

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Британ А.В., Вербінська Г.М. Гаврюшенко Д.А.

Фізика аеродисперсних систем

Частина 1.

Визначення фізичних параметрів при проведенні моделювання процесу
випаровування.

Навчальний посібник

для студентів фізичного факультету

Київ
2024

Британ А.В., Вербінська Г.М., Гаврюшенко Д.А. Фізика аеродисперсних систем. Частина 1. Визначення фізичних параметрів при проведенні моделювання процесів випаровування. Навч. посібник для студентів фізичного факультету. – К., 2024.–80 с.

Навчальний посібник призначений для студентів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, які навчаються за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія», за освітньою програмою «Фізика» ОКР Баклавр та освітньо-науковою програмою «Медична фізика» ОКР Магістр. Може бути використаний студентами під час вивчення ними навчальної дисципліни “Фізика аеродисперсних систем” та виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни “Експериментальні методи досліджень в медичній фізиці”.

Рецензенти: Ледней М.Ф., доцент, д. ф.-м. н., доцент кафедри теоретичної фізики

Кравченко В.М., доцент, к. ф.-м. н., доцент кафедри експериментальної фізики

Рекомендовано до друку
Вченою Радою фізичного факультету
(протокол № від 15.04 2024 року)

© Британ А.В., Вербінська Г.М., Гаврюшенко Д.А.

ВСТУП

Проблема вивчення аерозолів має тривалу історію, перші роботи на цю тему датовані кінцем XIX століття [1]. Випаровування та конденсаційний ріст крапель аерозолів у газоподібному середовищі відіграють суттєву роль у природі та діяльності людини. Аерозольні краплі зустрічаються в атмосферних явищах, у викидах промислових підприємств, активно використовуються в медицині для лікування захворювань органів дихання, в сільському господарстві для захисту рослин. Розвиток багатьох промислових процесів вимагає детального знання фізичних властивостей аерозольних систем. Актуальність дослідження процесів випаровування крапель рідин пов'язана з необхідністю розв'язання екологічних проблем, зокрема, з розробкою методів впливу на радіаційний та температурний режим атмосфери, передбаченням змін клімату, пов'язаних з антропогенною діяльністю людини

Не зважаючи на тривале вивчення цього питання, на сьогоднішній день воно все ще зберігає свою актуальність. Це зумовлено, по-перше, великою кількістю об'єктів дослідження, якими виступають індивідуальні рідини, різні розчини, та суміші. Це можуть бути як різні види палив, рідинні системи, що містять наноб'єкт, біологічні рідини. По-друге, не менш широким є діапазон зовнішніх умов, в яких можуть відбуватися процеси випаровування (діапазон тисків та температур, склад зовнішнього газового середовища в якому відбувається випаровування, наявність зовнішніх полів тощо). Широкий перелік аспектів, які необхідно враховувати при дослідженні поведінки аерозолів, призвів до значної кількості робіт, які використовують різні модельні наближення для опису процесів випаровування в залежності від тих факторів, які в даній ситуації є найбільш важливими. Вибір певної моделі або рівняння, які можуть описати поведінку певного параметру краплини, яка випаровується, є складною задачею. Для її розв'язання потрібно знати і розуміти ті припущення та спрощення які лежать в їх основі, та орієнтуватися серед різноманіття даних моделей. В посібнику розглянуто

модель випаровування Максвелла. Незважаючи на свою простоту саме вона лишається базовою моделлю для здійснення чисельного моделювання процесу випаровування. Здійснено огляд моделей, які можуть бути використані при розрахунку параметрів аерозолі під час його випаровування за використанням даної моделі. Наведено конкретні розрахункові формули та вирази. Даний посібник може бути використаний студентами під час проходження ними курсу “Фізика аеродисперсних систем” та виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни “Експериментальні методи досліджень в медичній фізиці”.

1. МОДЕЛЬ МАКСВЕЛА ТА ЇЇ ФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ

Стандартним визначенням випаровування є можна вважати наступне: випаровування – це перехід речовини з рідкого або твердого стану в газоподібний (пару), зазвичай, з вільної поверхні. Даний процес обумовлений різницею хімічних потенціалів і є фазовим переходом 1-го роду. Під час випаровування виконується робота на подолання сил притягання в рідині (робота виходу) за рахунок кінетичної енергії молекул, у результаті чого рідина охолоджується.

Однак при проведенні досліджень та моделювання процесів випаровування капель рідких аерозолів під процесом випаровування розуміється як безпосередньо сам процес переходу речовини у газову фазу так і подальший процес переносу її в середині газової фази. До пов'язаних процесів відносять також процес переносу тепла до краплини внаслідок виникнення градієнту температури.

Таким чином для узагальненого розгляду процесу випаровування виникає потреба розв'язувати систему відповідних рівнянь тепломасообміну з урахуванням відповідних граничних та початкових умов [2]: [Equation Section \(Next\)](#)

$$\frac{\partial(\rho r^2)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(\rho r^2 u) = 0, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial(\rho r^2 u)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(\rho r^2 u^2) + r^2 \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{4r^2}{3} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial r} - \mu \frac{u}{r} \right) + 4r^2 \mu \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u}{r} \right), \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho r^2 Y_m) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho r^2 u Y_m) - \frac{\partial}{\partial r}(\rho r^2 V^m Y_m) = \rho r^2 \dot{w}_m, \quad m = 1..N, \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho r^2 h) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho r^2 u h) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r}(r^2 q_{rad}) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_m \rho r^2 V^m h_m Y_m \right) = \\ r^2 \frac{\partial p}{\partial t} + r^2 u \frac{\partial p}{\partial r} r^2 \Phi + \sum_m \rho r^2 \dot{w}_m Q_m, \end{aligned} \quad (1.4)$$

де ρ - густина парогазової суміші, u - середня масова швидкість потоку, p - тиск суміші, μ - динамічна в'язкість, Y_m - відносна масова концентрація m -го компоненту в парогазовій суміші, яка складається з n компонент; $V^m = -(D/Y_m) \frac{\partial Y_m}{\partial r}$, \dot{w}_m - швидкість зміни концентрації m -го компоненту в суміші внаслідок протікання

хімічних реакцій, h - ентальпія одиниці об'єму суміші, q_{rad} - радіаційний тепловий потік, Φ - парціальний об'єм рідини, Q_m - внутрішня енергія, яка виділяється або поглинається під час протікання хімічних реакцій за участю m -го компоненту суміші.

Можна бачити, що в загальному випадку аналітичний підхід до процесів випаровування зустрічає на своєму шляху значні складності. Для вирішення даної системи рівнянь можливо як використовувати чисельні методи, так і підхід, що представляє собою розв'язок спрощеної ситуації та подальше врахування ефектів, вплив яких є суттєвим саме для даної ситуації [3, 4].

В основі даного підходу є модель випаровування розроблена Максвелом в якій було розглянуто процес випаровування нерухомої вільної краплини рідини в нескінченному середовищі.

Вкажемо ті припущення які явно та неявно використані Максвелом при побудові моделі.

Краплина є сферою, нерухомою відносно середовища в якому вона знаходиться, саме середовище є нескінченним.

Процес масопереносу від поверхні краплини відбувається виключно шляхом дифузії, конвекція відсутня.

Процес випаровування є стаціонарним, відсутня залежність від часу параметрів самої краплини та оточуючого середовища.

Температура краплини не відрізняється від температури газового середовища.

Тиск пари речовини над поверхнею нескінченно мало відрізняється від тиску насиченої пари речовини за того ж значення температури краплини та з урахуванням попередніх умов від температури зовнішнього середовища.

Перераховані умови дозволили використати стаціонарне рівняння дифузії в сферичній системі координат та одержати для нього граничні умови:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \right]$$

$$r = r_0 \quad \rho = \rho_0$$

$$r = \infty \quad \rho = \rho_\infty$$
(1.5)

Стаціонарність дифузії призводить до виразу:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \right] = 0$$

$$Dr^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} = const$$
(1.6)

Помноживши одержаний вираз на 4π можливо інтерпретувати ліву частину як вираз для повного дифузійного потоку а права частина є його значенням:

$$4\pi Dr^2 \frac{d\rho}{dr} = -I_m$$
(1.7)

Інтегруючи даний вираз з урахуванням граничних умов, можна отримати:

$$\int_{C_0}^{C_\infty} dC = -\frac{I_m}{4\pi D} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2}$$
(1.8)

Остаточний розв'язок дає:

$$-\frac{dm}{dt} = I_m = 4\pi r_0 D (\rho_0 - \rho_\infty),$$
(1.9)

Строго кажучи, випаровування крапель не може бути стаціонарним процесом, оскільки радіус крапель, а відповідно, і швидкість випаровування монотонно зменшується. Однак, є можливим перехід від масового потоку до зміни площі поверхні краплі. Так як маса m краплини з радіусом r_0 дорівнює $m = 4/3 \pi r_0^3 \rho$, де ρ - густина рідини тобто $dm = 4\pi \rho r_0^2 dr_0$. Площа поверхні краплини $S = 4\pi r_0^2$, тому $dS = 8\pi r_0 dr_0$. Виразив значення dm через dS і підставив у рівняння (1.9) одержали:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{8\pi D}{\rho} (\rho_0 - \rho_\infty) = \frac{8\pi DM}{\rho RT} (P_0 - P_\infty),$$
(1.10)

де було враховано пара речовини краплини вважається ідеальною.

Таким чином, залежність площі поверхні краплі від часу є лінійною функцією. Підкреслимо, що формула Максвела в рівній мірі відноситься до випаровування і до конденсації пари на краплях.

Поправка Стефана на гідродинамічний потік. Стефаном було показано, що поблизу поверхні краплі, що випаровується, повинен існувати гідродинамічний потік фоновому газу, направлений від її поверхні. Існування цього потоку можна пояснити тим, що в середовищі повинен зберігатися сталим повний тиск, тобто при існуванні градієнта парціального тиску пари повинен бути рівний і протилежно направлений градієнт парціального тиску фоновому газу. Газ дифундує до поверхні краплі внаслідок існування градієнту концентрації, але оскільки поверхня є непроникливою, то повний потік газу до неї повинен дорівнювати нулю. Тому логічно припустити, що існує такий гідродинамічний потік, який компенсує дифузію газу.

Вираз для даного потоку можна одержати наступним чином. Оскільки $P = P_n + P' = \text{const}$ то маємо $\frac{dP'}{dr} = -\frac{dP_n}{dr}$, де P' і P_n - парціальні тиски газу і пари, відповідно. Або, якщо перейти до мольних концентрацій:

$$\begin{aligned} n &= n_n + n' = \text{const} \\ n &= n_n + n' = \text{const} \end{aligned} \quad (1.11)$$

де n - повна концентрація у паро-газовій фазі. Внаслідок існування градієнту $\frac{dn'}{dr}$ газ дифундує до поверхні краплі, але оскільки ця поверхня непроникна, то повний потік газу до неї повинен дорівнювати нулю. Тому виникає гідродинамічний потік, що компенсує дифузію газу. З цього випливає, що швидкість цього потоку u можна визначити з рівняння:

$$D \frac{dn'}{dr} = un' \quad (1.12)$$

Звідки швидкість гідродинамічного потоку дорівнює:

$$u = \frac{D}{n'} \frac{dn'}{dr} = -\frac{D}{n'} \frac{dn_n}{dr} \quad (1.13)$$

Оскільки повний потік молекул пари через сферичну поверхню складається з дифузійного потоку $I = -4\pi r^2 D \frac{dn_n}{dr}$ і гідродинамічного потоку $4\pi r^2 n_n u$, то він виразиться рівнянням:

$$I_N = -4\pi r^2 \left(D \frac{dn_n}{dr} - n_n u \right) = -4\pi r^2 D \frac{dn_n}{dr} \left(1 + \frac{n_n}{n'} \right) \quad (1.14)$$

Величина $\frac{n_n + n'}{n'} = \frac{n}{n'}$ - є поправкою на стефановський потік, де $n = N/V$ - число молів в одиниці об'єму. Запишемо останнє рівняння у вигляді:

$$I_N = -4\pi r^2 D \frac{n}{n - n_n} \frac{dn_n}{dr} \quad (1.15)$$

і проінтегруємо його:

$$\int_{r_0}^{\infty} I_N \frac{dr}{r^2} = -4\pi D n \int_{n_0}^{n_{\infty}} \frac{dn_n}{n - n_n} \quad (1.16)$$

де r_0 - радіус краплі, n_0 , n_{∞} - концентрація пари біля поверхні краплі і на нескінченній відстані від неї. Провівши перетворення отримаємо:

$$\begin{aligned} I_N &= 4\pi D r_0 n \left[\ln(n - n_{\infty}) - \ln(n - n_0) \right] = \\ &= 4\pi D r_0 n \ln \left[\frac{n - n_{\infty}}{(n - n_0)} \right] = 4\pi D r_0 n \ln \left[1 - 1 + \frac{n - n_{\infty}}{(n - n_0)} \right] = \\ &4\pi D r_0 n \ln \left[1 + \frac{x_0 - x_{\infty}}{1 - x_0} \right] = 4\pi D r_0 n \ln [1 + B] \end{aligned} \quad (1.17)$$

де B - так зване число переносу або число Сполдінга, x - відносна мольна частка пари речовини краплини.

Саме вираз (1.17) або його модифікація для масового дифузійного потоку на даний час є базовим виразом, який використовується в якості основи під час проведення моделювання процесу випаровування рідких аерозолів. Використання саме такої модифікації моделі Максвела зумовлено тим, що при наближенні температури краплини до температури кипіння її речовини тиск насиченої пари наближається до значення загального тиску газового середовища і вплив

стефанівського потоку стає великим. Дана ситуація реалізується зокрема при випаровування крапель рідких палив в середині камер згоряння.

У випадку коли величини x_0 та x_∞ є малими величинами одного порядку малості, можливий розклад виразу (1.17) по їх степеням:

$$\begin{aligned} I_N &= 4\pi Dr_0 n \ln \left[1 + \frac{x_0 - x_\infty}{1 - x_0} \right] = 4\pi Dr_0 n \ln \left[\frac{1 - x_\infty}{1 - x_0} \right] \\ 4\pi Dr_0 n \left[\ln(1 - x_\infty) - (1 - x_0) \right] &\approx 4\pi Dr_0 n \left[x_0 - x_\infty + \frac{x_0^2}{2} - \frac{x_\infty^2}{2} \right] . \quad (1.18) \\ &= 4\pi Dr_0 \left[(n_0 - n_\infty) + \frac{n_0^2 - n_\infty^2}{2n} \right] = 4\pi Dr_0 (n_0 - n_\infty) \left[1 + \frac{n_0 + n_\infty}{2n} \right] \end{aligned}$$

Або перейшовши до тиску за використанням припущення, що парогазова суміш може розглядатися як суміш ідеальних газів:

$$I_m \approx I_0 \left(1 + \frac{P_0 + P_\infty}{2P} \right), \quad (1.19)$$

де P – загальний тиск в парогазовій суміші.

Розглядаючи модель Максвела можливо зробити перелік тих параметрів, які мають бути визначені перед тим як почати процес розгляду самого випаровування і які досить часто необхідно перераховувати під час самого моделювання: тиск насиченої пари над поверхнею краплини, величина коефіцієнту дифузії в суміші, густина речовини краплини. Здійснюючи моделювання важливим є вірний вибір залежностей даних величин від параметрів середовища та краплини, їх температури, тиску та складу.

2. ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ НАД ПОВЕРХНЕЮ РІДИНИ

Одним з припущень моделі Максвелла є наближення того, що пара над поверхнею краплини нескінченно мало відрізняється від насиченої. Однак як саме провести розрахунок значення тиску насиченої пари над поверхнею краплини залежить від таких параметрів як її температура, віддаленості температури від критичної точки, а для випадку розчинів, або рідинних систем від її вмісту та співвідношення її компонент.

2.1. Рівновага рідина-насичена пара для випадку чистих рідин

Рівновага між рідиною та насиченою парою на лінії насичення може бути описана за використанням рівняння Клапейрона-Клаузіуса, яке виражає диференціальну залежність між тиском та температурою насиченої пари та є основою для більшості кореляцій для залежності тиску насиченої пари від температури [5, 6]:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V_v} = \frac{\Delta H_v}{(RT^2 / P_v) \Delta Z_v} \quad (2.1)$$

де $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}}$ - похідна тиску насиченої пари по температурі, ΔH_v - теплота пароутворення (або сублімації), T — абсолютна температура, при якій відбувається процес, ΔV_v — зміна молярного об'єму при переході від рідкої фази до газової, $\Delta Z_v = Z_g - Z_L$ — різниця факторів стисливості для газової та рідкої фаз.

Дане рівняння може бути представлене у формі:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v} \quad (2.2)$$

Основна ідея використання рівняння Клапейрона-Клаузіуса полягає в можливості розрахунку тиску насиченої пари для даної речовини при різних температурах, виходячи з ентальпії випаровування та зміни об'єму при переході рідина–пара. Для цього необхідно інтегрувати рівняння, при цьому основним

спрощенням є припущення що можливо вважати ΔH_v та ΔZ_v константами в заданому температурному інтервалі. Інтегрування рівняння(2.2) дає:

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T} \quad (2.3)$$

де константа В має фізичний зміст $\frac{\Delta H_v}{R\Delta Z_v}$, а константа А є сталою інтегрування.

