_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. XPOMATOГРАФИЯ

УЛК 543.544

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

© 2021 г. В. П. Чижков^а, В. Н. Бойцов^{а,*}

^а Российская академия наук. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия *e-mail: bovsoft@list.ru

Поступила в редакцию 05.07.2020 г. После доработки 05.07.2020 г. Принята к публикации 14.09.2020 г.

Рассмотрен способ однократного разделения многокомпонентной смеси в экстракционной системе жидкость—жидкость. Представлен расчет убыли энергии Гиббса распределительной системы фракционирования при проведении процесса разделения. Предложены уравнения для оценки термодинамической работы разделения. Установлена связь между изменением энергии Гиббса сложной многокомпонентной экстракционной системы и фундаментальными понятиями общей теории разделения, характеризующими приращение ценности перерабатываемого материала.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, хроматография, многокомпонентные смеси, однократное разделение, энергия Гиббса, полезная работа разделения

DOI: 10.31857/S0044453721070074

При термодинамической интерпретации эффективности процессов разделения важное значение приобретает термодинамическое обоснование и расчет функций, определяющих работу разделения [1-7]. Максимальная полезная работа при заданных температуре и давлении равна убыли энергии Гиббса термодинамической системы [8, 9]. Процесс распределения разделяемых компонентов между двумя фазами (жидкость-жиджилкость-сорбент) рассматривается обычно как изобарно-изотермический [10, 11]. В [12] представлен расчет изменения энергии Гиббса в системах фракционной экстракции при разделении пары компонентов (А и В) исходной (перерабатываемой в каскаде [13-15]) смеси. Цель настоящей работы состоит в распространении предложенного подхода на смеси, содержащей более чем одну пару разделяемых компонентов

Рассмотрим в качестве примера процесс разделения компонентов A, B, C и D многокомпонентной смеси, содержащей две выбранные пары AB и CD, в распределительной системе (см. рис. 1) в условиях независимого распределения разделяемых компонентов между двумя несмешивающимися растворителями — экстрагентами E_1 и E_2 . При использовании взаимонерастворимых экстрагентов в количествах E_1^0 и E_2^0 молей в систему с одной стороны подаются два бесконечно раз-

бавленных раствора, содержащих разделяемые компоненты в количествах A_{01} , B_{01} , C_{01} , D_{01} и A_{02} , B_{02} , C_{02} , D_{02} молей, а с другой стороны выводятся два аналогичных раствора, содержащих A_1 , B_1 , C_1 , D_1 и A_2 , B_2 , C_2 , D_2 молей разделяемых компонентов. Данная система представляет собой ступень каскада, подобного описанному в [7, 13–15]. Эффект однократного разделения выбранных пар АВ и CD охарактеризуем, как это принято в общей теории процессов разделения [1, 16], коэффициентами разделения α и эффективными коэффициентами разделения β :

$$\alpha_{AB} = K_B^*/K_A^* = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} \left[\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} \right]^{-1} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

$$\alpha_{CD} = K_D^*/K_C^* = \frac{D_1/D_0}{C_1/C_0} \left[\frac{1 - D_1/D_0}{1 - C_1/C_0} \right]^{-1} = \frac{D_1/C_1}{D_2/C_2},$$

$$\beta_{AB} = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0},$$

$$\beta_{CD} = \frac{D_1/D_0}{C_1/C_0}.$$

Отсюда

$$B_1/B_0 = (\alpha_{AB} - \beta_{AB})/(\alpha_{AB} - 1) = q_B,$$

 $B_2/B_0 = (\beta_{AB} - 1)/(\alpha_{AB} - 1) = p_B,$

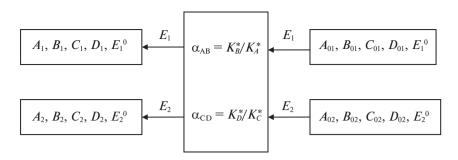


Рис. 1. Распределительная система фракционирования.

