным множителем вектора градиента. Выражение (12) можно записать в виде:

$$\Delta S^{LV} = S^V - S^L - (\overline{Y - X}) grad S^L \quad (12a)$$

Здесь разность $(S^V - S^L)$ – скалярная величина, вычитается из которой ска-

Поскольку индексы могут принимать значения $i=1, 2, 3, n-1$; $k=1, 2, 3, \dots, n-1$ и величины второй производной g -потенциала не зависят от порядка дифференцирования, уравнение (14) можно записать в виде:

лярное произведение двух векторов. Причем в условиях, далеких от критических, $S^V - S^L \gg (\overline{Y - X}) grad S^L$ и величина ΔS^{LV} всегда положительна.

Покажем, что от уравнения (15) можно перейти к уравнению Ван-дер-Ваальса-Шрайнемакенса-Сторонкина (1). Умножим обе части уравнения (15) на вектор состава жидкой фазы. Получим, соответственно: для левой части

$$-\Delta S^{LV} (dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1}) \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \frac{\partial T}{\partial x_3} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} = -\Delta S^{LV} dT \quad (16)$$

для правой части билинейную форму вида:

$$(dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1}) \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & \dots & g_{1n-1} \\ g_{21} & g_{22} & \dots & g_{2n-1} \\ g_{31} & g_{32} & \dots & g_{3n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-1,1} & g_{n-1,2} & \dots & g_{n-1,n-1} \end{pmatrix}_{P,T} \begin{pmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ y_3 - x_3 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{pmatrix} = (d\overline{x})(G)(\overline{Y - X}) \quad (17)$$

Здесь (G) – матрица, образованная вторыми производными потенциала Гиббса, которая в силу устойчивости фазы относительно непрерывных изменений всегда положительно определена.

Если произвести действия,

предусмотренные уравнениями (16) и (17), получим уравнение (1).

Приведем примеры приложения уравнений (15) и (1) к различным состояниям двухфазной системы.

Рассмотрим особую точку

концентрационного пространства, в которой составы паровой и жидкой фаз одинаковы. В этом случае оба уравнения (15) и (1) дают в левой части нуль, так как согласно (15) $gradT = 0$, а согласно (16) $dT = gradT d\bar{x} = 0$.

Рассмотрим изменение состава жидкой фазы вдоль изотермо-изобары.

Здесь уравнение (15) устанавливает взаимосвязь между вектором ноды и вектором градиента температуры, в то время как уравнение (1) дает $dT = 0$. Последнее объясняется тем, что в этом случае вектор-градиент температуры и вектор изменения состава ортогональны, и, следовательно, дифференциал температуры, который является скалярным произведением этих векторов, равен нулю.

Рассмотрим жидкую смесь постоянного состава. Согласно (15) конкретному составу отвечают вполне определенные нода жидкость-пар и градиент температуры. В уравнении же (1) правая и левая части обнуляются и таким образом в этом случае его применять нельзя.

Одной из форм уравнения (1), которая приведена в работе [1], является форма, выраженная через фазовые эффекты (σ), которые подробно рассмотрены Сторонкиным для трехкомпонентных смесей и обобщены им же на системы с большим числом компонентов.

Обычно рассматривают разность

$$\begin{vmatrix} \sigma_1 - \sigma_n \\ \sigma_2 - \sigma_n \\ \dots \\ \sigma_{n-1} - \sigma_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial(\mu_1 - \mu_n)}{\partial x_1} & \frac{\partial(\mu_1 - \mu_n)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial(\mu_1 - \mu_n)}{\partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial(\mu_2 - \mu_n)}{\partial x_1} & \frac{\partial(\mu_2 - \mu_n)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial(\mu_2 - \mu_n)}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial(\mu_{n-1} - \mu_n)}{\partial x_1} & \frac{\partial(\mu_{n-1} - \mu_n)}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial(\mu_{n-1} - \mu_n)}{\partial x_{n-1}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{vmatrix} \quad (20)$$

$$\text{Учитывая, что } \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (21)$$

из уравнения (20) получим:

$$\begin{vmatrix} \sigma_1 - \sigma_n \\ \sigma_2 - \sigma_n \\ \sigma_3 - \sigma_n \\ \dots \\ \sigma_{n-1} - \sigma_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & \dots & g_{1n-1} \\ g_{21} & g_{22} & \dots & g_{2n-1} \\ g_{31} & g_{32} & \dots & g_{3n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-1,1} & g_{n-1,2} & \dots & g_{n-1,n-1} \end{vmatrix}_{P,T} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ y_3 - x_3 \\ \dots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{vmatrix} \quad (22)$$