Одержане рівняння має назву рівняння Клаузіуса і за умови виконання припущення про сталість величини В, вона та константа А можуть бути знайдені за використанням експериментальних значень тиску насиченої пари за певних значень температури. В якості таких реперних значень обираються критична температура та тиск відповідно T_c та P_c і нормальна точка кипіння та значення тиску насиченої пари в ній T_b та P_b . При виборі даних реперних точок в якості абсолютної одиниці виміру тиску обираються фізичні атмосфери, але саме рівняння записується для нормованих на критичні параметри величин

температури $T_r = \frac{T}{T_c}$ та тиску $P_r = \frac{P}{P_c}$

$$\ln(P_{vp})_r = h \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) de \quad (2.4)$$

$$h = (T_b)_r \frac{\ln P_c}{1 - (T_b)_r}$$

Однак при проведенні практичних розрахунків частіше використовується рівняння Антуана, яке є емпіричним рівнянням. Воно представляється у вигляді:

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.5)$$

де Р – тиск насиченої пари, Т–температура, А, В, С – константи, специфічні для кожної речовини. Фізичний сенс константи С до сих пір є дискусійним тому основним методом визначення параметрів в цьому рівнянні є застосування кореляційного аналізу. Ці константи визначаються експериментально і залежать від хімічної природи речовини та діапазону температур для якого це рівняння було

одержано, і у якому рівняння вважається точним. Рівняння Антуана дозволяє обчислити тиск насиченої пари при заданій температурі, надаючи засіб для передбачення фазових переходів без необхідності прямих вимірювань.

Приклад

Нехай з літератури відомий набір експериментальних значень тиску насиченої пари гексанолу-1. Аналіз цих даних показав, що в інтервалі температур (297-397) К залежність лінійного логарифму тиску від температури в оберненому масштабі можна вважати лінійною, що свідчить про можливість використання рівняння Клаузіуса. Експериментальні дані були апроксимовані за використанням обох рівнянь. Одержані рівняння мають вигляд:

$$\begin{aligned} \ln P_{vp} &= 22,065 - \frac{6557,1}{T}, [P_{vp}] = \text{мм рт ст} \\ \ln P_{vp} &= 23,29 - \frac{7405,1}{T + 20,88} [P_{vp}] = \text{мм рт ст} \end{aligned} \quad (2.6)$$

В таблиці 1 проведено порівняння точності апроксимації за використанням обох рівнянь.

Таблиця 1

Порівняння експериментальних та розрахованих за використанням рівняння Клаузіуса та Антуана значень тиску насиченої пари гексанолу-1

Т, К	Р _{експ} , мм рт ст	Р _к , мм рт ст	ε _к , %	Р _к , мм рт ст	ε _к , %
297,55	1	1,03	2,84	1,034	3,59
320,35	5	4,94	1,29	4,90	2,02
331,35	10	9,74	2,63	9,65	3,52
343,45	20	19,55	2,23	19,39	3,03
356,85	40	40,05	0,12	39,89	0,29
365,15	60	60,81	1,35	60,79	1,32
375,95	100	101,86	1,86	102,45	2,47
288,16	0,32	0,42	50	0,51	62
293,16	0,49	0,66	74	0,75	52

Порівняння похибок апроксимації показує що в межах інтервалу для якого справедливе припущення сталості $\frac{\Delta H_v}{R\Delta Z_v}$ рівняння Клаузіуса дозволяє не менш точно розраховувати значення тиску пари ніж рівняння Антуана. Окремо здійснене порівняння експериментальних та розрахункових значень тиску для значень температури, які не входять до температурного інтервалу, для якого було одержано кореляційні рівняння (два останні рядки). Можливо зробити висновок, що умова невиходу за межі інтервалу для якого було одержано рівняння є важливою для проведення точних розрахунків при моделюванні випаровування.

За умови коли виникає необхідність роботи в температурному діапазоні біля критичної точки використовуються більш складні модифікації рівняння, в яких враховуються температурні залежності ΔH_v та ΔZ_v . Зокрема використовуючи лінійне наближення для залежності ΔH_v :

$$\Delta H_v = a + bT \quad (2.7)$$

та вважаючи ΔZ_v константою під час інтегрування рівняння (2.1) маємо вираз:

$$\ln P_{vp} = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (2.8)$$

Одержане рівняння має назву рівняння Ренкіна або рівняння Кіргофа і використовується як основа для одержання наступних кореляцій зокрема рівняння Ріделя:

$$\ln P_{vp} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (2.9)$$

де доданок DT^6 відповідає врахуванню того що ΔZ_v не є константою а ΔH_v не є лінійною функцією температури. Для визначення констант, які входять в дане рівняння Ріделем було запропоновано наступний алгоритм.

Вводиться коефіцієнт $\alpha \equiv \frac{d(P_{vp})_r}{d \ln T_r}$, який має властивості:

$$\frac{d\alpha}{dT_r} = 0 \text{ при } T_r = 1$$

Нехай α_c - коефіцієнт Ріделя в критичній точці. Вважаючи, що константа D пов'язана з α_c було одержано наступну залежність:

$$\ln(P_{vp})_r = A^+ - \frac{B^+}{T_r} + C^+ \ln T_r + D^+ T_r^6 \quad (2.10)$$

де:

$$\begin{aligned} A^+ &= 35Q; & B^+ &= -36Q; & C^+ &= 42Q + \alpha_c \\ D^+ &= -Q; & Q &= 0,0838 * (3.758 - \alpha_c) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Підставляючи в рівняння (2.10) та (2.11) значення T_b та $P_b = 1 \text{ атм}$ можна одержати:

$$\begin{aligned} \alpha_c &= \frac{0,315\psi_b + \ln P_c}{0,0838\psi_b - \ln(T_b)_r} \\ \psi_b &= -35 + \frac{36}{(T_b)_r} + 42 \ln(T_b)_r - T_{br}^6 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Наступною модифікацією є рівняння Фроста-Коулкорфа-Тодоса, під час одержання якого використовувалося рівняння Ван-дер-Ваальса для визначення параметру ΔZ_v . Воно є неявним відносно P_{vp}

$$\ln P_{vp} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{DP_{vp}}{T^2} \quad (2.13)$$

Константа D в ньому є пов'язаною з вандерваальсівською константою а та критичними параметрами:

$$D = \frac{a^2}{R} = \frac{27T_c^2}{64P_c} \quad (2.14)$$

Константа C може бути виражена у вигляді

$$C = 0,7816B + 2,67 \quad (2.15)$$

Використовуючи ці вирази та переходячи до приведених значень одержується:

$$\ln(P_{vp})_r = B\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + C \ln T_r + \frac{27}{64}\left(\frac{(P_{vp})_r}{T_r^2} - 1\right) \quad (2.16)$$

Остання невизначена константа В визначається за допомогою визначеного з високою точністю значення тиску насиченої пари за певної реперної температури. Зазвичай це нормальна температура кипіння.

В рамках цього підходу [5] було розроблено декілька рівнянь залежності тиску насиченої пари від температури. Одне з них представлено нижче:

$$\log_{10} P_{vp} = A - \frac{B}{T + C - 273,15} + 0.43429 * x^n + E * x^8 + F * x^{12} \quad (2.17)$$

де P_{vp} – тиск насиченої пари в барах, T – температура у кельвінах, $x = \frac{(T - t_0 - 273,15)}{T_c}$. Значення констант А, В, С, D, Е, F, t_0 , які мають бути використані з цим рівнянням залежать від речовини так само як і від температурного інтервалу $T_{min} - T_{max}$ в якому дане рівняння може бути використано. При низьких температурах, коли x стає від'ємним, останні три члени не використовуються і рівняння (2.17) зводиться до рівняння (2.5).

2.2. Методи представлення концентрацій компонент розчину

Під час проведення досліджень з моделювання випаровування крапель розчинів та рідинних систем часто виникає необхідність працювати з різними одиницями концентрації компонент розчинів. Базовими серед них є масова та мольна частки.

Масова частка i -го компонента розчину w_i – це відношення маси m_i компонента i до повної маси суміші $m = \sum_i m_i$

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad (2.18)$$

Мольна частка i -ої компоненти розчину x_i – це відношення кількості молів N_i i -го компонента до повної кількості молів суміші $N = \sum_i N_i$

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_i^s N_i} \quad (2.19)$$

Середня молярна маса суміші M може бути виражена через мольні частки компонентів ($M = \sum_i^s x_i M_i$). Часто масові та мольні частки виражаються у відсотках (масових і мольних відповідно).

Можна показати, що виконуються наступні співвідношення між наведеними вище величинами (s позначає число різних компонентів):

$$w_i = \frac{M_i \cdot N_i}{\sum_{j=1}^s M_j \cdot N_j} = \frac{M_i \cdot x_i}{\sum_{j=1}^s M_j \cdot x_j} \quad (2.20)$$

$$x_i = \frac{w_i}{M_i} \cdot M = \frac{w_i / M_i}{\sum_{j=1}^s w_j / M_j} \quad (2.21)$$

На практиці використовуються також інші величини для концентрації компонент в розчині. Особливо це має місце для бінарних розчинів: розчинена речовина (1)–розчинник (2).

Можливі одиниці виміру концентрацій бінарних систем представлені у таблиці 2. В таблиці 3 наведено формули для їх перерахунку.

Приклад перерахунку одиниць концентрацій.

Нехай необхідно розрахувати молярність, моляльність та мольну частку сульфату міді (CuSO_4) у воді, якщо масова частка даної солі в розчині становить 16 %, густина розчину $\rho = 1,180$ г/мл, молярні маси води $M_1 = 18,02$ г/моль, сульфату міді $M_2 = 159,6$ г/моль.

Для спрощення розрахунків будемо вважати, що маса всього розчину (m), дорівнює 100 г. За умовою масовий вміст сульфату міді становить 16 %, тобто у заданій кількості розчину знаходиться 16 г сульфату міді (m_1) та 84 г води (m_2).

Знайдемо об'єм розчину:

$$V = m/\rho = 100/1,180 = 84,75 \text{ мл} = 0,08475 \text{ л.}$$

Кількість молів кожного компонента розчину:

$$N_2 = m_2/M_2 = 84/18,02 = 4,6615 \text{ моль};$$

$$N_1 = m_1/M_1 = 16/159,6 = 0,1002 \text{ моль}.$$

Загальна кількість молів речовин у розчині:

$$N = N_2 + N_1 = 4,6615 + 0,1002 = 4,7617 \text{ моль}.$$

Молярність сульфату міді:

$$C_{N1} = N_1/V = 0,1002/0,08475 = 1,182 \text{ моль/л}.$$

Моляльність сульфату міді (m_2):

$$C_{m1} = N_2 \cdot 1000/m_2 = 0,1002 \cdot 1000/84 = 1,193 \text{ моль/кг}.$$

Мольна частка сульфату міді в розчині:

$$x_2 = N_1/\sum N_i = 0,1002/4,7617 = 0,0210 \text{ (або 2,10 \%)}.$$

Таблиця 2

Одиниці можливого представлення концентрацій у бінарному розчині

Назва позначення	Визначення	Розрахункова формула	Розмірність
Масова частка w_1	Відношення маси розчиненої речовини m_1 до маси розчину m	$w_1 = \frac{m_1}{m}$	немає
Молярна частка x_1	Відношення кількості розчиненої речовини N_1 до загальної кількості всіх речовин у розчині	$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$	Немає
Молярна концентрація (молярність) C_M	Відношення кількості розчиненої речовини N_1 до об'єму розчину V	$C_M = \frac{N_1}{V}$	моль/л
Моляльна концентрація (моляльність) C_m	Відношення кількості розчиненої речовини N_1 до маси розчинника m_2	$C_m = \frac{N_1}{m_2}$	моль/кг
Нормальна концентрація (нормальність) C_N	Відношення кількості моль-еквівалентів $n_{\text{екв}}$ (грам-еквівалентів $n_{\text{екв}}$) речовини до об'єму розчину V	$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V}$	моль-екв/л грам-екв/л

Спосіб вираження концентрації	W	X	C_M , моль/л	C_m , моль/кг	C_N , моль-екв/л
Масова частка, w	$w = w$	$w = \frac{x \cdot M_1}{x \cdot M_1 + (1-x) \cdot M_2}$	$w = \frac{C_M \cdot M_1}{10^3 \cdot \rho}$	$w = \frac{C_m \cdot M_1}{C_m \cdot M_1 + 1000}$	$w = \frac{C_N \cdot m_e}{10^3 \cdot \rho}$
Мольна частка x	$x = \frac{w \cdot M_2}{w \cdot M_2 + (1-w) \cdot M_1}$	$x = x$	$x = \frac{C_M}{C_M + \frac{10^3 \rho - C_M M_1}{M_2}}$	$x = \frac{C_m}{C_m + \frac{10^3}{M_2}}$	$x = \frac{M_2 m_e C_N}{10^3 \rho C_N + C_N m_e (M_2 - M_1)}$
Молярна концентрація, C_M	$C_M = \frac{10^3 \cdot \rho \cdot w}{M_1}$	$C_M = \frac{1000 \cdot \rho \cdot x}{x \cdot M_1 + M_2 \cdot (1-x)}$	$C_M = C_M$	$C_M = \frac{1000 \cdot \rho \cdot C_m}{C_m \cdot M_1 + 1000}$	$C_M = \frac{C_N}{n_A}$
Моляльна концентрація C_m	$C_m = \frac{10^3 \cdot w}{M_1 (1-w)}$	$C_m = \frac{x 10^3}{M_2 (1-x)}$	$C_m = \frac{C_M}{\rho - C_M \cdot \frac{M_1}{1000}}$	$C_m = C_m$	$C_m = \frac{C_N}{\rho \cdot n_1 - C_N \cdot \frac{M_1}{1000}}$
Нормальна (еквівалентна) концентрація C_N	$C_N = \frac{10^3 \cdot \rho \cdot w}{m_e}$	$C_N = \frac{10^3 \cdot \rho \cdot x \cdot M_1}{m_e (x \cdot M_1 + (1-x) \cdot M_2)}$	$C_N = C_M \cdot n_1$	$C_N = \frac{1000 C_m \rho \cdot n_1}{1000 + C_m M_1}$	$C_N = C_N$

У таблиці використані позначення: M_1 – молярна маса розчиненої речовини (г), m_e – еквівалентна маса розчиненої речовини (г);

n – число еквівалентних мас, що містяться у молярній масі розчиненої речовини ($n_1 = \frac{M_1}{M_e}$); ρ – густина розчину (г/мл); $\rho = \frac{m_{\text{розчину}}}{V_{\text{розчину}}}$

2.3. Ідеальний розчин. Закони Рауля та Генрі

Переважаючою більшістю аерозолів для яких здійснюється моделювання і дослідження випаровування яких має практичний інтерес є системи які є розчинами чи у більш загальному випадку рідинними системами кількох компонент.

В цьому випадку тиск пари над поверхнею краплини стає функцією не тільки температури але й концентрації компонент розчину. В загальному випадку врахування даних залежностей які крім того є функціями часу є надзвичайно складною задачею. При її вирішенні досить часто використовуються різні наближення розроблені у теорії розчинів. Таким чином розуміння того яку модель розчину потрібно вибрати при проведенні моделювання процесу випаровування є важливою складовою задачі. Для вирішення цього завдання необхідним є знання тих припущень які використовувалися під час створення різних моделей розчинів [7].

Базовою серед цих моделей є наближення ідеального розчину. Термодинамічними умовами ідеальності розчину є виконання наступних трьох умов.

1. Внутрішня енергія компонента не залежить від концентрації.

$$E_i^* = E_{0i}; \Delta E_i^0 = 0 \quad (i = 1..k)$$

2. Парціальний молярний об'єм і-го компонента при змішуванні залишається сталим.

$$V_i^* = V_{0i}; \Delta V_i^0 = 0 \quad (i = 1..k)$$

3. Парціальна молярна ентропія і-го компонента при змішуванні зростає на величину $-R \cdot \ln x_i$

$$S_i^* - S_{0i} = -R \cdot \ln x_i \quad (i = 1..k)$$

Використання даних наближень дає вирази:

для хімічного потенціалу і-го компонента розчину:

$$\mu_i = \mu_{0i}(T, P) + \Delta\mu_i = \mu_{0i}(T, P) + \Delta E_i^* + P\Delta V_i^* - T\Delta S_i^* = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln x_i; \quad (2.22)$$

для ентропії:

$$S = -x_1 \frac{\partial \mu_{01}}{\partial T} - x_2 \frac{\partial \mu_{02}}{\partial T} - R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]; \quad (2.23)$$

для ентальпії:

$$H = x_1 \left(\mu_{01} - T \frac{\partial \mu_{01}}{\partial T} \right) - x_2 \left(\mu_{02} - T \frac{\partial \mu_{02}}{\partial T} \right) = x_1 H_{01} + x_2 H_{02}; \quad (2.24)$$

вільної енергії Гіббса:

$$F = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = x_1 \mu_{01} + x_2 \mu_{02} + RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]; \quad (2.25)$$

для питомого мольного об'єму:

$$V^* = x_1 V_{01} + x_2 V_{02} \quad (2.26)$$

де x_i —мольна частка i -го компоненту, V_i —питомий мольний об'єм i -го компоненту.

Для питомого масового об'єму маємо вираз:

$$V = w_1 \frac{V_{01}}{M_1} + w_2 \frac{V_{02}}{M_2} \quad (2.27)$$

де w_i —масова частка i -го компоненту, M_i —молярна маса i -го компоненту.

Переписавши вираз (2.26) у формі для мольної густини маємо:

$$c = \frac{1}{V^*} = \frac{1}{x_1 V_{01} + x_2 V_{02}} = \frac{1}{\frac{x_1}{n_{01}} + \frac{x_2}{n_{02}}} = \frac{n_{01} * n_{02}}{x_1 * n_{02} + x_2 * n_{01}}. \quad (2.28)$$

Вираз може бути використаний для розрахунку мольної густини речовини краплини за умови виконання наближення ідеального розчину.

При застосуванні моделі ідеального розчину для опису рідини зазвичай вважається, що пара компонент розчину в газовій фазі також описується рівнянням стану ідеального газу. Використання цього наближення призводить до можливості застосування закону Дальтона, коли загальний тиск над поверхнею розчину є сумою парціальних тисків окремих компонент та закону Амага, коли загальний об'єм газової суміші є сумою парціальних об'ємів окремих компонент:

$$P = \sum_{i=1}^k P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_k \quad (2.29)$$

$$V = \sum_{i=1}^k V_i = V_1 + V_2 + \dots + V_k \quad (2.30)$$

де k – число компонентів розчину.