$$\begin{split} A_{\rm l}/A_0 &= (\alpha_{\rm AB} - \beta_{\rm AB})/\beta_{\rm AB}(\alpha_{\rm AB} - 1) = q_{\rm A}, \\ A_2/A_0 &= \alpha_{\rm AB}(\beta_{\rm AB} - 1)/\beta_{\rm AB}(\alpha_{\rm AB} - 1) = p_{\rm A}, \\ D_{\rm l}/D_0 &= (\alpha_{\rm CD} - \beta_{\rm CD})/(\alpha_{\rm CD} - 1) = q_{\rm D}, \\ D_2/D_0 &= (\beta_{\rm CD} - 1)/(\alpha_{\rm CD} - 1) = p_{\rm D}, \\ C_{\rm l}/C_0 &= (\alpha_{\rm CD} - \beta_{\rm CD})/\beta_{\rm CD}(\alpha_{\rm CD} - 1) = q_{\rm C}, \\ C_2/C_0 &= a_{\rm CD}(\beta_{\rm CD} - 1)/\beta_{\rm CD}(\alpha_{\rm CD} - 1) = p_{\rm C}. \\ 3\text{десь}\ \alpha_{\rm CD} > \alpha_{\rm AB}\ [7],\ 1 < \beta < \alpha\ [16]\ \text{u} \\ A_0 &= A_{\rm l} + A_{\rm 2} = A_{\rm 01} + A_{\rm 02}, \\ B_0 &= B_{\rm l} + B_{\rm 2} = B_{\rm 01} + B_{\rm 02}, \\ C_0 &= C_{\rm l} + C_{\rm 2} = C_{\rm 01} + C_{\rm 02}, \\ D_0 &= D_{\rm l} + D_{\rm 2} = D_{\rm 01} + D_{\rm 02}. \end{split}$$

Обозначения p и q широко используются в жидкостной экстракции [13]. Смысл этих обозначений следует из соотношений:

$$p = 1 - q = \varepsilon/(1 + \varepsilon) = 1/(1 + k),$$

где ε — факторы экстракции [13] и k — факторы хроматографического удерживания [11, 17] компонентов A, B, C и D.

Термодинамические коэффициенты распределения [10, 11]

$$K_{\rm B}^* \cong \frac{B_{\rm l}/E_{\rm l}^0}{B_{\rm 2}/E_{\rm 2}^0}, \quad K_{\rm A}^* \cong \frac{A_{\rm l}/E_{\rm l}^0}{A_{\rm 2}/E_{\rm 2}^0},$$

$$K_{\rm C}^* \cong \frac{C_{\rm l}/E_{\rm l}^0}{C_{\rm 2}/E_{\rm 2}^0}, \quad K_{\rm D}^* \cong \frac{D_{\rm l}/E_{\rm l}^0}{D_{\rm 2}/E_{\rm 2}^0}.$$

Далее будем постулировать

$$(K_{\rm B}^*K_{\rm A}^*)^{1/2} = (K_{\rm D}^*K_{\rm C}^*)^{1/2} = K_{\rm F}^*$$

И

$$(k_{\rm B}k_{\rm A})^{1/2} = (k_{\rm D}k_{\rm C})^{1/2} = k_{\rm F},$$

где F — воображаемый компонент [17] ($k_{\rm D} > k_{\rm B} > k_{\rm F} > k_{\rm A} > k_{\rm C}$) и

$$k = \frac{E_1^0}{E_2^0} K^*.$$

Постулируемые равенства наблюдаются, например [17, 18], при хроматографическом разделении веществ гомологического ряда. Для А, В, С и D, подбирая экстрагенты и условия разделения, возможно, как и в случае отдельного разделения пар АВ и CD [13], установить, по крайней мере, в принципе

$$E_1^0/E_2^0 = 1/(K_{\rm B}^*K_{\rm A}^*)^{1/2} = 1/(K_{\rm D}^*K_{\rm C}^*)^{1/2}.$$

Эти равенства отвечают симметричному разделению [13]. При симметричном разделении получают наилучшие результаты [13].