фазовых эффектов, соответствующую изменению разности химических потенциалов при добавлении к жидкой фазе бесконечно малого количества dm паровой фазы при постоянных температуре и давлении, т.е.:

$$\sigma_i - \sigma_n = \frac{d(\mu_i - \mu_n)}{d \ln m} \quad (18)$$

Представим уравнение (18) для каждого компонента в виде:

$$\sigma_i - \sigma_n = \sum_1^{n-1} \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial x_i} \frac{dx_i}{d \ln m} \quad (18 \text{ а})$$

Из материального баланса рассматриваемого процесса конденсации имеем:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{d \ln m} = y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{d \ln m} = y_2 - x_2 \\ \dots \\ \frac{dx_{n-1}}{d \ln m} = y_{n-1} - x_{n-1} \end{cases} \quad (19)$$

Система уравнений (19) идентична по форме системе уравнений, описывающих процесс равновесного испарения, с той лишь разницей, что здесь $d \ln m > 0$, так как масса жидкой фазы при конденсации возрастает.

Уравнения типа (18), записанные для всех компонентов от 1 до $n-1$ с учетом выражений (18 а) и (19), образуют систему, которую можно представить в векторном виде:

Сравнивая уравнения (22) и (15), нетрудно установить, что, так как ΔS^{LV} является скалярным множителем, вектор градиента равновесной температуры и вектор разностей фазовых эффектов химических потенциалов коллинеарны и разнонаправленны, т.е.:

$$\Delta S^{LV} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \frac{\partial T}{\partial x_3} \\ \vdots \\ \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_1 - \sigma_n \\ \sigma_2 - \sigma_n \\ \sigma_3 - \sigma_n \\ \dots \\ \sigma_{n-1} - \sigma_n \end{pmatrix} = 0 \quad (23)$$

Впервые это было установлено в работе [12].

Если уравнение (22) умножить на

вектор-строку $d\bar{x} \langle dx_1, dx_2, \dots, dx_{n-1} \rangle$, то с учетом уравнений (16) и (17) можно получить вторую форму уравнения Ван-дер-Ваальса-Шрайнемакенса-Сторонкина, которая имеет вид:

$$-\Delta S^{LV} dT = \sum_{i=1}^{n-1} (\sigma_i - \sigma_n) dx_i \quad (24)$$

Перечисленных примеров достаточно, чтобы сделать вывод: формы уравнений (1) и (24) взаимно преобразуемы с уравнением (15), однако уравнения (15) и (24) отличаются своим выводом, областью более широкого применения и дают возможность получения более корректных математических трактовок. Вместе с тем все рассмотренные уравнения характеризуют гетерогенное равновесие и используются при решении различных исследовательских задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32958).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сторонкин, А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2 /А.В. Сторонкин. – Л.: Изд. ЛГУ, 1967. – 488 с.
2. Сторонкин, А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. / А.В. Сторонкин. – Л.: Изд. ЛГУ, 1969. – 190 с.
3. Ван-дер-Ваальс, И.Д., Констам Ф. Курс термостатики. Т.1 / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констам. – М.: ОНТИ, 1936. – 452 с.
4. Додж, Б.Ф. Химическая термодинамика / Б.Ф. Додж. – М.: Изд. ИЛ, 1950. – 786 с.
5. Schreinemakers // ГАН Tensions de Vapeur de melunges ternaries Ces ArChies 2. – 1898. –Vol. 1. – P. 411; 1899. – Vol. 2. – P. 21; Z .Phys. Chem. – 1901. – Bd 36. – S. 257, 413, 710; Bd 37. – S. 129; Bd 38. – S. 227; Bd 40. – S. 962.
6. Schreinemakers // Cristaux mixters dans systemes ternaries Ces ArChies (2). – 1906. – Vol. 11. – P. 53.
7. Жаров, В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В.Т. Жаров, Л.А. Серафимов – Л. : Химия, 1975. – 240 с.
8. Серафимов, Л.А. Представление термодинамических функций состояния в несобственных координатах / Л.А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 2001. – Вып. 4. – С. 3.
9. Семенченко, В.К. О неточностях в формулировке принципа смещенного равновесия / В.К. Семенченко // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. 49, № 1. – С. 247.
10. Серафимов, Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии – 1987. – Т. 21, № 1. – С. 74-85.
11. Серафимов, Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л.А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351.
12. Серафимов, Л.А. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса-Сторонкина / Л.А. Серафимов, А.К. Фролова // Теор. основы хим. технологии – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 341.
13. Мюнстер, А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. – М. : УРСС, 2002. – 295 с.