Хімічний потенціал i -го компонента в газовій фазі має вигляд

$$\mu_i^n = \mu_{0i}^n(T) + RT \ln P_i \quad (2.31)$$

Дане припущення справедливе для відносно невисоких значень тиску насиченої пари компонент розчину (до кількох атм), тоді газоподібну фазу можливо розглядати як ідеальну газову суміш. Необхідно зауважити, що в зальному випадку окремі компоненти розчину можуть бути нелеткими і бути відступні у газовій фазі.

Вважаючи, що система «насичена пара – рідкий розчин» є рівноважною, тому за ізобарно-ізотермічних умов ($P, T = const$) та співпадають для газової та рідкої фаз) хімічні потенціали i -го компонента в рідкому розчині й парі однакові:

$$\mu_i^p = \mu_i^n \quad (2.32)$$

Підставляючи рівняння хімічних потенціалів ідеальних розчинів, одержуємо:

$$\begin{aligned} \mu_{0i}^p(T, P) + RT \ln x_i &= \mu_{0i}^n + RT \ln P_i \\ P_i &= x_i \exp \left[\frac{\mu_{0i}^p(T, P) - \mu_{0i}^n}{RT} \right] \end{aligned} \quad (2.33)$$

Тиск пари речовини над чистою речовиною дорівнює P_{0i} , тому при $x_i=1$ (чиста речовина) рівняння переходить в

$$\mu_{0i}^p(T, P) = \mu_{0i}^n + RT \ln P_{0i} \quad (2.34)$$

Підстановка співвідношення (2) в (1) дає:

$$\mu_{0i}^n + RT \ln P_{0i} + RT \ln x_i = \mu_{0i}^n + RT \ln P_i \quad (2.35)$$

Звідки одержується вираз для закону Рауля:

$$P_i = x_i P_{0i} \quad (2.36)$$

Якщо розчин в рідкій фазі складається з 2-х летких компонент і пара цих речовин описується законом ідеального газу, то закон Рауля має бути справедливим як для розчинника та і для розчиненої речовини, тобто:

$$P_i = x_i P_{0i} \quad i=1..2 \quad (2.37)$$

Загальний тиск дорівнює сумі парціальних тисків пари окремих компонентів:

$$P = P_1 + P_2 = P_{02} + (P_{01} - P_{02})x_1 \quad (2.38)$$

З рівняння випливає, що парціальні тиски пари розчинника та розчиненої речовини, а також загальний тиск пари над ідеальним розчином лінійно залежать від складу розчину. Діаграма поведінки тиску представлена на рис.1

З іншого боку за законом Дальтона можна побачити:

$$P_i = y_i P_{\text{заг}} \quad i=1..2 \quad (2.39)$$

де y_i - відносна мольна частка i -го компоненту газовій фазі. Звідси маємо:

$$x_i P_{0i} = P_i = x_i^{\text{nap}} P_{\text{заг}} \quad i=1..2$$

$$(P_{0i} = P_{\text{заг}} \text{ і } x_i = x_i^{\text{nap}}) \text{ або } (x_i \neq x_i^{\text{nap}} \text{ і } P_{0i} \neq P_{\text{заг}}) \quad (2.40)$$

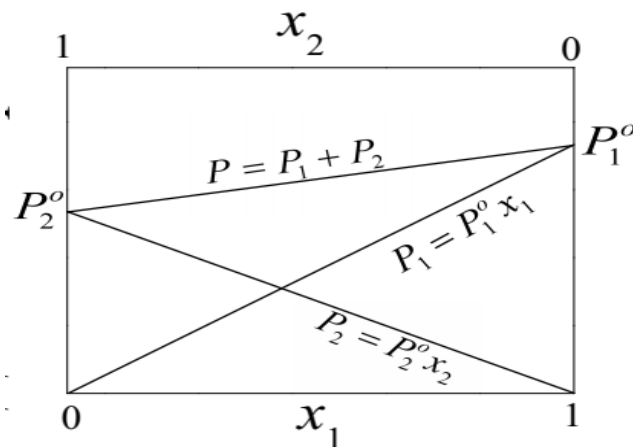


Рис. 1 Діаграма поведінки тиску над поверхнею ідеального розчину.

Таким чином аналіз припущень, які використовувалися під час одержання виразу закону Рауля показує, що припущення про сталість тиску:

$$P = \text{const} = \sum_{i=1}^k P_i \quad (2.41)$$

за довільного співвідношення складових розчину може бути реалізоване або за умови:

$$P = P_{01} = P_{02} = \dots = P_{0k} \quad (2.42)$$

тобто відповідає ситуації коли тиски всіх компонент газової фази є однаковими і дорівнюють загальному тиску. Іншою можливістю є ситуація коли склад газової фази відрізняється від складу розчину.

Продовжимо розглядати бінарний розчин, і позначимо через x мольну частку розчиненої речовини в розчині, тоді $1-x$ – мольна частка розчинника.

Склад пари над розчином виразимо аналогічно: y – мольна частка розчиненої речовини, $(1-y)$ – мольна частка розчинника в парі.

Розв'язуючи рівняння (2.40) для концентрації розчиненої речовини у парі, одержуємо:

$$y = \frac{P_2}{P_{\text{заг}}} = \frac{P_{02}x}{p_{01} + x(p_{02} - p_{01})} = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad \text{де } \alpha = \frac{P_{02}}{P_{01}} \quad (2.43)$$

(α – називають відносною летючістю).

Оскільки:

$$x = \frac{y}{\alpha + (1 - \alpha)y} \quad (2.44)$$

отже, маємо:

$$P_{\text{заг}} = P_{01} + \frac{(P_{02} - P_{01})y}{\alpha + (1 - \alpha)y} = \frac{P_{01} \cdot \alpha}{\alpha + (1 - \alpha)y} = \frac{P_{02}}{\alpha + (1 - \alpha)y} \quad (2.45)$$

Таким чином, загальний тиск пари над ідеальним розчином не є лінійною функцією складу пари.

Відносні співвідношення фаз, що перебувають у рівновазі, можуть бути описані наступним чином.

Нехай загальна кількість речовини в системі дорівнює 1 моль, а загальна кількість компонента 1 дорівнює x_0 . Якщо в рідкій фазі мольна частка розчиненої речовини дорівнює x , а в насиченій парі y , то рівняння матеріального балансу дає:

$$x_0 = my + (1 - m)x \quad (2.46)$$

де m – кількість (моль) пари, $1 - m$ – кількість (моль) рідини. Віднявши з обох частин рівності спочатку x , а потім y , одержимо:

$$m = \frac{x_0 - x}{y - x} \quad \text{та} \quad 1 - m = \frac{y - x_0}{y - x} \quad (2.47)$$

Розділивши рівності почленно один на одного маємо:

$$\frac{m}{1-m} = \frac{x_0 - x}{y - x_0} \quad (2.48)$$

Різниці $x_0 - x$ та $y - x_0$ дорівнюють відріzkам, на які фігуративна точка системи ділить відрізок, що з'єднує сполуки фаз, що перебувають у рівновазі (цей відрізок зветься нода або конода), тому одержуємо наступне правило: маси, що перебувають у рівновазі фаз обернено пропорційні відріzkам, на які фігуративна точка системи ділить ноду. Вищенаведена рівність можна записати у вигляді:

$$m(y - x_0) = (1 - m)(x_0 - x) \quad (2.49)$$

Цей вираз відповідає умові рівноваги важеля, точка опори якого перебуває в x_0 , тому це правило й називається правилом важеля. Воно справедливо для будь-яких діаграм стану

Закон Генрі, як наслідок закону Рауля.

Використовуючи припущення, що насичена пара над бінарним розчином має властивості суміші ідеальних газів для її компонентів можна записати:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2(T) + RT \ln P_2 \\ \underbrace{\mu_1}_{p-p} &= \underbrace{\mu_1(T) + RT \ln P_1}_{\text{пара над розчином}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Якщо температура постійна, то диференціювання (2.50) дає:

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= RT d \ln p_1 \\ d\mu_2 &= RT d \ln p_2 \end{aligned} \quad (2.51)$$

Записуючи рівняння Гіббса-Дюгема для 1 молю суміші:

$$\begin{aligned} x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 &= 0 \\ d \ln P_1 &= -\frac{1-x_1}{x_1} d \ln P_2 \end{aligned} \quad (2.52)$$

Згідно закону Рауля:

$$\begin{aligned} p_2 &= p_{02} x_2 = p_{02} (1 - x_1) \\ dp_2 &= p_{02} dx_2 = -p_{02} dx_1 \end{aligned} \quad (2.53)$$

Тоді:

$$\begin{aligned} d \ln p_2 &= \frac{dp_2}{p_2} = \frac{dp_{02}(1-x_1)}{p_{02}(1-x_1)} = -\frac{dx_1}{1-x_1} \text{ ма} \\ d \ln p_1 &= +\frac{1-x_1}{x_1} \frac{dx_1}{1-x_1} = d \ln x_1 \end{aligned} \quad (2.54)$$

Після інтегрування маємо:

$$\begin{aligned}\ln P_1 &= \ln x_1 + \ln k \\ P_1 &= kx_1\end{aligned}\tag{2.55}$$

Закон Генрі – парціальний тиск пари розчиненої речовини над розчином пропорційний мольній частці розчиненої речовини x_1 . Коефіцієнт пропорційності k має назву константи Генрі. Очевидно, що закон Генрі виконується тільки в тій області концентрацій, де для розчинника виконується закон Рауля. Якщо розчин ідеальний, то закон Рауля виконується для всіх сполук $0 \leq x_1 \leq 1$, а отже й закон Генрі буде виконуватися також у всіх областях концентрацій $1 \geq x_2 \geq 0$, але тоді при $x_2 = 1$, $k = p_{02}$.

Таким чином для ідеальних розчинів можливо записати $p_i = p_{0i} \cdot x_i$. Для неідеальних розчинів закон Рауля (а, отже, і закон Генрі у формі $p_1 = kx_1$) буде виконуватися тільки в області малих концентрацій розчиненої речовини ($x_1 \rightarrow 0$). Такі реальні (не ідеальні) розчини називаються гранично розведеними або нескінченно розведеними розчинами й потрібно розуміти, що для них $p_2 = p_{02}x_2$, $p_1 = kx_1$.

Іншим припущенням, яке використовувалося під час одержання виразу для закону Рауля було припущення, що розчин знаходиться під тиском своєї власної насиченої пари. Більш розповсюдженою є ситуація коли у газовій фазі крім летких компонент розчину присутній інертний компонент або так званий фоновий газ, який є нерозчинним у рідкій фазі. В такому випадку умова сталості тиску $P_{\text{заг}}^n$ в газовій фазі може бути реалізована за рахунок варіації парціального тиску фонового газу. При цьому сума парціальних тисків компонент розчину вже може бути функцією складу розчину. Вираз (2.33) набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned}\mu_{0i}^p(T, P_{\text{заг}}) + RT \ln x_i &= \mu_{0i}^n + RT \ln P_i' \\ P_i' &= x_i \exp \left[\frac{\mu_{0i}^p(T, P_{\text{заг}}) - \mu_{0i}^n}{RT} \right] = x_i P_{0i}'\end{aligned}\tag{2.56}$$

Оскільки загальний тиск $P_{\text{заг}}^n$ є сумою тисків компонент розчину у газовій фазі та парціального тиску фонового газу, то тиск i -го компоненту в газовій фазі P_i'

не співпадає з тиском того ж компоненту у газовій фазі за відсутності фонового газу.

Залежність тиску P'_i від $P_{\text{газ}}$ може бути визначена за використанням термодинамічного співвідношення:

$$\left(\frac{\partial \ln P'_i}{\partial P_{\text{газ}}} \right)_{T, N_i, \dots, N_k} = \frac{V_i^*}{RT} \quad (2.57)$$

де V_i^* – питомий мольний об'єм i -го компоненту в розчині. Вважаючи, що V_i^* не залежить від тиску $P_{\text{газ}}$, інтегрування (2.57) дає вираз:

$$\begin{aligned} \ln P_i &= \ln P'_i + \frac{V_i^* (\sum P_i - P_{\text{газ}}^n)}{RT} \\ \ln P_{0i} &= \ln P'_{0i} + \frac{V_i^* (P_{0i} - P_{\text{газ}}^n)}{RT} \end{aligned} \quad (2.58)$$

На основі виразу (2.58) та (2.56) одержимо:

$$\begin{aligned} \ln P_i &= \ln x_i + \ln P_{0i} + \frac{V_i^* (\sum P_i - P_{\text{газ}}^n)}{RT} \\ P_i &= x_i P_{0i} \exp \left[\frac{V_i^* (\sum P_i - P_{\text{газ}}^n)}{RT} \right] \end{aligned} \quad (2.59)$$

Даний вираз є узагальненням закону Рауля. Однак чисельні розрахунки

показують, що вираз $\frac{V_i^* (\sum P_i - P_{\text{газ}}^n)}{RT}$ є малим, тому впливом експоненти можливо знехтувати.

2.4. Фугітивність та активність. Коефіцієнти активності.

В загальному випадку поведінка розчинів не описується законами для ідеальних розчинів зокрема законами Рауля у формі $P_i = x_i P_{0i}(P, T)$. Якщо експериментальне значення тиску насиченої пари над реальним розчином відрізняється від модельного, розрахованого для наближення ідеального розчину,

в більшу сторону, то дане відхилення від закону Рауля (відхилення від ідеальності) називаються позитивними, а якщо менше – негативними. Знак і величина відхилення залежать від природи розчинника й розчиненої речовини. Головним чином воно пов'язане з енергією взаємодії однорідних і різнорідних молекул, а також з розмірами молекул обох компонентів.

Якщо сили міжмолекулярної взаємодії між однорідними й різнорідними молекулами значно відрізняються, то утворення розчину буде супроводжуватися зміною об'єму й виділенням або поглинанням теплоти. В тому випадку, якщо різнорідні молекули притягаються слабкіше однорідних, то змішання компонентів приведе до ослаблення загальної міжмолекулярної взаємодії, у результаті процес розчинення протікає зі збільшенням об'єму й поглинанням теплоти. Вихід молекул з такого розчину стає легшим, отже тиск пари буде вище, ніж розрахований за законом Рауля, тобто має місце додатне відхилення від законів ідеальних розчинів. Якщо ж різнорідні молекули притягаються сильніше, ніж однорідні, то при змішанні таких компонентів об'єм зменшиться й виділиться певна кількість теплоти. Парціальний тиск пари в такому випадку буде нижче, ніж для ідеального розчину тих самих компонент, тобто будуть спостерігатися негативні відхилення від законів ідеальних розчинів.

Формалізм Льюїса. Фугітивність та активність компонент розчину.

Розглянемо феноменологічний опис, який може бути застосовний до будь-яких розчинів. Нагадаємо, що для випадку ідеального газу вираз для хімічного потенціалу може бути записаний :

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln y_i = \psi_i(T) + RT \ln P + RT \ln y_i = \psi_i(T) + RT \ln P_i \quad (2.60)$$

де $\psi_i(T)$ – виділена частина хімічного потенціалу, яка є функцією лише температури.

Даний вираз можна використати для побудови мольних парціальних функцій, знаючи які, можливо визначити повні термодинамічні функції та у багатьох випадках функції змішування. Однак використання цих функцій досить

незручне. Основний недолік полягає в тому, що функція μ_i прямує до $-\infty$ при $y_i \rightarrow 0$, що наочно видно для випадку ідеального розчину. Прямування до $-\infty$ при $y_i \rightarrow 0$ функції μ_i обумовлене тим, що вона містить у собі \bar{s}_{3M} . Прямування \bar{s}_{3M} до $+\infty$ при $y_i \rightarrow 0$ обумовлене тим, що вже при додаванні в систему одного першого атома i у системі виникає новий хаос.

Для усунення цього недоліку використовується інший спосіб опису розчинів, запропонований Льюїсом і заснований на заміні мольних парціальних функцій такими величинами як фугітивності і активності компонент розчину.

Фугітивність компоненту розчину вводиться таким чином, щоб хімічний потенціал компоненту будь-якого реального розчину міг бути представлений наступним чином:

$$\mu_i^{id}(T, P) = \psi_i(T) + RT \ln P_i \rightarrow \mu_i(T, P) = \psi_i(T) + RT \ln f_i(P) \quad (2.61)$$

Запропонований Льюїсом вираз для хімічного потенціалу є подібним до виразу для хімічного потенціалу компоненту суміші ідеальних газів, однак замість парціального тиску компоненту вводиться його фугітивність. Формально можна визначити суміш ідеальних газів, як таку, де $f_i = P_i$.

Виразимо функцію $\psi_i(T)$ з хімічного потенціалу ідеального газу $\psi_i(T) = \mu_i - RT \ln P_i$ і для фугітивності i -го компоненту одержимо:

$$f_i = P_i \exp \frac{\mu_i - \mu_i^{id}}{RT} \quad (2.62)$$

де μ_i^{id} - хімічний потенціал тієї ж речовини в стані ідеального газу. З формули (2.62) можна бачити, що реальні розчини наближаються по своїй поведінці до розчинів ідеальних газів при необмеженому зростанні T (хоча при цьому потенціальна функція взаємодії може не перетворюватися в нуль).

Диференціюючи (2.61) по P при постійній температурі одержимо:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T \equiv V_i \quad (2.63)$$

Звідки

$$\ln f_i = \frac{1}{RT} \left[\int V_i dP \right]_T \quad (2.64)$$

Таким чином, фугітивність компонента може бути визначена, якщо відома залежність $V_i(P)$.

Активність компонент рідких розчинів.

Поняття фугітивності певної компоненти суміші газів була введена Льюїсом як величина, яка може розглядатися як узагальнений парціальний тиск. Для розчинів рідин аналогічна функція відхилення від ідеальності була названа Льюїсом активністю і вводилася ним таким чином:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i \quad (2.65)$$

Рівняння Гіббса-Дюгема може бути презентовано у вигляді:

$$\sum_{i=1}^K x_i d \ln a_i = 0 \quad (2.66)$$

Крім активності в термодинаміці реальних розчинів вводиться коефіцієнт активності $\gamma_i = a_i / x_i$. Оскільки:

$$RT \ln \gamma_i = RT \ln a_i - RT \ln x_i, \quad (2.67)$$

то коефіцієнт активності являє собою роботу переносу 1 моля i -ого компонента з ідеального розчину в даний реальний розчин.