Для рассматриваемой системы (см. рис. 1) принимаем [10, 12]

$$\frac{E_1^0}{E_2^0} = k_0 = \frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{C_{01}}{C_{02}} = \frac{D_{01}}{D_{02}} = \frac{A_{01} + B_{01}}{A_{02} + B_{02}} = \frac{C_{01} + D_{01}}{C_{02} + D_{02}} = \frac{A_{01} + B_{01} + C_{01} + D_{01}}{A_{02} + B_{02} + C_{02} + D_{02}}.$$

Оптимальным условиям разделения при экстракции отвечают соотношения [12, 13, 16]:

$$E_{1}^{0} = E_{2}^{0},$$

$$(K_{B}^{*}K_{A}^{*})^{1/2} = (K_{D}^{*}K_{C}^{*})^{1/2} = 1/k_{0} = 1,$$

$$\beta_{AB} = \alpha_{AB}^{1/2} = \frac{A_{2}/A_{0}}{B_{2}/B_{0}},$$

$$\beta_{CD} = \alpha_{CD}^{1/2} = \frac{C_{2}/C_{0}}{D_{2}/D_{0}},$$

$$B_{1}/B_{0} = \alpha_{AB}^{1/2}/(\alpha_{AB}^{1/2} + 1) = A_{2}/A_{0},$$

$$B_{2}/B_{0} = 1/(\alpha_{AB}^{1/2} + 1) = A_{1}/A_{0},$$

$$D_{1}/D_{0} = \alpha_{CD}^{1/2}/(\alpha_{CD}^{1/2} + 1) = C_{2}/C_{0},$$

$$D_{2}/D_{0} = 1/(\alpha_{CD}^{1/2} + 1) = C_{1}/C_{0},$$

$$\Delta n_{B} = B_{1} - B_{01} = B_{02} - B_{2} = \frac{B_{0}}{2} \frac{\alpha_{AB}^{1/2} - 1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1},$$

$$\Delta n_{A} = A_{2} - A_{02} = A_{01} - A_{1} = \frac{A_{0}}{2} \frac{\alpha_{AB}^{1/2} - 1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1},$$

$$\Delta n_{\rm D} = D_1 - D_{01} = D_{02} - D_2 = \frac{D_0}{2} \frac{\alpha_{\rm CD}^{1/2} - 1}{\alpha_{\rm CD}^{1/2} + 1},$$

$$\Delta n_{\rm C} = C_2 - C_{02} = C_{01} - C_1 = \frac{C_0}{2} \frac{\alpha_{\rm CD}^{1/2} - 1}{\alpha_{\rm CD}^{1/2} + 1},$$

которые характеризуют также симметричное разделение молекулярных и изотопных смесей в общей теории процессов разделения ($\beta_{AB} = \alpha_{AB}^{1/2}$, $\beta_{CD} = \alpha_{CD}^{1/2}$ [1, 16]).

Термодинамический эффект разделения заключается в изменении свободной энергии системы и энтропии смешения [4, 5, 19]. Энергия Гиббса системы (рис. 1) в начальном состоянии [10, 20]

$$G_{\rm H} = A_{01}\mu_{\rm A}^{E_1} + B_{01}\mu_{\rm B}^{E_1} + C_{01}\mu_{\rm C}^{E_1} + D_{01}\mu_{\rm D}^{E_1} + E_1^0\mu_{E_1}^{E_1} + A_{02}\mu_{\rm A}^{E_2} + B_{02}\mu_{\rm B}^{E_2} + C_{02}\mu_{\rm C}^{E_2} + D_{02}\mu_{\rm D}^{E_2} + E_2^0\mu_{E_2}^{E_2},$$

где химический потенциал μ_i^j для бесконечно разбавленных растворов [11, 21—24].