Отже для неідеальних розчинів:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2.68)$$

де μ_i^* - хімічний потенціал компонента в так званому стандартному стані, коли $a_i = 1$, і який є функцією тільки температури й тиску, тоді як γ_i - функція не тільки температури й тиску, але й концентрації.

Можемо записати:

$$\begin{aligned}\mu_i(\text{розчин}) &= \mu_i(\text{пара}) \\ \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i &= \psi(T) + RT \ln p_i \\ p_i &= \gamma_i x_i e^{(\mu_i^* - \psi(T))/RT}\end{aligned}\quad (2.69)$$

Щоб доповнити визначення коефіцієнта активності γ_i необхідно вказати умови, при яких γ_i стає рівною одиниці. Однак це можна зробити двома способами, оскільки при $x_i \rightarrow 1$ ми наближаємося до закону Рауля, при $x_i \rightarrow 0$ до закону Генрі. Оскільки вибір даної умови можливий двома способами, тому при розрахунках потрібно пам'ятати, що чисельно порівнювати хімічні потенціали речовини можливо тільки, якщо вони віднесені до того самого стандартного стану. Варіанти вибору стандартного стану: симетричний і несиметричний.

1) При симетричному способі за стандартний стан кожного компонента приймається стан чистої речовини, і в цьому стані активність кожного компонента приймається рівною одиниці; відповідно коефіцієнт активності в стандартному стані дорівнює одиниці:

$$\begin{aligned}a_i &\rightarrow 1 \quad \gamma_i \rightarrow 1 \\ \text{при } x_i &\rightarrow 1 \\ i &= 1..2\end{aligned}\quad (2.70)$$

При симетричному способі вибору стандартного стану хімічний потенціал компонента в стандартному стані дорівнює мольній вільній енергії Гіббса чистого компонента за даних температури та тиску:

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i = G_i^0(P, T) + RT \ln a_i \quad (2.71)$$

Для виразу (2.69) якщо $\gamma_i = 1$ при $x_i = 1$, то маємо $e^{(\mu_i^* - \mu_i^0)/RT} = p_{oi}$ при будь-яких x_i . Відповідно $p_i = \gamma_i x_i p_{oi}$ та при $x_i \rightarrow 1$ $\gamma_i \rightarrow 1$ вираз переходить у закон Рауля.

Запишемо умову рівноваги з вибраним симетричним стандартним станом:

$$\begin{aligned}\mu_{i(p)} &= \mu_{i(z)} \\ \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i &= \psi_i(T) + RT \ln p_i\end{aligned}\quad (2.72)$$

Для стандартного стану, як і для будь-якого іншого, так само можна записати:

$$\mu_i^{cm} = \mu_i^0(P, T) = \psi_i(T) + RT \ln p_i^{cm} = \psi_i(T) + RT \ln p_i^0 \quad (2.73)$$

Віднімаючи від (2.72) (2.73), знайдемо:

$$\mu_{i(p)} - \mu_{i(p)}^{cm} = RT \ln a_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^{cm}} = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (2.74)$$

Звідки випливає співвідношення:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}} = \frac{P_i}{P_i^0}, \quad (2.75)$$

яке дозволяє визначити активність даного компонента в розчині як співвідношення тиску пари цього компонента над розчином до тиску його пари в стандартному стані. Активність пропорційна тиску пари (P_i^{ct} - постійна величина) і тому характеризує тенденцію компонента покинути дану фазу. Із цього рівняння випливає, що активність є безрозмірною величиною.

Даний метод застосовується звичайно при вивченні розчинів неелектролітів, коли компоненти необмежено розчинні одна в одній.

2) При несиметричному способі за стандартний стан компонент приймаються їх стани в нескінченно розведеному розчині. За такої умови розчинник підкоряється закону Рауля, і за стандартний стан розчинника так само приймається стан чистої речовини: для розчинника: $a_2 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1$ при $x_2 \rightarrow 1$:

$$\mu_2 = \mu_2^*(P, T) + RT \ln a_2 = G_2^*(P, T) + RT \ln a_2 \quad (2.76)$$

Тиск пари розчиненої речовини підкоряється закону Генрі та за стандартний стан приймається її стан у нескінченно розведеному розчині: коефіцієнт активності наближається до одиниці, коли концентрація наближається до нуля: для розчиненої речовини: $a_2 \rightarrow x_2$, $\gamma_2 \rightarrow 1$ при $x_2 \rightarrow 0$.

Несиметричний спосіб використовується при обмеженій розчинності компонентів (якщо мольні частки деяких компонентів не можуть варіюватися від нуля до одиниці), наприклад, для рідких розчинів твердих речовин і газів.

Якщо коефіцієнт активності розчиненої речовини наближається до одиниці при нескінченному розведенні, то у рівнянні для хімічного потенціалу:

$$\mu_2 = \mu_2^{*'}(P, T) + RT \ln a_2 \quad (2.77)$$

величина $\mu_2^{*'}(P,T)$ є хімічним потенціалом розчиненої речовини в деякому гіпотетичному стані. У цьому стані речовина з активністю, яка дорівнює одиниці, має властивості, характерні для нескінченно розведеного розчину (виконується закон Генрі). Тому тиск насиченої пари чистої речовини в такому гіпотетичному стані дорівнює не P_2^* , а константі Генрі k_2 . І якщо $\gamma_i \rightarrow 1$ то при $x_i \rightarrow 0$ $e^{(\mu_i^* - \mu_i)/RT} \rightarrow k_i$ (константа Генрі) та $p_i \rightarrow k_i x_i$ при $x_i \rightarrow 0$, та за будь-яких x_i $p_i = \gamma_i k_i x_i$.

В таблиці 4 представлено результати розрахунків з порівняння експериментальних значень тиску з розрахованими використовуючи закон Рауля та закон Генрі. Як видно з першого стовпчика таблиці симетричний спосіб показує існування позитивних відхилень від закону Рауля, а останній стовпчик показує відхилення від закону Генрі.

Таблиця 4

Значення тиску насиченої пари над поверхнею розчину ефір–ацетон при 30 °С, експериментальні та розраховані на основі законів Рауля та Генрі p (мм рт ст)

Ацетон	Спосіб 1. $\gamma_i = p_i / p_{oi} x_i$						Спосіб 2	
x_2	P_1	$X_1 P_{01}$	γ_1	P_2	$X_2 P_{02}$	γ_2	$k_2 x_2$	$\gamma_2 = \frac{p_2}{k_2 x_2}$
0	646	646	1,00	0	0	-	0	(1,000)
0,2	535	517	1,03	90	56,6	1,59	117,6	0,766
0,4	440	388	1,13	148	113,2	1,31	235,2	0,630
0,5	391	323	1,21	168	141,5	1,19	294	0,575
0,6	332	258,4	1,28	190	170,0	1,12	353	0,538
0,8	202	129,2	1,56	235	226	1,04	471	0,499
1,0		0	-	283	283	1,00	588*	(0,481)

Неідеальні розчини можуть бути класифіковані таким чином.

Регулярні розчини.

$$\Delta_{mix}H \neq 0, \quad \Delta_{mix}V = 0 \quad \Delta_{mix}S = -R \sum x_i \ln x_i \quad (2.78)$$

За умови коли теплота змішення порівняно невелика, то можна припустити, що відмінність в енергіях взаємодії однорідних і різнорідних молекул у розчині невелика і це не позначається на просторовому розподілі молекул у розчині, яке залишається хаотичним. Інакше кажучи, невелика відмінність в енергіях взаємодії однорідних і різнорідних молекул не викликає збільшення числа однорідних (або різнорідних) молекулярних пар у порівнянні із середнім статистичним. Утакому випадку енергетична перевага цих пар (більше їхнє взаємне притягання) недостатнє для значного порушення хаотичного руху молекул. Ентропія змішання таких розчинів приблизно прирівнюється ентропії змішання ідеальних розчинів, у яких не утворюються переважно які або пари молекул. Регулярні розчини дуже часто утворюються при взаєморозчиненні органічних сполук.

Атермальні розчини. Для них:

$$\Delta_{mix}H = 0, \quad \Delta_{mix}V = 0 \quad \Delta_{mix}S \neq -R \sum x_i \ln x_i \quad (2.79)$$

Відсутність теплоти змішання характерно для ідеального розчину, але й неідеальні розчини можуть мати цю властивість. Такі атермальні розчини можна розглядати як ідеальні по своїх енергетичних властивостях розчини, які не підкоряються закону Рауля внаслідок значної відмінності у величинах молекул компонентів звідси значної відмінності, що й впливає, у молекулярних об'ємах. Збільшення відмінності між мольними об'ємами приводить до від'ємних відхилень від закону Рауля. Атермальні розчини розглядаються як більш загальний випадок, чому ідеальні розчини. Вони є граничним випадком, до якого близькі розчини неполярних компонент з молекулярними об'ємами, що сильно різняться, наприклад, розчини полімерів у своїх мономерях.

Зауважимо на закінчення, що при значно більших як позитивних, так і негативних відхиленнях від законів ідеальних розчинів на залежності загального тиску пари розчину від його сполуки можуть з'явитися екстремуми.

2.5. Розрахунок рівноваги рідина-пара для неідеальних бінарних систем

Формула для розрахунку фугітивності чистої рідини має вигляд:

$$f_i^L(T, P, x_i = 1) = P_{0i}(T) \Phi_i^s \exp \left(\int_{P_{0i}}^P \frac{V_i^L(T, P)}{RT} dP \right) \quad (2.80)$$

Коефіцієнти фугітивності Φ_i^s розраховуються з волюметричних даних для парової фази, однак для типових неасоційованих рідин при температурах значно нижче критичної значення Φ близьке до одиниці. Мольний об'єм рідини $V_i^L(T, P)$ – це відношення молекулярної маси до густини, коли виражається у відповідних одиницях маси на одиницю об'єму. При температурі, що значно перевищує критичну, рідина майже нестислива. У цьому випадку вплив тиску на рідиннофазну фугітивність невеликий, якщо тільки тиск не дуже високий або температура не дуже низька. Експонентний член у рівнянні називається поправкою Пойнтінга.

Умова рівноваги рідина–пара може бути записана у формі:

$$\begin{aligned} P_i^{para} &= y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vp} F_i \text{ де} \\ F_i &= \frac{\Phi_i^s}{\Phi_i} \exp \left(\int_{P_i^{vp}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \right) \end{aligned} \quad (2.81)$$

При цьому за тисків близьких до атмосферного можна вважати що $F_i \approx 1$.

Таким чином рівняння (2.81) може бути спрощене до вигляду:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vp} \quad (2.82)$$

що може бути використаний як основа для розрахунку коефіцієнтів активності. Вони відіграють ключову роль у розрахунках рівноваги пара-рідина. Важливим співвідношенням, яке допомагає з їх визначенням є рівняння Гіббса-Дюгема. Воно встановлює той факт, що коефіцієнти активності індивідуальних компонентів не є незалежними та пов'язані між собою. Для бінарної суміші воно має вигляд:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (2.83)$$

Можливі наступні шляхи використання даного співвідношення

1. Якщо відомі експериментальні залежності $\gamma_1(x_1)$ то шляхом інтегрування (2.83) можливо одержати $\gamma_2(x_2)$.

2. Якщо відомі експериментальні залежності $\gamma_1(x_1)$ та $\gamma_2(x_2)$ то можливо перевірити їх на термодинамічну сумісність, визначивши, описуються чи ні вони з рівнянням (2.83). Якщо виявилось, що вони є несумісними з ним, то потрібно вважати їх ненадійними.

3. Якщо відомі експериментальні дані з γ_1 та γ_2 то можливо інтегрувати рівняння Гіббса-Дюгема і отримати термодинамічні рівняння, які співвідносять γ_1 та γ_2 з x .

Для практичного застосування рівняння Гіббса-Дюгема має бути поєднано з виразом для надлишкової енергії Гіббса тобто величини яка показує перевищення енергії Гіббса для суміші порівняно з енергією яку має ідеальний розчин за тих же значень температури, тиску й складу.

Повна надлишкова енергія Гіббса G^E для бінарного розчину, що містить n_1 молів 1-го компоненту і n_2 молів 2-го компоненту:

$$G^E = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (2.84)$$

Використання рівняння Гіббса-Дюгема дає :

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (2.85)$$

Рівняння (2.84) та (2.85) дозволяють інтерполювати й екстраполювати по координаті складу обмежені експериментальні дані.

Для того щоб виконати ці дії, необхідно, по-перше, вибрати певну математичну модель для G^E яка мала б вид функції складу. По-друге, необхідно на основі цих обмежених даних знайти фіксовані значення констант такої моделі. По-третє, треба розрахувати коефіцієнти активності для будь-якого бажаного складу шляхом диференціювання відповідно до рівнянь (2.86).

В якості прикладу розглянемо просту бінарну суміш. Нехай, необхідно визначити коефіцієнти активності для бінарної суміші у всьому діапазоні складу за

фіксованої температури T . Відомі експериментальні дані із значення тиску пари для певного значення складу розчину $x_1 = x_2 = 1/2$. Виходячи із цього єдиного значення, розраховуємо $\gamma_1(x_1 = 1/2)$ та $\gamma_2(x_2 = 1/2)$. Для спрощення припустимо, що поведінка молекул симетрична, що відповідає ситуації $\gamma_1(x_1 = 1/2) = \gamma_2(x_2 = 1/2)$. Далі необхідно обрати функціональну залежність для G^E серед модельних рівнянь, наведених у таблиці 5. В цьому випадку коли відома активність лише для однієї точки, найбільш зручною буде двочленна модель Моргуліса:

$$G^E = (n_1 + n_2)g^E = (n_1 + n_2)Ax_1x_2, \quad (2.87)$$

де g^E – надлишкова енергія Гіббса на 1 моль суміші, A – параметр, який залежить від температури.

Прирівнюючи рівняння (2.84) та (2.87) та підставляючи величини коефіцієнти активностей, одержуємо для параметру A :

$$A = 2RT \left[\ln \gamma_1 \left(x_1 = \frac{1}{2} \right) + \ln \gamma_2 \left(x_2 = \frac{1}{2} \right) \right] \quad (2.88)$$

Диференціюючи (2.87) одержуємо:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= Ax_2^2 \\ RT \ln \gamma_2 &= Ax_1^2 \end{aligned} \quad (2.89)$$

Використовуючи ці співвідношення, можливо знайти коефіцієнти активності за будь-якого значення x навіть, якщо експериментальні дані отримані тільки для однієї точки. Цей спрощений приклад наочно показує, як концепція надлишкових функцій разом з рівнянням Гіббса-Дюгема може бути використана для інтерполяції або екстраполяції експериментальних даних, пов'язаних зі сполукою. В таблиці 5 представлено деякі з модельних рівнянь, які пов'язують коефіцієнти активності з надлишковою енергією Гіббса. Для даних рівнянь має місце наявність підгоночних параметрів, які залежать від температури.

Таблиця 5

Деякі рівняння моделей для надлишкової енергії Гіббса та відповідні їм вирази для коефіцієнтів активності в бінарних системах [5]

Назва моделі	g^E	Параметри	$\ln \gamma_1 \ln \gamma_2$
Двочленна Моргуліса	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$
Трьохчленна Моргуліса	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
Ван-Лаара	$\frac{g^E}{RT} = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2} \right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1} \right)^{-2}$
Вільсона	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \times \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \times \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
Чотирьохчленна Моргуліса	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A, B, C	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$

NRTL	$g^E = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$ <p>де $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}; \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$</p> $\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12}; \quad \ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21}$	$\frac{\Delta g_{12}}{\alpha_{12}} \quad \Delta g_{21}$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$
UNIQUAC	$g^E = g^F (\text{комбіаторна}) + g^F (\text{енергетична})$ <p>де</p> $g^F (\text{комбіаторна}) = x_1 \ln \left(\frac{\Phi_1}{x_1} \right) + \frac{z}{2} \ln \left(\frac{\Phi_2}{x_2} \right) +$ $+ (q_1 x_1 \theta_1 + q_2 x_2 \ln \theta_2)$ $g^F (\text{енергетична}) = -q_1 x_1 \ln \theta_1 + \theta_1 \tau_1 -$ $-q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_2)$ <p>в яких</p> $\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}; \quad \theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$ $\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT}; \quad \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$ <p>r і q - параметри чистих компонентів, координаційне число z = 10</p>	$\Delta u_{12} \quad \Delta u_{21}$	$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + \Phi_i \times \left[\frac{l_i}{z/2} (r_i - r_j) \right] +$ $+ q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ij}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$ <p>де i = 1, j = 2 чи i = 2, j = 1</p> $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$

У деяких випадках цією залежністю можна знехтувати, особливо, якщо температурний інтервал невеликий. На практиці число підгоночних параметрів, за умови врахування лише бінарної взаємодії, зазвичай дорівнює двом або трьом. Чим більша кількість параметрів, тем кращою-буде апроксимація експериментальних даних. Однак у той же час слід враховувати, що потрібна більша кількість надійних експериментальних даних для визначення цих параметрів.

Спрощення: однопараметричні моделі. Досить часто має місце ситуація, що наявних експериментальних даних для бінарної системи не вистачає для того, щоб розрахувати навіть два (або тим більше три) параметра для моделі взаємодії. В такому випадку можна використовувати двохчленне (однопараметричне) рівняння Моргуліса. Такий розв'язок не можна вважати задовільним, оскільки коефіцієнти активності в реальній бінарній суміші рідко бувають симетричними стосовно мольної частки. У більшості випадків кращі результати досягаються при використанні моделей Ван-Лаара, Вільсона, НРТЛ або ЮНІКВАК, в яких зменшується число параметрів, за рахунок розумних фізичних допущень.

При переході рівняння Ван-Лаара в однопараметричну форму відношення L/U часто може бути замінене відношенням мольних об'ємів $A/B = V_1^L/V_2^L$. Це спрощення не може бути використано для бінарних сумішей, що містять один або два полярних компонента. Перед тем як перейти до спрощення рівняння Вільсона, слід зазначити:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (2.90)$$

де V^L – мольний об'єм чистої рідини а λ_{ij} – енергетичний параметр, що характеризує взаємодія молекули i з молекулою j . Рівняння Вільсона може бути переведене в однопараметричну форму, якщо припустити, що $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ і врахував:

$$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{v,i} - RT) \quad (2.91)$$

де β —коефіцієнт пропорційності, який може бути розрахований за формулою $\beta = 2/z$ де $z \approx 10$ —координаційне число. $\Delta H_{v,i}$ —питома теплота пароутворення i -го компоненту. Схожий вираз може бути записаний для j -го компоненту. Таким чином єдиним підгоночним параметром лишається λ_{ij} .

Для випадку рівняння ЮНІКВАК Абрамсом та Праусніцом було показано, що можна припустити, що:

$$u_{11} = -\frac{\Delta U_1}{q_1}, \quad u_{22} = -\frac{\Delta U_2}{q_2}, \quad (2.92)$$

$$u_{12} = u_{21} = (u_{11}u_{22})^{\frac{1}{2}}(1 - c_{12})$$

де енергія ΔU_i за температур, віддалених від критичної може бути знайдена за допомогою виразу $\Delta U_i \approx \Delta H_{iv} - RT$. Таким чином єдиним підгоночним параметром є c_{12} , значення якого є додатнім для сумішей неполярних рідин і сильно відрізняється від одиниці. Однак для деяких сумішей, що містять полярні компоненти, параметр c_{12} має значення порядку 0,5 і може ставати негативним

Метод розрахунку тиску насиченої пари для ізотермічного випадку. Якщо тиск пари невеликий (зазвичай менше однієї атмосфери) то можливо використовувати рівняння (2.81) при $F_i = 1$.

Процедура побудови включає наступні етапи.

1. Визначають значення тиску насиченої пари чистих компонент P_{01} і P_{02} при температурі суміші T .

2. Передбачається, що існує кілька експериментальних точок для суміші за температури T при різних варіантах складу розчину. В базовому варіанті розрахунку вважається, що їх п'ять, тобто п'яти значенням x (мольних часток розчиненої речовини) відповідають п'ять експериментальних рівноважних значень y (мольних часток розчинника) і P . Для кожної точки розраховуються активності компонент по рівнянням

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_{01}} \quad (2.93)$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_{02}}$$

3. Для кожної точки розраховують надлишкову мольну енергію Гіббса g^E :

$$g^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (2.94)$$

4. Вибирають одне з рівнянь для g^E , наведених у таблиці та підбирають константи цього рівняння таким чином, щоб мінімізувати розбіжність між значеннями g^E розрахованим по обраному рівнянню та експериментальним даним.

5. Використовуючи рівняння, знаходять γ_1 та γ_2 при довільно обраних значеннях x_1 у діапазоні від $x_1 = 0$ до $x_1 = 1$.

6. Для кожного обраного значення x_1 знаходять відповідні значення y_1 і P шляхом розв'язку рівнянь (2.93), використовуючи співвідношення масового балансу $x_2 = 1 - x_1$ і $y_2 = 1 - y_1$. За отриманими результатами будують діаграми $y-x$ і $P-x$.

Найбільш важливий тут етап 4. Необхідно бути впевненими, що отримані у рівнянні для g^E константи будуть найкращими. Для цього часто необхідно визначити які вагові коефіцієнти потрібно вказати для кожної з п'яти окремих експериментальних точок. Деякі із цих точок можуть бути більш надійні, ніж інші. При визначенні констант найбільш інформативними є точки, які знаходяться на кінцях шкали складу, тобто y_1 при малих x_1 та y_2 при малих x_2 . На жаль, одержання саме цих експериментальних даних на практиці представляє найбільші труднощі.

Метод розрахунку тиску насиченої пари для ізобаричного випадку. Нехай необхідно одержати дві діаграми: $y-x$ і $T-x$ за деякого постійного тиску P . Використовуючи те саме припущення, що оскільки тиск невеликий, знову можна використати рівняння з $F_i = 1$. Процедура побудови цих діаграм включає наступні етапи.

1. Знаходять тиски пари чистих компонент P_{01} і P_{02} та будують графіки залежності (або знаходять аналітичні вирази) P_{01} та P_{02} від температури для діапазону значень, де $P_{01} \approx P$ та $P_{02} \approx P$.

2. Вважають, що є кілька експериментальних точок для суміші при тиску P або при якому-небудь іншому тиску, який не дуже відрізняється від P , або, можливо, при деякій постійній температурі, при якій загальний тиск достатньо близько до P . Як і в попередньому випадку, для визначеності вважається, що число точок дорівнює п'яти. Коли говорять про експериментальну точку, то вважають, як і раніше, що для деякого значення x_1 існують відповідні рівноважні експериментальні значення y_1 , T та повного тиску. Розраховують коефіцієнти активності γ_1 та γ_2 по рівняннях для кожної з п'яти точок. Значення тиску компонент в P_{01} і P_{02} для кожної точки визначаються для експериментального значення температури. В цих рівняннях у якості P використовується експериментально отримане значення повного тиску. Виміряне значення повного тиску не співпадає з тим значенням, для якого будуються діаграми.

3. Розраховують по рівнянню надлишкову мольну енергію Гіббса для кожної з п'яти точок.

4. Вибирають одне з рівнянь для g^E по таблиці 4. Як і для етапу 4 попереднього (ізотермічного) випадку, знаходять константи рівняння, які дають мінімальні розбіжності між значеннями, що розраховуються, g^E і отриманими на етапі 3. Якщо експериментальні дані, які використовували в рівнянні є скоріше ізобаричними, ніж ізотермічними, те має сенс вибрати вираз для g^E , яке включає температуру в явному вигляді. Такий підхід може, однак, ускладнити розрахунки на етапі 6.

5. Диференціюючи рівняння знаходять γ_1 та γ_2 як функції x .

6. Вибирають ряд довільних значень x_1 у діапазоні від $x_1 = 0$ до $x_1 = 1$. Для кожного x_1 вирішують методом послідовних наближень систему із двох рівнянь фазової рівноваги (2.93) відносно y_2 і T . У цих рівняннях використовується значення повного тиску P , для якого будуються діаграми рівноваги. Спільний

розв'язок рівнянь (2.93) вимагає використання методу послідовних наближень тому, що при даному x невідомі як y , так і T а P_{01} і P_{02} є сильно нелінійними функціями T .

Крім того коефіцієнти активності γ_1 та γ_2 можуть також змінюватися з зміною температури, як із зміною x , залежно від того, яке рівняння було обрано на етапі 4. При спільному розв'язку двох рівнянь рівноваги, найбільше правильним вважається визначати розумне значення температури для кожного обраного значення x_1 . Використовуючи таке допущення по температурі, слід розрахувати y_1 і y_2 по рівняннях ((2.93). Після того перевіряється виконання умови $y_1 + y_2 = 1$. При невиконанні слід повторити розрахунки з іншим значенням температури. Таким способом для фіксованого P и для кожного обраного значення x слід знаходити відповідні рівноважні значення y і T . При необхідності можна врахувати, що в загальному випадку $F_i \neq 1$. У такому випадку розрахунки будуть дещо більш складними.

При використанні даного алгоритму для розрахунку параметрів рівноваги, точність будь-якого розрахунку залежить у першу чергу від того, наскільки точно рівняння для g^E описує поведінку суміші за конкретних значень температури, тиску й складу розчину, для яких проводяться розрахунки. Більше того точність часто залежить не стільки від алгебраїчної форми рівняння для g^E , скільки від точності при визначенні значень його констант. В свою чергу ця надійність залежить від кількості і якості експериментальних даних, використаних для визначення констант. Незважаючи на те, що деякі рівняння для g^E , наведені у таблиці мають більш глибоке теоретичне підґрунтя, ніж інші, всі вони мають емпіричне походження.

Більш сучасні рівняння для g^E (Вільсона, НРТЛ і ЮНІКВАК) надійніше старих оскільки, за рахунок використання двох або трьох підгоночних параметрів, вони можуть точно описати навіть сильно неідеальну поведінку розчинів. Найбільш старе з рівнянь для g^E —рівняння Моргуліса— є рядом по ступенях мольної частки. При використанні степеневих рядів завжди можна підвищити точність їх

використання шляхом включення членів більш високого порядку, причому кожний член множиться на емпірично обумовлений коефіцієнт. Так рівняння Ван-Лаара являє собою також степеневий ряд по ефективних об'ємних частках, але на практиці цей ряд завжди обривається після квадратичного члена. Однак включення членів вищого порядку у вираз для g^E є незручним, оскільки наступне диференціювання з метою знаходження γ_1 та γ_2 може приводити до появи випадкових максимумів або мінімумів. Бажаним підходом до вибору рівняння для g^E є підхід при якому воно обирається таким чином, щоб в його основі була порівняно проста модель і яке містить тільки два (або, у крайньому випадку, три) підгоночні параметри бінарної взаємодії. Необхідно пам'ятати, щоб знайти «кращі» параметри бінарної взаємодії, використовуються експериментальні дані. Оскільки експериментальні дані завжди мають певну точність, часто трапляється, що вони можуть з однаковим успіхом відповідати декільком наборам параметрів бінарної взаємодії в межах точності експерименту. Лише якщо експериментальних даних багато й вони мають високу точність, обґрунтоване використання більш ніж трьох підгоночних параметрів.

2.6. Рівновага фаз для викривленої поверхні в однокомпонентних системах

Для однокомпонентної рідини поверхневий натяг σ може бути розрахований як робота зовнішніх сил при ізотермічному збільшенні площі поверхні за постійного об'єму (тобто він відповідає збільшенню енергії Гельмгольца F). Таким чином $F = \sigma$. Згідно рівнянню Гіббса-Гельмгольца:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \quad (2.95)$$

Позначивши повну поверхневу енергію через ε , можна переписати рівняння (2.95) для поверхні:

$$\varepsilon = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v \quad (2.96)$$

За підвищення температури кінетична енергія молекул, що рухаються, збільшується, поверхневий натяг при цьому зменшується. При наближенні до критичної температури $T_{\text{кр}}$ густини співіснуючих фаз (рідини й пари) зближаються. При досягненні $T_{\text{кр}}$ границя розділу фаз зникає й поверхневий натяг стає рівним нулю. Для багатьох речовин експериментально показано, що для не дуже великого температурного інтервалу зменшення σ з температурою описується формулою:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \alpha \sigma_0 \quad (2.97)$$

де α – константа, σ_0 – поверхневий натяг при обраній початковій температурі. Величина α для різних рідин лежить в інтервалі. $0,002 \div 0,004$ 1/К.

Рівновага фаз для випадку викривленої поверхні. Капілярність.

Молекула рідини, що перебуває на опуклій поверхні, буде знаходитися під дією рівнодійної сили, спрямованої в середину рідини, яка менша, ніж для пласкої поверхні. Для ввігнутої поверхні дана сила навпаки буде більшою. Це викликано тим що для пласкої поверхні тиск в обох співіснуючих фазах однаковий, але для викривленої поверхні в умовах рівноваги виникає додатковий тиск, спрямований в у напрямку тієї фази, в напрямку якої поверхня ввігнута. Дана різниця тисків, що виникає по обидві сторони викривленої поверхні рідини, має назву капілярного (або лапласового) тиску.

Величина капілярного тиску залежить від кривизни поверхні та поверхневого натягу і може бути описана рівнянням Лапласа.

Розглянемо елементарну ділянку викривленої поверхні із площею:

$$S = l_1 * l_2 \quad (2.98)$$

Якщо r_1 і r_2 – радіуси кривизни криволінійних відрізків l_1 і l_2 , то площа S рівна:

$$S = l_1 * l_2 = r_1 \varphi_1 * r_2 \varphi_2 \quad (2.99)$$

де φ_1 і φ_2 – відповідні центральні кути (мал. 2).

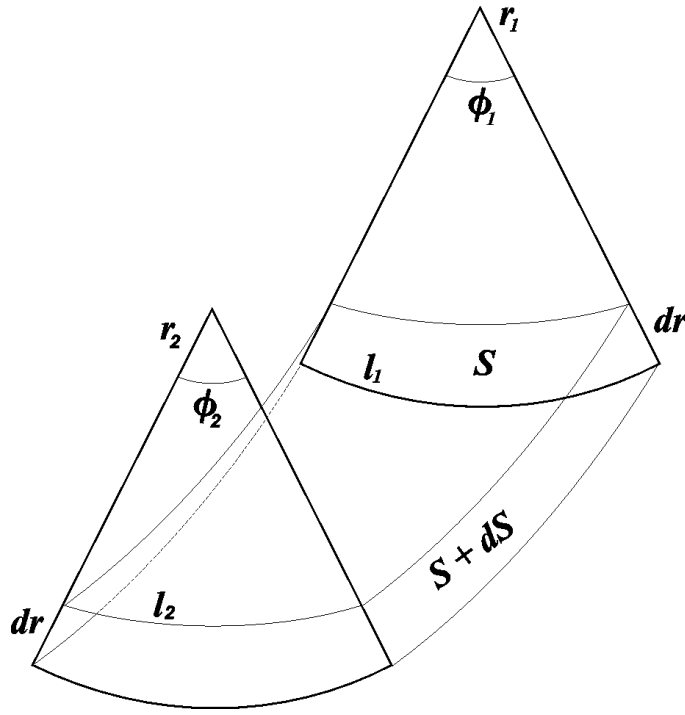


Рис. 2. Елементарна ділянка викривленої поверхні

Якщо під дією, викликаним різницею тисків ΔP по обидві сторони поверхні, сама поверхня змістилася на величину dr без зміни кривизни, то відбулося збільшення цієї поверхні на величину ds . Витрачена робота dw може бути обчислено двома способами: робота dw дорівнює добутку сили на шлях:

$$dw = \Delta P S dr \quad (2.100)$$

але та робота dw дорівнює добутку поверхневого натягу на приріст поверхні:

$$dw = \sigma ds. \quad (2.101)$$

Тому:

$$\sigma ds = \Delta P S dr = \varphi_1 \varphi_2 r_1 r_2 \Delta P dr. \quad (2.102)$$

Знайдемо ds :

$$ds = \varphi_1 \varphi_2 (r_1 + dr)(r_2 + dr) - \varphi_1 \varphi_2 r_1 r_2. \quad (2.103)$$

Після нескладних перетворень, зневажаючи членом $(dr)^2$ як величиною нескінченно малою другого порядку, одержимо:

$$ds = \varphi_1 \varphi_2 r_1 dr - \varphi_1 \varphi_2 r_2 dr \quad (2.104)$$

Підставимо рівняння (2.104) у рівняння (2.102) і розділимо обидві частини рівняння на $r_1 r_2 \varphi_1 \varphi_2$, одержимо формулу Лапласа, що виражає надлишок тиску з боку ввігнутої поверхні:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.105)$$

Якщо поверхня сферична, то $r_1 = r_2$ і лапласів тиск дорівнює:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.106)$$

Внаслідок існування лапласового тиску величина тиску насиченої пари рідини при даній температурі залежить від форми поверхні.

Рівняння Томсона.

Отже нехай, через r —радіус сферичної поверхні розділу фаз (радіус краплини), P_0 —тиск насиченої пари над пласкою поверхнею ($r = \infty$), P —тиск над опуклою поверхнею. Перенесемо деяку кількість рідини dm із плоскої поверхні рідини в краплину радіуса r шляхом ізотермічного випаровування при тиску P_0 , стиску пари від P_0 до P та наступної ізотермічної конденсації при P . Оскільки роботи випаровування і конденсації однакові і протилежні за знаком, то загальна робота переносу dW , виконана над системою над системою, буде роботою з стиску пари:

$$dW_1 = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (2.107)$$

де M —молярна маса речовини.

З іншого боку, у результаті переносу dm речовини збільшується маса краплі за рахунок збільшення її радіуса на dr і поверхня на ds , що вимагає витрати енергії на роботу проти сил поверхневого натягу (роботу збільшення поверхні).

В обох випадках здійснюється перенос кількості dm , тому роботи dW_1 і dW_2 рівні по абсолютній величині й протилежні за знаком:

$$\frac{dm}{M} \cdot RT \ln \frac{P_0}{P} = -\sigma dS \quad (2.108)$$

Так як маса m краплі з радіусом r дорівнює $m = 4/3 \pi r^3 \rho$, де ρ - густина рідини тобто $dm = 4 \pi r^2 \rho dr$. Площа поверхні краплини $S = 4 \pi r^2$, тому $ds = 8 \pi r dr$. Підставимо ці значення dm і ds у рівняння (2.108) і розв'яжемо його відносно r . Одержимо рівняння Томсона для опуклої поверхні:

$$r = - \frac{2\sigma V^*}{RT \ln \frac{P}{P_0}} \quad (2.109)$$

де $V^* = \frac{M}{\rho}$ – молярний об'єм рідини .

Для увігнутої поверхні кривизна негативна, тому маємо:

$$r = - \frac{2\sigma V}{RT \ln \frac{P}{P_0}} \quad (2.110)$$

Рівняння Томсона (Кельвіна) і рівняння Лапласа є основними рівняннями фізичної хімії поверхневих явищ.

Наслідки з отриманих рівнянь.

Тиск насиченої пари рідини P_0 над пласкою поверхнею (поверхня з $r = \infty$) менше, чим тиск пари над краплею радіуса r ($P_0 < P$), але більше, ніж тиск пари P над увігнутою поверхнею ($r < 0$, $P_0 > P$).

Чим менше радіус краплини, тим більше рівноважний тиск її насиченої пари, і, отже, тем вище значення хімічного потенціалу рідини, тобто проте стійко її стан. Саме тому малі краплини, які створюють більший тиск пари, випаровуються швидше. Речовина, яка випарувалася, може зконденсувати на поверхню більших крапель і на пласкій поверхні. Такий процес росту великих часток за рахунок зникнення малих називається ізотермічною перегонкою. Таким чином, полідисперсна система термодинамічно нерівновжана а тому нестійка.