$$\begin{split} \mu_{\mathbf{A}}^{E_1} &= \mu_{\mathbf{A}}^{*E_1} + RT \ln[A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + \\ &\quad + D_{01} + E_1^0)], \\ \mu_{\mathbf{B}}^{E_1} &= \mu_{\mathbf{B}}^{*E_1} + RT \ln[B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + \\ &\quad + D_{01} + E_1^0)], \\ \mu_{\mathbf{C}}^{E_1} &= \mu_{\mathbf{C}}^{*E_1} + RT \ln[C_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + \\ &\quad + D_{01} + E_1^0)], \\ \mu_{\mathbf{D}}^{E_1} &= \mu_{\mathbf{D}}^{*E_1} + RT \ln[D_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + \\ &\quad + D_{01} + E_1^0)], \\ \mu_{E_1}^{E_1} &= \mu_{E_1}^{0E_1} + RT \ln[E_1^0/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + \\ &\quad + D_{01} + E_1^0)], \\ \mu_{\mathbf{A}}^{E_2} &= \mu_{\mathbf{A}}^{*E_2} + RT \ln[A_{02}/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + \\ &\quad + D_{02} + E_2^0)], \\ \mu_{\mathbf{C}}^{E_2} &= \mu_{\mathbf{C}}^{*E_2} + RT \ln[C_{02}/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + \\ &\quad + D_{02} + E_2^0)], \\ \mu_{\mathbf{D}}^{E_2} &= \mu_{\mathbf{D}}^{*E_2} + RT \ln[D_{02}/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + \\ &\quad + D_{02} + E_2^0)], \\ \mu_{\mathbf{E}_2}^{E_2} &= \mu_{\mathbf{E}_2}^{0E_2} + RT \ln[E_2^0/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + \\ &\quad + D_{02} + E_2^0)], \\ \mu_{\mathbf{E}_2}^{E_2} &= \mu_{\mathbf{E}_2}^{0E_2} + RT \ln[E_2^0/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + \\ &\quad + D_{02} + E_2^0)], \end{split}$$

Здесь R — газовая постоянная, T — абсолютная температура,

$$\mu_i^{*j} = \mu_i^{0j} + RT \ln \gamma_i^{0j},$$

где $\gamma_i^{0,j}$ — коэффициенты активности при бесконечном разбавлении [11, 13, 22, 24].

Энергия Гиббса в конечном состоянии (состояние равновесия [20, с. 150])

$$G_{K} = A_{l}\mu_{A}^{E_{l}} + B_{l}\mu_{B}^{E_{l}} + C_{l}\mu_{C}^{E_{l}} + D_{l}\mu_{D}^{E_{l}} + E_{l}^{0}\mu E_{E_{l}}^{E_{l}} + A_{2}\mu_{A}^{E_{2}} + B_{2}\mu_{B}^{E_{2}} + C_{2}\mu_{C}^{E_{2}} + D_{2}\mu_{D}^{E_{2}} + E_{2}^{0}\mu E_{E_{2}}^{E_{2}}.$$

Здесь

$$\begin{split} \mu_{A}^{E_{1}} &= \mu_{A}^{*E_{1}} + RT \ln[A_{1}/(A_{1} + B_{1} + C_{1} + D_{1} + E_{1}^{0})], \\ \mu_{B}^{E_{1}} &= \mu_{B}^{*E_{1}} + RT \ln[B_{1}/(A_{1} + B_{1} + C_{1} + D_{1} + E_{1}^{0})], \\ \mu_{C}^{E_{1}} &= \mu_{C}^{*E_{1}} + RT \ln[B_{1}/(A_{1} + B_{1} + C_{1} + D_{1} + E_{1}^{0})], \\ \mu_{D}^{E_{1}} &= \mu_{D}^{*E_{1}} + RT \ln[C_{1}/(A_{1} + B_{1} + C_{1} + D_{1} + E_{1}^{0})], \\ \mu_{E_{1}}^{E_{1}} &= \mu_{E_{1}}^{0E_{1}} + RT \ln[E_{1}^{0}/(A_{1} + B_{1} + C_{1} + D_{1} + E_{1}^{0})], \\ \mu_{A}^{E_{2}} &= \mu_{A}^{*E_{2}} + RT \ln[A_{2}/(A_{2} + B_{2} + C_{2} + D_{2} + E_{2}^{0})], \\ \mu_{B}^{E_{2}} &= \mu_{B}^{*E_{2}} + RT \ln[B_{2}/(A_{2} + B_{2} + C_{2} + D_{2} + E_{2}^{0})], \\ \mu_{D}^{E_{2}} &= \mu_{D}^{*E_{2}} + RT \ln[D_{2}/(A_{2} + B_{2} + C_{2} + D_{2} + E_{2}^{0})], \\ \mu_{D}^{E_{2}} &= \mu_{D}^{*E_{2}} + RT \ln[D_{2}/(A_{2} + B_{2} + C_{2} + D_{2} + E_{2}^{0})], \\ \mu_{E_{2}}^{E_{2}} &= \mu_{E_{2}}^{*E_{2}} + RT \ln[E_{2}^{0}/(A_{2} + B_{2} + C_{2} + D_{2} + E_{2}^{0})], \\ \mu_{E_{2}}^{E_{2}} &= \mu_{E_{2}}^{*E_{2}} + RT \ln[E_{2}^{0}/(A_{2} + B_{2} + C_{2} + D_{2} + E_{2}^{0})], \end{split}$$