Рівновага твердих часток стосовно рідкого розчину можна виразити рівнянням, подібним з рівнянням Томсона. У розчині заходом інтенсивності

переходу речовини в іншу фазу є концентрація насиченого розчину, і тоді стосовно до дисперсної системи тверда фаза – розчин можна записати:

$$r = \frac{2\sigma V}{RT \ln C/C_0} \quad (2.111)$$

де C_0 – концентрація насиченого розчину, C – концентрація речовини в розчині, рівноважному із кристаликами розміром r . Тому при розчиненні високодисперсних речовин можна одержати концентрацію розчину вище звичайної розчинності.

Термодинамічна нерівно важність таких систем зумовлює перекристалізацію речовини – ріст великих кристалів у пересиченому розчині за рахунок розчинення дрібних. Наприклад, для BaSO_4 знайдене, що розчинність часток з розміром $r = 2$ мкм рівна 15,3 ммоль/л, а розчинність часток з розміром $r = 0,3$ мкм дорівнює 18,2 ммоль/л. При підстановці цих даних у рівняння знайдемо для величини τ $\tau_{\text{ж}} = 1250 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

2.7. Розчини електролітів. Електролітична дисоціація.

Для розчинів електролітів необхідно в рівняння для їх властивостей вводити так званий поправочний ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, який показує, що число часток у розчині більше, ніж число молекул розчиненої речовини. Ця обставина, а також той факт, що ці розчини електропровідні, дозволили Арреніусу (в 1883 – 1887 роках) розробити теорію електролітичної дисоціації, яка заснована на трьох постулатах:

Деякі речовини мають здатність при розчиненні у відповідних розчинниках розпадатися на протилежно заряджені частки – іони, які полягають або з окремих атомів, або із групи атомів.

Дисоціація молекул на іони є неповною й характеризується ступенем дисоціації α . Якщо молекула дає ν іонів, то ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа:

$$i = 1 + \alpha (\nu - 1). \quad (2.112)$$

Якщо сили взаємодії між іонами відсутні, то розчини електролітів поведуться подібно ідеальним газовим системам. Хоча дане припущення прямо не

висловлювалося, але саме воно лежить в основі всіх кількісних співвідношень, отриманих авторами базової теорії електролітичної дисоціації.

Для бінарного електроліту типу КА (катіон-аніон) з концентрацією c константа дисоціації K та ступінь дисоціації α зв'язані відношенням:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad \text{або врахувавши що } V = \frac{1}{c} \quad (2.113)$$

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad \text{закон розведення Оствальда}$$

Використовуючи рівняння Дюгема-Гіббса, одержимо деякі базові вирази для поведінки розчиненого електроліту. Позначимо індексами 1 і 2 властивості електроліту, і, відповідно, розчинника. Якщо розчин бінарний, то:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (2.114)$$

Якщо для катіона й аніона

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (2.115)$$

то для розчину в цілому маємо:

$$\begin{aligned} x_2 d \mu_2 + x_+ d \mu_+ + x_- d \mu_- &= 0 \\ x_2 d \ln a_2 + x_+ d \ln a_+ + x_- d \ln a_- &= 0 \\ x_+ d \ln a_+ + x_- d \ln a_- - x_2 d \ln a_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.116)$$

Якщо електроліт $K_{v^+} A_{v^-}$ диссоціює по реакції:

$$K_{v^+} A_{v^-} = v_+ K^{Z_+} + v_- A^{Z_-} \quad (2.117)$$

де:

$$\begin{aligned} x_+ &= v_+ x_1, & x_- &= v_- x_1, & \text{відповідно} \\ v_+ d \ln a_+ + v_- d \ln a_- - d \ln a_2 &= 0, \end{aligned} \quad (2.118)$$

отже:

$$d \ln \frac{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}{a_2} = 0 \quad (2.119)$$

іншими словами: $\frac{a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}}{a_2} = \text{const}$

Стандартний стан вибираємо так:

$$\left. \begin{aligned} \lim a_+ &\rightarrow x_+ = x_1 \cdot \nu_+ \\ \lim a_- &\rightarrow x_- = x_1 \cdot \nu_- \end{aligned} \right\} \text{ при } x_1 \rightarrow 0 \quad (2.120)$$

а стандартний стан для a_1 вибираємо так, щоб $const = 1$, тобто

$$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = a_1$$

Оскільки активності іонів ізольовано визначити неможливо, введемо визначення середньої іонної активності:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})} \quad (2.121)$$

де $\nu = \nu_+ + \nu_-$ і $a_{\pm}^{\nu} = a_1$

Маємо:

$$\begin{aligned} a_+ &= \gamma_+ x_+, \quad a_- = \gamma_- x_-, \\ x_+ &= \nu_+ \cdot x_2, \quad x_- = \nu_- \cdot x_2 \end{aligned} \quad (2.122)$$

Звідси:

$$\begin{aligned} x_{\pm} &= (x_+^{\nu_+} \cdot x_-^{\nu_-})^{1/\nu} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot x_2; \\ a_{\pm} &= \gamma_{\pm} \cdot x_{\pm}, \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \\ a_{\pm} &= \gamma_{\pm} x_{\pm} = \gamma_{\pm} (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot x_2 = L \gamma_{\pm} x_2 \end{aligned} \quad (2.123)$$

Величина $L = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ залежить від валентного типу електроліту.

Приклад. Обчислимо при 100 °С тиск насиченої пари води над розчином, який містить 5 г NaOH у 180 г води. Вважається, що ступінь дисоціації гідроксиду натрію дорівнює 0,8.

Розв'язок: розрахуємо ізотонічний коефіцієнт:

$$i = 1 + ((n - 1) \cdot \alpha) = 1 + 0,8((2 - 1) \cdot 1) = 1,8$$

Зниження тиску пари над розчином обчислюємо згідно закону Рауля:

$$\Delta P = P_o - P = i * P_o * n / (N + n),$$

де P_o - тиск пари над чистим розчинником; n - число молів NaOH, N - число молів води.

Тиск насиченої пари над водою при 100 °С дорівнює 101,33 кПа або 760 мм рт. ст. Молярна маса NaOH становить 40 г/моль, молярна маса води 18 г/моль. Отже, $n = 5/40 = 0,125$ моль, $N = 180/18 = 10$ моль. Звідси маємо:

$$P = 101,3 \text{ кПа} * (1,8 * (0,125 \text{ моль} / (10 \text{ моль} + 0,125 \text{ моль}))) = 2,23 \text{ кПа}$$

Знаходимо шуканий тиск насиченого пари над розчином

$$P = P_o - \Delta P = 101,33 \text{ кПа} - 2,23 \text{ кПа} = 99,1 \text{ кПа}.$$

Одержане значення може бути використане для порівняння з експериментальними даними якщо відбувається перевірка на можливість застосування моделі ідеального розчину при проведенні моделювання процесу випаровування.

3. ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ДИФУЗІЇ

3.1. Вибір системи відліку

Як було вказано при огляді припущень використаних Максвелом в своїй моделі процес масопереносу від краплини має відбуватися шляхом дифузії, однак врахування існування градієнту фонового газу системи призвело до передбачення існування конвективного потоку, який здатен впливати на процес випаровування. Врахування таких потоків вимагає розуміння поняття гідродинамічної швидкості та її зв'язку з теоретичними моделями. Для цього розглянемо основні поняття явища дифузії.

Під дифузією зазвичай розуміється переніс речовини з однієї області простору в іншу у межах однієї фази [8, 9]. При цьому вважається що відсутнє перемішування (механічним способом або конвекцією). Експериментальний і теоретичний розгляд зокрема методами нерівноважної термодинаміки показують, що дифузія має місце за наявності градієнта тиску (бародифузія), градієнта температури (термодифузія), а також градієнта концентрації (молекулярна дифузія). В нерівноважній термодинаміці показано що всі ці потоки є узагальненням явища дифузії внаслідок існування градієнту хімічного потенціалу. Додатковим фактором, який може спричинити її наявність є присутність зовнішніх сил.

Дифузійний потік – це потік i -го компонента суміші відносно неї. Але сама суміш при цьому може рухатися як ціле. Таким чином дифузійний потік – це потік i -го компонента суміші відносно неї в деякій системі координат. В нерівноважній термодинаміці базовою координатною системою є система пов'язана із середньою масовою швидкістю:

$$J_i = \rho_i(v_i - v^m), \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (3.1)$$

де J_i – дифузійний потік i -го компонента, v^m – середня масова швидкість:

$$v^m = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \text{ або } v = \sum_k w_k v_k \quad (3.2)$$

$$\text{де } w_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \quad \sum_i w_i = 1$$

Звідси одержується умова, що:

$$\sum_{i=1}^n J_i = \sum_{i=1}^n \rho_i (v_i - v^m) = 0. \quad (3.3)$$

Узагальнюючи умову (3.4) одержуємо:

$$v^a = \sum_{i=1}^n a_i v_i, \quad \left(\sum_{i=1}^n a_i = 1 \right), \quad \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{w_i} J_i = 0 \quad (3.4)$$

де a_i – ваговий коефіцієнт.

Рух відносно системи координат пов'язаної із середньою молярною швидкістю описується рівняннями:

$$v^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{\sum_{i=1}^n c_i} \text{ або } v^* = \sum_k x_k v_k \text{ де } x_i = \frac{c_i}{c}, \quad \sum_i x_i = 1 \quad (3.5)$$

$$J_i^* = \rho_i (v_i - v^*), \quad \sum_{i=1}^n \frac{J_i^*}{M_i} = 0$$

Рух відносно системи координат пов'язаної із середньою об'ємною швидкістю описується рівняннями:

$$v^V = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i V_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i V_i} \text{ або } v^V = \sum_k \rho_k V_k v_k \quad \sum_i \rho_i V_i = 1 \quad (3.6)$$

$$J_i^V = \rho_i (v_i - v^V), \quad \sum_{i=1}^n V_i J_i^V = 0$$

V_i – питома масова об'єм.

Для переходу з однієї системи, від одного дифузійного потоку до іншого маємо:

$$J_i \equiv \rho_i(v_i - v) \rightarrow J'_i \equiv \rho_i(v_i - v'). \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} v &= \sum_i a_i v_i & v' &= \sum_i a'_i v_i, \\ \sum_i a_i &= 1 & \sum_i a'_i &= 1 \\ \sum_i \frac{a_i}{w_i} J_i &= 0 & \sum_i \frac{a'_i}{w'_i} J'_i &= 0, \end{aligned} \quad (3.8)$$

Звідки отримуємо загальну формулу для переходу від системи центра мас до довільної системи координат:

$$J'_i = J_i - \rho_i \sum_j \frac{a'_j}{\rho_j} J_j \quad (3.9)$$

Використовуючи вираз (3.9) та підставляючи туди вагові коефіцієнти для системи відліку пов'язаною з середньою мольною швидкістю та враховуючи $\rho_i = M_i c_i$ одержуємо:

$$J_i^* = J_i - x_i M_i \sum_j^n \frac{J_j}{M_j} \quad (3.10)$$

Так само використовуючи вираз (3.9) та підставляючи туди вагові коефіцієнти для системи відліку пов'язаною з середньою об'ємною швидкістю та враховуючи $\rho_i = M_i c_i$ одержуємо:

$$J_i^V = J_i - \rho_i \sum_{j=1}^n V_j J_j \quad (3.11)$$

Таким чином існує як мінімум три системи відліку відносно яких може бути описано дифузійний потік. Крім них дифузійний потік може описуватися у системі відліку пов'язаній зі швидкістю i -го компоненту суміші. В тому випадку коли таким виділеним компонентом є 1-компонент суміші система відліку має назву характеристична система Хітторфа.

Експериментальне знаходження коефіцієнтів дифузії здійснюється в замкненому приладі. За цих умов сумарний потік об'єму дорівнює нулю, тобто лабораторна система відліку збігається зі системою з середньою об'ємною швидкістю, тобто експериментальні дані для коефіцієнтів дифузії звичайно

приводяться для середньо об'ємної системи відліку. Дана система одержала назву характеристичної системи Фіка.

Важливим частинним випадком є ситуація коли можливо вважати суміш газів ідеальною, тоді для парціального мольного об'єму i -го компоненту в суміші маємо:

$$V_i^* = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, (N_j, j \neq i)} = \frac{\partial \left(\frac{(\sum_{i=1}^n N_i) RT}{P} \right)}{\partial N_i} = \frac{RT}{P} = \frac{V}{N} = \frac{1}{c} \quad (3.12)$$

Парціальний мольний об'єм V_i^* i -го компоненту суміші ідеальних газів дорівнює оберненій загальній молярній концентрації c . Підставляючи одержаний результат у вираз (3.6) для розрахунку середньої об'ємної швидкості одержуємо:

$$v^V = \sum_i \rho_i V_i v_i = \sum_i M_i c_i \frac{V_i^*}{M_i} v_i = \sum_i \frac{c_i}{c} v_i = \sum_i x_i v_i = v^* \quad (3.13)$$

Тобто середні швидкості для середньо мольної та середньо об'ємної систем відліку співпадають, і вирази які були одержані в середньомольній системі відліку можна використовувати для опису експериментальних даних з дифузії.

Іншим важливим частинним випадком є масопереніс у двокомпонентній системі, прикладом якої є процес випаровування краплини у оточуючому фоновому газі. В цьому випадку дифузія може бути описана за допомогою лише одного коефіцієнту взаємодифузії.

3.2. Розрахунок коефіцієнту дифузії в кінетичній теорії газів.

Теорія, що описує дифузію в бінарних сумішах за малих тисків заснована на розв'язку рівняння Больцмана. Вираз який гарно описує дифузію в газових сумішах був одержаний Чепменом та Енскогом, які незалежно один від одного одержали рівняння:

$$D_{12} = 0,002628 \frac{\sqrt{T^3 \cdot \left(\frac{M_1 + M_2}{2M_1 M_2} \right)}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}, \left[\frac{cm^2}{c} \right], \quad (3.14)$$

де P – тиск в парогазовій суміші в атмосферах, T – температура в К, $T_{12}^* = \frac{kT}{\varepsilon_{12}}$ – приведена температура, M_1, M_2 – молекулярні маси компонент 1 і 2, σ_{12} і ε_{12} – параметри міжмолекулярного потенціалу, що характеризують взаємодію молекул компонентів 1 і 2 суміші, виражені, відповідно, в \AA і градусах Кельвіна., k – стала Больцмана, $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)$ – приведений інтеграл зіткнень, значення якого залежить від потенціалу взаємодії, який для поширених потенціалів протабульований [10], або для його розрахунків використовується апроксимаційна формула певного виду, яка для потенціалу Ленарда-Джонса має вигляд [5]:

$$\Omega_{DL} = \frac{A}{T^{*B}} - \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}, \quad (3.15)$$

де T_{12}^* – приведена температура, A, B, C, D, E, F, G, H – константи апроксимації. Їх чисельні значення приведені нижче:

$$\begin{aligned} A &= 1,06036 & B &= 0,15610 \\ C &= 0,19300 & D &= 0,47635 \\ E &= 1,03587 & F &= 1,52996 \\ G &= 1,76474 & H &= 3,89411 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Для розрахунку D_{12} необхідно знати силові сталі σ_{12} і ε_{12} . Для випадку потенціалу Ленарда-Джонса дані сталі можна знайти за правилами:

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2), \\ \varepsilon_{12} &= \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

де $(\sigma_1, \varepsilon_1), (\sigma_2, \varepsilon_2)$ – параметри потенціалу Ленарда-Джонса

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \text{ для окремих компонент у випадку неполярних молекул.}$$

Було показано, що коефіцієнт дифузії є малочутливим до змін значень σ та ε . Значення цих параметрів можна знайти в таблицях фізичних величин [5] або розрахувати з величини в'язкості.

Наближені значення параметрів потенціалу Ленарда-Джонса апроксимуються формулами

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon}{k} &= 0,77 \cdot T_{kp}, [K], \\ \sigma &= 0,833 \cdot V_{kp}^{1/3}, [A],\end{aligned}\tag{3.18}$$

де T_{kp} і V_{kp} - критична температура і критичний об'єм в см³/моль, відповідно.

Для випадку коли обидва компоненти суміші є полярними виникає потреба в застосуванні модифікованого потенціалу Ленарда-Джонса (потенціал Штокмаєра), для якого значення інтегралу зіткнень розраховується за формулою:

$$\Omega_{DShr} = \Omega_{DLN}(T_{12}^*) + \frac{0.19\delta_{12}}{T_{12}^*},\tag{3.19}$$

де $\Omega_{DLN}(T_{12}^*)$ - значення інтегралу зіткнень розраховане для потенціалу Ленарда-Джонса; δ_{12} - поправка на полярність молекул, яка розраховується за формулами:

$$\begin{aligned}\delta_{12} &= (\delta_1 * \delta_2)^{0.5}, \\ \delta_i &= \frac{1.94 * 10^3 \mu_i^2}{V_{bi} T_{bi}}, i = 1, 2,\end{aligned}\tag{3.20}$$

де δ_i - поправка на полярність і-го компоненту суміші; μ_i - дипольний момент [дебай]; V_b - мольний об'єм рідини при нормальній температурі кипіння [см³/моль]; T_b - нормальна температура кипіння [K].

Таким чином для випадку коли одна з молекул є неполярною, інтеграл зіткнень зводиться до виразу (3.15).

Строго кажучи, кінетична теорія справедлива для малих густин, оскільки враховувалась лише парна взаємодія. Це треба мати на увазі при обчисленні D_{12} . Проте необхідно зауважити, що використання потенціалу Ленарда-Джонса дозволяє розрахувати коефіцієнти дифузії з досить високим ступенем точності, про

що свідчить порівняння розрахованих коефіцієнтів дифузії з експериментально виміряними значеннями.