Из равенства химических потенциалов при равновесии по данным [11, 13]

$$\begin{split} \mu_{\mathbf{A}}^{*E_2} - \mu_{\mathbf{A}}^{*E_1} &= RT \ln \frac{A_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{A_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_{\mathbf{A}}^{0E_2}/\gamma_{\mathbf{A}}^{0E_1}) = RT \ln K_{\mathbf{A}}^*, \\ \mu_{\mathbf{B}}^{*E_2} - \mu_{\mathbf{B}}^{*E_1} &= RT \ln \frac{B_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{B_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_{\mathbf{B}}^{0E_2}/\gamma_{\mathbf{B}}^{0E_1}) = RT \ln K_{\mathbf{B}}^*, \\ \mu_{\mathbf{C}}^{*E_2} - \mu_{\mathbf{C}}^{*E_1} &= RT \ln \frac{C_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{C_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_{\mathbf{C}}^{0E_2}/\gamma_{\mathbf{C}}^{0E_1}) = RT \ln K_{\mathbf{C}}^*, \\ \mu_{\mathbf{D}}^{*E_2} - \mu_{\mathbf{D}}^{*E_1} &= RT \ln \frac{D_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{D_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_{\mathbf{D}}^{0E_2}/\gamma_{\mathbf{D}}^{0E_1}) = RT \ln K_{\mathbf{D}}^*. \end{split}$$

Изменение энергии Гиббса (конечная величина [4])

$$\begin{split} -\Delta G &= -(G_{\rm K} - G_{\rm H}) = \Delta n_{\rm B}RT \ln \frac{B_{\rm I}/E_{\rm I}^0}{B_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0} - \\ &- \Delta n_{\rm A}RT \ln \frac{A_{\rm I}/E_{\rm I}^0}{A_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0} + \Delta n_{\rm D}RT \ln \frac{D_{\rm I}/E_{\rm I}^0}{D_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0} - \\ &- \Delta n_{\rm C}RT \ln \frac{C_{\rm I}/E_{\rm I}^0}{C_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0} + RT(\Delta n_{\rm B} - \Delta n_{\rm A} + \Delta n_{\rm D} - \\ &- \Delta n_{\rm C}) \left(\frac{A_{\rm Z} + B_{\rm Z} + C_{\rm Z} + D_{\rm Z}}{E_{\rm Z}^0} - \frac{A_{\rm I} + B_{\rm I} + C_{\rm I} + D_{\rm I}}{E_{\rm I}^0} \right) - \\ &- RT[B_{\rm I} \ln B_{\rm I}/E_{\rm I}^0 + B_{\rm Z} \ln B_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0 + A_{\rm I} \ln A_{\rm I}/E_{\rm I}^0 + \\ &+ A_{\rm Z} \ln A_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0 + D_{\rm I} \ln D_{\rm I}/E_{\rm I}^0 + D_{\rm Z} \ln D_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0 + \\ &+ C_{\rm I} \ln C_{\rm I}/E_{\rm I}^0 + C_{\rm Z} \ln C_{\rm Z}/E_{\rm Z}^0 - B_{\rm 01} \ln B_{\rm 01}/E_{\rm I}^0 - \\ &- B_{\rm 02} \ln B_{\rm 02}/E_{\rm Z}^0 - A_{\rm 01} \ln A_{\rm 01}/E_{\rm I}^0 - A_{\rm 02} \ln A_{\rm 02}/E_{\rm Z}^0 - \\ &- D_{\rm 01} \ln D_{\rm 01}/E_{\rm I}^0 - D_{\rm 02} \ln D_{\rm 02}/E_{\rm Z}^0 - C_{\rm 01} \ln C_{\rm 01}/E_{\rm I}^0 - \\ &- C_{\rm 02} \ln C_{\rm 02}/E_{\rm Z}^0] - RT(\Delta n_{\rm B} - \Delta n_{\rm A} + \Delta n_{\rm D} - \\ &- \Delta n_{\rm C}) \left(\frac{A_{\rm Z} + B_{\rm Z} + C_{\rm Z} + D_{\rm Z}}{E_{\rm Z}^0} - \frac{A_{\rm I} + B_{\rm I} + C_{\rm I} + D_{\rm I}}{E_{\rm I}^0} \right) = \\ &= \Delta n_{\rm B}RT \ln K_{\rm B}^* - \Delta n_{\rm A}RT \ln K_{\rm A}^* - T\Delta S_{\rm AB} + \\ &+ \Delta n_{\rm D}RT \ln K_{\rm D}^* - \Delta n_{\rm C}RT \ln K_{\rm C}^* - T\Delta S_{\rm CD}, \end{split}$$