У випадку багатокомпонентних сумішей газів бінарний коефіцієнт дифузії D_{ij} найчастіше вважається таким, що не залежить від складу суміші. В такому наближенні багатокомпонентна дифузія в газах зазвичай описується рівнянням Стефана-Максвела:

$$\nabla c_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left(\frac{J_j}{c_j} - \frac{J_i}{c_i} \right) \quad (3.21)$$

де c_i – мольна концентрація i -го компонента, c – мольна концентрація суміші; J_i, J_j – мольні потоки компонентів, D_{ij} – бінарний коефіцієнт дифузії в суміші компонентів. Якщо має місце дифузія i -го компоненту в гомогенній суміші, то $J_j \approx 0$. Враховуючи що $c_j/c = x_j$, рівняння (3.21) зводиться до вигляду:

$$\nabla x_i = -J_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{c D_{ij}} \quad (3.22)$$

Використовуючи визначення:

$$D_{im} \equiv \frac{J_i}{\nabla x_i} \quad (3.23)$$

маємо:

$$D_{im} = \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \quad (j \neq i). \quad (3.24)$$

Одержаний вираз має назву закону Бланка.

3.3. Температурна залежність коефіцієнта дифузії бінарної газової суміші.

Під час розрахунку коефіцієнта дифузії за використанням формули (3.14) вважається що температура в усьому об'ємі середовища є однаковою. Але за великих значень різниці $(T_\infty - T_0)$, що спостерігається при випаровуванні крапель

летючих рідин таке спрощення не зовсім справедливе. Температурна залежність коефіцієнта дифузії може бути описана за формулою:

$$D = D_{\infty} \left(\frac{T}{T_{\infty}} \right)^{\mu} \quad (3.25)$$

де D_{∞} - значення коефіцієнта дифузії при температурі T_{∞} . Вважаючи в першому наближенні коефіцієнт теплопровідності середовища сталим, для розподілу температур навколо краплі можна використати рівняння:

$$T_{\infty} - T = \frac{r_0}{r} (T_{\infty} - T_0) \quad (3.26)$$

Після диференціювання одержимо:

$$\frac{dr}{r^2} = \frac{dT}{r_0 (T_{\infty} - T_0)}. \quad (3.27)$$

Інтегрування рівняння (3.27) в межах від r_0 до ∞ дасть при змінному D:

$$I_m = \frac{4\pi (C_0 - C_{\infty})}{\int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{Dr^2}}. \quad (3.28)$$

Підставляючи вирази (3.27) та (3.25) і виконавши інтегрування, одержимо:

$$I_m = 4\pi D_{\infty} r (C_0 - C_{\infty}) \left[\frac{T_{\infty}^{\mu}}{T_{\infty} - T_0} \left(\frac{1}{T_0^{\mu-1}} - \frac{1}{T_{\infty}^{\mu-1}} \right) \right]^{-1}. \quad (3.29)$$

Зазвичай показник μ у формулі (3.25) близький до двох. При $\mu=2$ вираз в квадратних дужках 1 формулі (3.29) дорівнює $\frac{T_{\infty}}{T_0}$, і, відповідно:

$$I_m = 4\pi r_0 (C_0 - C_{\infty}) D_{\infty} \frac{T_0}{T_{\infty}} = 4\pi r_0 (C_0 - C_{\infty}) \sqrt{D_0 D_{\infty}} \quad (3.30)$$

де D_0 - значення коефіцієнта дифузії при температурі поверхні краплі.

Як показують чисельні розрахунки, (3.30) виконується з достатньою точністю також при μ , близькому до двох, наприклад, при $\mu=1,8$.

Таким чином, у формулі Максвелла при великих значеннях різниці температур $(T_{\infty} - T_0)$ слід брати середнє геометричне із значень коефіцієнтів дифузії

при температурі поверхні краплі T_0 і оточуючого середовища T_∞ $D = \sqrt{D_0 D_\infty}$. При малій величині $(T_\infty - T_0)$ можна брати середнє арифметичне $D = \frac{1}{2}(D_0 + D_\infty)$.

4. МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ ГУСТИНИ РІДИНИ

Так само як і для попередніх параметрів при аналізі одержаних з експерименту значень швидкості випаровування крапель рідин за різних умов часто виникає потреба в розрахунку такого для густини речовини краплини під час її випаровування. **Equation Section (Next)**

Найпростішою формулою для врахування температурної залежності густини речовини краплини є лінійна залежність. Для опису температурної залежності густини речовини може використовуватися лінійна емпірична кореляція у вигляді:

$$\rho(T) = \rho_R (1 + \alpha(T - T_R)) \quad (4.1)$$

де α – коефіцієнт теплового розширення за реперної температури $\alpha = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{T_R}$.

На практиці для випадку коли температурний інтервал в якому варіюється температура краплини під час процесу випаровування є малим і лінійне наближення є достатньо точним, часто використовують форму:

$$\rho(T) = a + b * T, \quad (4.2)$$

де a та b – параметри одержані методом найменших квадратів. Збільшення температурного інтервалу для якого потрібно знати температурну залежність густини краплини призводить до необхідності переходити від лінійної апроксимації до апроксимації поліномами вищих степенів.

Однак досить часто при проведенні моделювання виникає проблема коли температурний інтервал в якому необхідно здійснити моделювання випаровування не лежить в тому інтервалі для якого були одержані регресійні моделі знайдені в літературі. В такому випадку більш доречним є використання моделей заснованих на загальних принципах. Розглянемо декілька прикладів таких моделей [5].

Метод Ганна-Ямади.

Одним з методів які використовуються для розрахунку густини рідини на лінії насичення є метод Ганна-Ямади, заснований на використанні рівняння Рекета:

$$V_s = V_c Z_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7} \quad (4.3)$$

де V_s – питомий об’єм рідини на лінії насичення, V_c – критичний об’єм, Z_c – критичний фактор стисливості, T_c – критична температура. Рівняння (4.3) часто записується у вигляді:

$$V_s = \frac{RT_c}{P_c} Z_c \left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7}\right]. \quad (4.4)$$

Ганн та Ямада показали, що критичний фактор стисливості може бути записаний як функція фактора ацентричності ω . Фактор ацентричності дозволяє описати відхилення форми молекули від сферичності і може бути розрахований за формулою:

$$\omega = -\lg P_{vp} (zaT_r = 0,7) - 1,000 \quad (4.5).$$

В залежності від того, яке рівняння для розрахунку тиску насиченої пари було обрано для підстановки в (4.5) розрахунковий вираз для ω може набувати різного вигляду. У випадку коли обрано рівняння Клаузіуса, вираз (4.5) набуває вигляду:

$$\omega = \frac{3\theta}{7\left(1 - \frac{\theta}{6}\right)\lg P_c - 1}, \quad (4.6)$$

де $\theta = T_b / T_c$, P_c – критичний тиск, [фізичні атмосфери]

Вираз (4.3) набуває вигляду:

$$V_s = V_c (0.29056 - 0.08775\omega) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7}. \quad (4.7)$$

В якості реперного об’єму тут використовується критичний об’єм. Однак, рівняння може бути переписане для довільного відомого питомого об’єму за певної реперної температури T^R . В такому випадку вираз (4.7) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} V_s &= V_s^R (0.29056 - 0.08775\omega)^\delta \\ V_s &= V_s^R Z_c^\delta \end{aligned}, \quad (4.8)$$

де показник δ враховує відхилення реперної температури від критичної:

$$\delta = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{2}{7}} - \left(1 - \frac{T^R}{T_c}\right)^{\frac{2}{7}}. \quad (4.9)$$

$$V^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad (4.10)$$

Кореляція Ханкінсона-Томпсона.

$$V_s = V^* V^{(0)} [1 - \omega_{SRK} V^{(\delta)}] \quad (4.11)$$

де:

$$V^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3}, \quad (4.12)$$

$$V^{(\delta)} = \frac{e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3}{T_r - 1.00001} \quad (4.13)$$

ω_{SRK} – фактор ацентричності, який одержується за допомогою рівняння стану Соав-Редліха-Квонга, V^* – параметр, який за величиною близький до критичного об’єму. Дані параметри без значної втрати точності можуть бути замінені стандартними.

Чисельні значення констант наведені нижче:

$$\begin{aligned} a &= -1,52816 & b &= 1,43907 \\ c &= -0,81446 & d &= 0,190454 \\ e &= -0,296123 & f &= 0,386914 \\ g &= -0,0427258 & h &= -0,0480645 \end{aligned} \quad (4.14)$$

5. КРИТЕРІЇ ТЕОРІЇ ПОДІБНОСТІ

Як вже згадувалося раніше, у випадку наявності конвективного потоку закон Фіка доповнюється конвективним членом і набуває вигляду [4] [Equation Section \(Next\)](#)

$$j_m = -D \frac{dC}{dx} + v_x C, \quad (5.1)$$

де j_m - густина дифузійного потоку (кількість речовини, що переноситься через одиницю поверхні за одиницю часу), D - коефіцієнт дифузії, v_x - компонента швидкості потоку як цілого в напрямку X , C - концентрація речовини, що дифундує.

Аналогічна ситуація має місце при узагальненні закону Фур'є:

$$q = -\chi \frac{dT}{dx} + c \rho v_x T \quad (5.2)$$

де q - густина теплового потоку (кількість тепла, що передається через одиницю поверхні за одиницю часу), χ - коефіцієнт теплопровідності, v_x - компонента швидкості потоку як цілого в напрямку X , c - теплоємність, ρ - густина.

Аналітичний розгляд впливу конвекції є надзвичайно складним. Тому для характеристики цих процесів використовують емпіричні коефіцієнти теорії масо та теплопередачі.

Для характеристики процесів мпереносу речовини при наявності конвекції вводиться величина β , що носить назву константи швидкості дифузії. Тоді дифузійний потік записується у формі:

$$j_m = \beta \Delta C. \quad (5.3)$$

де ΔC - різниця концентрацій.

Тепловий потік виражається як:

$$q = \alpha \Delta T \quad (5.4)$$

де ΔT - різниця температур, α - коефіцієнт теплоотдачі, який визначається або з експериментальних даних, або за допомогою методів теорії подібності.

Потік імпульсу:

$$\tau_{yx} = \gamma \Delta v_x \quad (5.5)$$

Позначимо переніс певної величини лише внаслідок існування градієнту:

$$j_x^o = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right| \quad (5.6)$$

$$q_x^T = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right| \quad (5.7)$$

Прирівнявши ці вирази для рівнянь масо-, тепло- імпульсопереносу одержимо:

$$\beta = \frac{D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|}{(c_\infty - c_0)} \quad (5.8)$$

$$\alpha = \frac{\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|}{(T_\infty - T_0)} \quad (5.9)$$

$$\gamma = \frac{\mu \left. \frac{\partial v_y}{\partial x} \right|}{(v_{\infty y} - v_{0y})} \quad (5.10)$$

Таким чином, для знаходження коефіцієнтів масо-, теплопереносу та передачі імпульсу необхідно знати відповідно поля концентрацій, температури та швидкості, щоб одержати похідні по координаті x .

Завдяки подібності процесів дифузії і теплопередачі немає необхідності розглядати окремо теорію кожного з цих процесів. Всі теоретичні і експериментальні результати, одержані при дослідженні процесів теплопередачі, можуть бути безпосередньо використані до процесів дифузії і навпаки. Але для цього необхідно перейти до безрозмірних величин – так званих критеріїв подібності.

Розглянемо як це можливо зробити. Для полегшення розрахунків будемо вважати, що геометрія системи може бути врахована використанням декартової системи координат. В системі має місце конвекція але вона ламінарна і має місце у

площині xOy та відсутня вздовж осі z . Запишемо систему рівнянь Нав'є-Стокса для такого випадку:

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} + \rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \rho v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial p}{\partial x} + F_x \quad \text{де } F_x = \rho g_x \quad (5.11)$$

$$\rho \frac{\partial v_y}{\partial t} + \rho v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + \rho v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} \right) - \frac{\partial p}{\partial y} + F_y \quad \text{де } F_y = \rho g_y \quad (5.12)$$

Доповнимо її рівнянням нерозривності для нестисливої рідини:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (5.13)$$

Для одержання критеріїв подібності необхідно обезрозмірити рівняння (5.11)–(5.13). Для цього потрібно ввести характерні величини, які в загальному випадку можуть бути різними для різних осей:

$$\begin{aligned} t &= Tt', \quad x = L_x x', \quad y = L_y y', \quad z = L_z z' \\ v_x &= V_{\infty x} v'_x, \quad v_y = V_{\infty y} v'_y, \quad v_z = V_{\infty z} v'_z \\ p &= P_{\infty} p', \quad F_x = FF'_x, \quad F_y = FF'_y, \quad F_z = FF'_z \end{aligned} \quad (5.14)$$

Використовуючи введені параметри одержимо критерії гідродинамічної подібності. Для цього поділимо величини які обезрозмірюють другий член рівняння (5.11) по черзі на інші:

$$\frac{(2)}{(1)} = \frac{\rho V_{\infty x}^2 T}{L_x \rho V_{\infty x}} = \frac{V_{\infty x} T}{L_x} = \pi_1 = \text{Ho}_x = \frac{1}{St_x}, \quad (5.15)$$

де Ho_x – критерій гомохронності, St_x – критерій Струхаля, які характеризують нестационарність процесу переносу імпульсу;

$$\frac{(2)}{(3)} = \frac{\rho V_{\infty x}^2 L_y}{L_x \rho V_{\infty x} V_{\infty y}} = \frac{L_y V_{\infty x}}{L_x V_{\infty y}} = \pi_2 \left(= 1, \text{ якщо } V_{\infty x} = V_{\infty y} \right); \quad (5.16)$$

$$\frac{(2)}{(4)} = \frac{\rho V_{\infty x}^2 L_x^2}{L_x \mu V_{\infty x}} = \frac{\rho V_{\infty x} L_x}{\mu} = \pi_3 = \text{Re}_x \quad (5.17)$$

де Re_x – критерій Рейнольдса, який показує співвідношення сил інерції і в'язкого тертя;

$$\frac{(2)}{(5)} = \frac{\rho V_{\infty x}^2 L_y^2}{L_x \mu V_{\infty x}} = \frac{\rho V_{\infty x} L_y^2}{\mu L_x} = \pi_4 = \text{Re}_x \left(\frac{L_y}{L_x} \right)^2 = \text{Re}_y \quad (5.18)$$

З порівняння виразів (5.17) та (5.18) видно, що за умови $L_x = L_y$, $\text{Re}_x = \text{Re}_y = \text{Re}$.

$$\frac{(2)}{(6)} = \frac{\rho V_{\infty x}^2 L_x}{L_x P} = \frac{\rho V_{\infty x}^2}{P} = \pi_5 = \frac{1}{Eu} \quad (5.19)$$

де Eu – критерій Ейлера, який показує співвідношення сил тиску й інерції;

$$\frac{(2)}{(7)} = \frac{\rho V_{\infty x}^2}{L_x \rho g_x} = \frac{V_{\infty x}^2}{g_x L_x} = \pi_6 = \text{Fr}_x, \quad (5.20)$$

де Fr_x – критерій Фруда, який в даному випадку показує співвідношення сил інерції та тяжіння.

Виконавши аналогічну операцію з рівнянням (5.12), можна одержати ще шість критеріїв гідродинамічної подібності $\pi_7 - \pi_{12}$, які не будуть співпадати з початковими 6 через відмінність у значеннях характерних параметрів. Останній критерій $\pi_{13} = \pi_2$ знаходиться перетворенням рівняння (5.13). Для визначення кількості незалежних критеріїв скористаємося π -теоремою Бекінгема. Число величин, між якими необхідно встановити залежність, $N=10$ – ($T, x, y, v_x, v_y, \rho, \mu, p, g_x, g_y$). Кількість величин, які мають незалежні розмірності $n = 3$, нехай (L, V, ρ) . Кількість величин, які мають неоднакову розмірність $N_n=7$ (t, L, v, ρ, μ, p, g). В такому випадку мінімальна кількість критеріїв $N_k = N - n = 10 - 3 = 7$, з них $N_s = N - N_n = 10 - 7 = 3$ можуть бути симплексами подібності. Виберемо чотири найбільш уживані комплекси й три симплекси подібності, комбінацією з яких можуть бути отримані й інші шість. Тоді загальний й частковий розв'язок системи диференціальних рівнянь можуть бути представлені у вигляді:

$$\Phi \left(\text{Re}_x, \text{Ho}_x, \text{Eu}_x, \text{Fr}_x, \frac{g_x}{g_y}, \frac{v_x}{v_y}, \frac{x}{y} \right) \quad (5.21)$$

$$\frac{v_x}{v_{\infty x}} = \varphi_{v_x} \left(t', x', y', \text{Re}, \text{Ho}, \text{Fr}, \frac{g_x}{g_y}, L \right) \quad (5.22)$$

Знайдемо коефіцієнт передачі імпульсу. Однак нас цікавить коефіцієнт передачі імпульсу γ , який може бути виражений із рівняння (5.10) через величини, що входять у рівняння (5.11) – (5.13) та, відповідно, (5.21), (5.22). Поділивши ліву частину рівняння (5.10) на праву, можна привести його до безрозмірного виду, одержавши гідродинамічний аналог критерію Нусельта:

$$\frac{\gamma v_y x}{\mu v_y} = \frac{\gamma L}{\mu} = \text{Nu} \quad (5.23)$$

Оскільки поле швидкості v_y з (5.12) однозначно визначає коефіцієнт γ , можна встановити зв'язок симплекса $v_x/v_{\infty x}^y$ із критерієм Nu і представити розв'язок у такий спосіб:

$$\text{Nu}_{\Gamma, L} = f\left(t', x', \text{Re}, \text{Ho}, \text{Fr}, \frac{g_y}{g_x}, L_i^*\right) \quad (5.24)$$

Конкретний вид залежності одержується на основі дослідних даних. Знаючи $\text{Nu}_{\Gamma, L}$, можна визначити γ . Оскільки на практиці найчастіше інтерес представляє лише середній потік імпульсу, з'являється можливість використання усереднених критеріїв, не вимірюючи значення величин у всіх точках простору, що значно спрощує експериментальні дослідження.

Гідродинамічний критерій Нуссельта Nu_{Γ} є безрозмірною формою коефіцієнта імпульсопередачі, та визначається вибором характерного лінійного розміру. Таким чином, визначення коефіцієнтів імпульсопередачі за допомогою методу фізичного моделювання полягає в експериментальному визначенні виду залежності Nu_{Γ} від критеріїв на модельній установці й використанні цієї залежності для різних об'єктів при виконанні умов подоби. Для багатьох практично важливих випадків число визначальних критеріїв може бути скорочене. Так, при напрямку потоку перпендикулярно напрямку дії сили тяжіння, $g_x/g_y = 0$, а впливом g_y на v_x найчастіше можна зневажити й виключити критерій Фруда. Для стаціонарних процесів виключаються безрозмірний час t^* і критерій гомохронності. Процес передачі імпульсу може стати автомодельним і відносно критерію Рейнольдса.

Перейдемо до розгляду процесу тепловіддачі. Для цього на додаток до рівнянь необхідно записати рівняння Фур'є – Кірхгофа для тих припущень зроблених раніше:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (5.25)$$

Внаслідок наявності в ньому складових швидкості v_x , v_y необхідною умовою теоретичного знаходження коефіцієнта тепловіддачі є попередній розв'язок системи рівнянь (5.11)–(5.13). Однак при врахуванні впливу температури на густину і в'язкість середовища, то потрібне спільний розв'язок системи рівнянь (5.11)–(5.13), (5.25). Тому в більшості практичних випадків для знаходження коефіцієнта тепловіддачі користуються методом фізичного моделювання.

З аналізу системи рівнянь (5.11)–(5.13), (5.25) випливає, що поля швидкостей, тиску й температури можуть бути описані сукупністю 17 критеріїв подібності, чотири з яких на додачу до вже наявних $\pi_1 - \pi_{13}$ можна одержати перетворенням виразу (5.25) до безрозмірного. Для цього введемо додатковий характерний параметр:

$$T = T_\infty T' \quad (5.26)$$

Поділимо 4-й член рівняння на інші:

$$\frac{(4)}{(1)} = \frac{aT_\infty}{L_x^2} = \pi_{14} = \text{Fo}_x \quad (5.27)$$

Fo – критерій Фур'є;

$$\frac{(4)}{(2)} = \frac{aT_\infty L_x}{L_x^2 v_{\infty x} T_\infty} = \frac{a}{L_x v_{\infty x}} = \pi_{15} = \frac{1}{\text{Pe}_x} \quad (5.28)$$

Pe_x – критерій Пекле;

$$\begin{aligned} \frac{(4)}{(3)} &= \frac{aT_\infty L_y}{L_x^2 v_{\infty y} T_\infty} = \frac{aL_y}{L_x^2 v_{\infty y}} = \pi_{16} \\ \pi_{16}^{-1} &= \frac{aL_y}{L_x^2 v_{\infty y}} = \text{Pe}_x \left(\frac{L_y}{L_x} \right)^2 \end{aligned} \quad (5.29)$$

та

$$\frac{(4)}{(5)} = \frac{aT_{\infty}L_y^2}{L_x^2aT_{\infty}} = \left(\frac{L_y}{L_x}\right)^2 = \pi_{17} \quad (5.30)$$

Оскільки шуканою величиною при розв'язку (5.25) є поле температури, необхідно щоб симплексом подібності був вираз (5.26) де крім температури на нескінченності може використовуватися також початкова або гранична температура. Частинний розв'язок за аналогією з (5.22) може бути представлений у вигляді:

$$T' = \varphi_{\tau}(t', x', y', Fo, Re, Fr, Pe, \frac{g_x}{g_y}, L_i^*) \quad (5.31)$$

Критерій гомохронності, який входить у (5.21) та (5.22), виражається через добуток критеріїв теплової подібності:

$$Ho = FoPe \quad (5.32)$$

Розрахувавши відношення критеріїв Пекле й Рейнольдса, можна одержати критерій Прандтля:

$$Pr = \frac{Pe}{Re} = \frac{\mu}{\rho a} = \frac{\nu}{a} \quad (5.33)$$

де $\nu = \mu/\rho$ - кінематична в'язкість, $a = \lambda/c\rho$ - температуропровідність.

Проаналізуємо фізичний зміст критеріїв теплової подібності. Критерій Пекле (Pe) показує співвідношення конвективного й молекулярного механізмів у переносі тепла. Критерій Фур'є (Fo) характеризує нестационарність процесу теплообміну. Критерій Прандтля є симплексом теплофізичної подібності і за умови ідентичності рівнянь (5.11) та (5.25) та граничних умов характеризує подібність полів температури й швидкості.

Поділивши ліву частину рівняння (5.9) на праву, знайдемо вираз для теплового критерію Нуссельта, що є безрозмірною формою коефіцієнта тепловіддачі:

$$\frac{\alpha T_{\infty} L_y}{\lambda T_{\infty}} \Rightarrow \frac{\alpha L}{\lambda} = Nu_{\tau,L} \quad (5.34)$$

Оскільки поле температури по (5.9) однозначно визначає коефіцієнт тепловіддачі, можна встановити зв'язок симплекса T^* із критерієм Nu_T і представити її у вигляді

$$Nu_{T,L} = f_1(t', x', Fo, Re, Fr, Pr, \frac{g_x}{g_y}, L). \quad (5.35)$$

Як і у випадку переносу імпульсу, можливе використання залежності між усередненими критеріями, а також її спрощення за автономності процесу тепловіддачі стосовно різних критеріїв.

Критерій Нусельта є найбільш зручною величиною для характеристики процесів переносу в нерухомому середовищі або в ламінарному потоці. У випадку турбулентного потоку більш зручною є інша безрозмірна величина, що називається критерієм Маргуліса.

Критерій Маргуліса для процесу теплопередачі:

$$M = \frac{\mu}{c\rho u} \quad (5.36)$$

де u - лінійна швидкість потоку, для процесу дифузії $M = \beta/u$.

Процес масопереносу у бінарних системах описується співвідношеннями, аналогічними (5.25)–(5.35). Це дозволяє здійснити заміну температури концентрацією ($T \rightarrow c_i$), а коефіцієнта температуропроводності коефіцієнтом бінарної дифузії ($a \rightarrow D$). Це обумовлюється аналогією рівнянь Фур'є-Кирхгофа і нестационарної конвективної дифузії. Для вточнення відмінності критеріїв подібності массообмінних процесів від теплообмінних до назви критерію додається прикметник «дифузійний». Наприклад, дифузійний критерій Фур'є (Fo_d), дифузійний критерій Пеклі (Pe_d), дифузійний критерій Прандтля, ще називаний критерієм Шмідта ($Pr_d \equiv Sc$), дифузійний критерій Нуссельта або критерій Шервуда ($Nu_d \equiv Sh$). Для теплообмінних процесів прикметник «тепловий», як правило, опускається. Зміст дифузійних критеріїв подібності аналогічний тепловим:

$$Fo_d = \frac{DT}{L^2} \quad (5.37)$$

$$Re_d = \frac{Lv_{\infty}}{D} \quad (5.38)$$

$$Pr_d \equiv Sc = \frac{\nu}{D} \quad (5.39)$$

$$Nu_{d,L} \equiv Sh = \frac{\beta L}{D} \quad (5.40)$$

Розгляд подоби процесів імпульсо-, тепло- і масопереносу відбувався на прикладі ламінарного руху середовища з постійними теплофізичними властивостями. Наявність турбулентного механізму переносу, як ми вже відзначали в не приводить до появи нових критеріїв подоби, а лише змінює вид залежності між ними.

Залежність теплофізичних властивостей середовища, наприклад густини, ρ (p, T, c_i) у газах, $\rho(T, c_i)$, $\nu(T, c_i)$, $a(T, c_i)$ у рідинах, накладає додаткове обмеження на метод фізичного моделювання. Для подібності в цьому випадку необхідна ідентична залежність кожної із властивостей від відповідних величин у моделі та оригіналу. Тільки це дозволить забезпечити подібність умов однозначності. Ускладнюється й вигляд співвідношень для критеріїв. Так, наприклад, при залежності теплофізичних властивостей від температури коефіцієнт теплопередачі буде залежати від різниці температур ($T^r - T^a$), а коефіцієнт переносу імпульсу – від критеріїв теплової подібності ($T^r - T^a$).

В умовах коли густина середовища стає неоднорідної снування сили тяжіння призводить до природньої конвекції. Виникаючу швидкість руху визначити буває дуже складно, що робить використання критеріїв Рейнольдса й Фруда неможливим. Для розв'язку цієї проблеми використовують модифіковані критерії. Так вводиться відношення квадрату критерію Рейнольдса на критерій Фруда яке має назву критерій *Галілея*:

$$Ga = \frac{Re^2}{Fr} = \frac{L^3 \rho^2 g}{\mu^2} \quad (5.41)$$

Помноживши його на відносну різницю густин середовища в різних точках одержимо критерій Архімеда:

$$Ar = Ga \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} = \frac{\ell_0^3 \rho^2 g (\rho_0 - \rho)}{\mu^2 \rho_0} = \frac{\ell_0^3 g (\rho_0 - \rho)}{\nu^2 \rho_0} \quad (5.42)$$

Якщо різниця густин викликана неоднорідністю температурного поля, то, зв'язавши їх за допомогою коефіцієнта об'ємного розширення β , критерій Архімеда можна перетворити в критерій Грасгофа:

$$\rho_0 - \rho = \rho_0 - \rho_0(1 - \beta \Delta T) = \rho_0 \beta \Delta T \quad (5.43)$$

$$Gr = \frac{gL^3 \beta \Delta T}{\nu^2} \quad (5.44)$$

Для газів маємо:

$$Gr = \frac{8gr^3}{\nu^2} \cdot \frac{\Delta T}{T} = \frac{8gr^3}{\nu^2} \cdot \frac{T_\infty - T_0}{T_\infty}, \quad (5.45)$$

де g - прискорення вільного падіння, ΔT – різниця температур, що викликає процес конвекції. Дана форма числа Грасгофа використовується для врахування температурно зумовленої вільної конвекції. Його модифікація для випадку різниці масових відносних концентрацій:

$$Gr_y = \frac{8r^3 \beta_y (y_s - y_\infty) g}{\nu^2} \quad (5.46)$$

де $\beta_y = -\frac{1}{\rho_\infty} \left(\frac{\partial \rho}{\partial y} \right)_{p_\infty, y_\infty}$, y_s , y_∞ - відносні масові концентрації пари речовини краплини на її поверхні та на нескінченості; ρ - густина парогазової суміші.

Також може вводитися число Релея: $Ra = Gr \cdot Pr$ (для випадку коли вільна конвекція утворюється внаслідок градієнту температур) та $Ra = Gr_y \cdot Sc$ (для випадку коли вільна конвекція утворюється внаслідок градієнту масової концентрації)

Таким чином, метод фізичного моделювання дозволяє визначити коефіцієнти масо-, теплопереносу і переносу імпульсу з використанням рівнянь для критеріїв, одержаних узагальненням дослідних даних

Для випадку масо та теплопереносу при випаровування краплини критерії набувають вигляду.

Критерій Нусельта для процесу теплопередачі

$$Nu = \frac{r\mu}{\chi} = \frac{rQ}{\chi S(T_{\infty} - T_0)}. \quad (5.47)$$

Критерій Шервуда (або дифузійне число Нусельта):

$$Sh = \frac{r\beta}{D} = \frac{rI_m}{DS(C_0 - C_{\infty})}, \quad (5.48)$$

де $I_m = dm/dt$ - швидкість випаровування краплі в потоці, Q - кількість тепла, передана краплі середовищем за одиницю часу, S - площа поверхні краплі, $(T_{\infty} - T_0)$ - різниця температур середовища і краплі.

За порядком величини $Sc \sim 1$ для газів, $Sc \gg 1$ для рідин. У повітрі за нормальних умов $Pr \approx 0.8$, для водяної пари у повітрі $Sc \approx 0.7$.

В нерухомому середовищі $Re = 0$, $Nu = 2$ і $Sh = 2$. В умовах конвекції у поверхні краплі утворюється порівняно тонкий ламінарний приповерхневий шар середовища, в якому відбувається зростання швидкості потоку від нуля на поверхні краплі до величини u_0 . Товщина цього шару $\delta \approx r/Nu$.

Аналогічно, навколо поверхні краплі, що випаровується у потоці, існує приповерхневий дифузійний шар Δ , в якому концентрація пари зменшується від C_0 у поверхні краплини до концентрації C_1 . Оскільки для газів $Sc = \nu/D \approx 1$, товщина дифузійного і швидкісного δ шарів близькі один до одного.

Фуксом було зроблено висновок що для випадку вимушеної конвекції найбільш адекватними експериментальним даним є наступні вирази для числа Шервуда:

$$\begin{aligned} Sh &= 2 \text{ при } Re \ll 1, \\ Sh &= 2\beta Re^{1/2} Sc^{1/3} \text{ при } \sim 100 < Re < 100000. \end{aligned} \quad (5.49)$$

де $\beta = \frac{\Delta}{\lambda}$, λ - довжина вільного пробігу молекул пари.

Формально об'єднавши, можна записати формулу, яку називають формулою Фреслінга для випадку вимушеної конвекції:

$$Sh=2(1+\beta Re^{1/2} Sc^{1/3}). \quad (5.50)$$

Початково дана формула була модернізована на основі виразу, одержаного Фреслінгом для випадку тепловіддачі металевій кулі в зовнішньому потоці (примусова конвекція), однак вираз (5.50) може бути використаний для аналізу експериментальних даних з випаровування крапель рідин.

Таким чином, все вище сказане відноситься і до теплопередачі від сферичної краплі в потоці, для якої:

$$Nu = 2(1 + \sigma Re^{1/2} Pr^{1/3}) \quad (5.51)$$

Швидкість випаровування в умовах конвекції зростає згідно формулі:

$$I_m = 4\pi r D (C_0 - C_\infty) (1 + \sigma Re^{1/2} Sc^{1/3}) = I_0 f, \quad (5.52)$$

де I_0 - швидкість випаровування за формулою Максвелла, f - множник, що показує в скільки разів збільшується швидкість випаровування за рахунок існування конвекції.

Для випадку природної конвекції, викликаної зниженням температури краплі внаслідок її охолодження маємо:

$$Sh=2+0,60Gr^{1/4}Sc^{1/3}. \quad (5.53)$$

Формула Фреслінга є лише одним із виразів, які можуть використовуватися для опису впливу температурно зумовленої вільної конвекції. Інший вираз для даного ефекту має назву поправки Черчілля:

$$Sh = 2 + \frac{0.59(Sc*Gr)^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0.47}{Sc}\right)^{9/16}\right)^{4/9}} \quad (5.54)$$

З врахуванням вільної конвекції формула Максвелла запишеться у вигляді:

$$I_m = 4\pi r D (C_0 - C_\infty) \frac{Sh}{2} \quad (5.55)$$

Ця формула справедлива для випадку вільної конвекції в безмежному просторі, тобто для випадку, коли камера для дослідження випаровування краплі має великі розміри.

ЗМІСТ

Вступ	2
1. Модель Максвелла та її фізичні параметри	4
2. Тиск насиченої пари над поверхнею рідини	10
2.1.Рівновага рідина-насичена пара для випадку чистих рідин	10
2.2.Методи представлення концентрацій компонент розчину	15
2.3.Ідеальний розчин. Закони Рауля та Генрі	19
2.4.Фугітивність та активність. Коефіцієнти активності.	26
2.5.Розрахунок рівноваги рідина-пара для неідеальних бінарних систем	34
2.6.Рівновага фаз для викривленої поверхні в однокомпонентних системах	44
2.7.Розчини електролітів. Електролітична дисоціація.	49
3. Визначення коефіцієнта дифузії	53
3.1.Вибір системи відліку	53
3.2.Розрахунок коефіцієнту дифузії в кінетичній теорії газів.	56
3.3.Температурна залежність коефіцієнта дифузії бінарної газової суміші.	59
4. Методи розрахунку густини рідини	62
5. Критерії теорії подібності	65
Зміст	78
Література	79

ЛІТЕРАТУРА

- 1 Maxwell J.C. Diffusion / J.C. Maxwell // *Encyclopedia Britannica* 2, 82 – 1877; reprinted in *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, ed. By W.D. Niven (The University Press, Cambridge) – 1970 – V.2.
- 2 Sirignano W. A. Fluids dynamics and transport of droplet and sprays/ W. A. Sirignano. –2-d ed.–New York: Cambridge University Press, 2010. – 462 p.
- 3 Fuchs N.A. Evaporation and droplet growth in gaseous media / N.A. Fuchs – Pergamon. 1959.
- 4 Булавін Л.А. Кінетика випаровування крапель рідин в паро-газовому середовищі /Л.А. Булавін, Г.М. Вербінська, В.М. Нужний- К.: “Київський університет”, 2003. – 50 с.
- 5 Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – 560 с.
- 6 Poling Bruce E. The Properties of gases and liquids, 5th edition / Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell – McGraw-Hill: New York. 2001, 768 pp.
- 7 Acree William E. Thermodynamic properties of nonelectrolyte solutions/ William E Acree – London: Academic Pr., 1984.– 454 pp.
- 8 De Groot S.R. Non-equilibrium Thermodynamics / S.R. De Groot and P. Mazur– Dover, 1984.
- 9 Булавін Л.А. Нерівноважна термодинаміка /Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв – Київ: Київський університет імені Тараса Шевченка, 2014 – 31с.
- 10 Hirschfelder J.O. Molecular theory of gases and liquids / J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird– Wiley, New York, 1954.–1219 pp.

Навчальне видання

БРИТАН Андрій Васильович
ВЕРБІНСЬКА Галина Миколаївна
ГАВРЮШЕНКО Дмитро Анатолійович

Фізика аеродисперсних систем

Частина 1. Визначення фізичних параметрів при проведенні моделювання процесу випаровування.

Навчальний посібник
для студентів фізичного факультету