$$\Delta S_{\text{AB}} = R \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] \right\},$$

$$\Delta S_{\text{CD}} = R \left\{ D_0 \left[\frac{D_1}{D_0} \ln \frac{D_1/D_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \frac{D_2}{D_0} \ln \frac{D_2/D_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] + C_0 \left[\frac{C_1}{C_0} \ln \frac{C_1/C_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \frac{C_2}{C_0} \ln \frac{C_2/C_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] \right\}.$$

Для членов одного гомологического ряда [17]

$$K_{\rm B}^* = K_{\rm F}^* \alpha_{\rm AB}^{1/2}, \quad K_{\rm A}^* = K_{\rm F}^* / \alpha_{\rm AB}^{1/2},$$

 $K_{\rm D}^* = K_{\rm F}^* \alpha_{\rm CD}^{1/2}, \quad K_{\rm C}^* = K_{\rm F}^* / \alpha_{\rm CD}^{1/2}$

и характерна линейная зависимость логарифма коэффициента активности γ^0 от числа атомов углерода [24].

Записанные соотношения для ΔG можно получить по аналогии с данными [12], используя

предыдущие уравнения и применяя для предельно разбавленных растворов формулы:

$$\ln[A/(A+B+C+D+E^{0})] =$$

$$= \ln A/E^{0} - \frac{A+B+C+D}{E^{0}},$$

$$\ln[B/(A+B+C+D+E^{0})] =$$

$$= \ln B/E^{0} - \frac{A+B+C+D}{E^{0}},$$

$$\ln[C/(A+B+C+D+E^{0})] =$$

$$= \ln C/E^{0} - \frac{A+B+C+D}{E^{0}},$$

$$\ln[D/(A+B+C+D+E^{0})] =$$

$$= \ln D/E^{0} - \frac{A+B+C+D}{E^{0}},$$

$$\ln[E^{0}/(A+B+C+D+E^{0})] =$$

$$= \ln \left[1/\left(1 + \frac{A+B+C+D}{E^{0}}\right)\right] =$$

$$-\frac{A+B+C+D}{E^{0}}.$$

При отдельном разделении пар AB и CD имеем [12]:

$$\begin{split} -\Delta G_{\mathrm{AB}} &= \Delta n_{\mathrm{B}}RT \ln \frac{B_{\mathrm{I}}/E_{\mathrm{I}}^{0}}{B_{\mathrm{2}}/E_{\mathrm{2}}^{0}} - \Delta n_{\mathrm{A}}RT \ln \frac{A_{\mathrm{I}}/E_{\mathrm{I}}^{0}}{A_{\mathrm{2}}/E_{\mathrm{2}}^{0}} + \\ &+ RT(\Delta n_{\mathrm{B}} - \Delta n_{\mathrm{A}}) \left[\frac{A_{\mathrm{2}} + B_{\mathrm{2}}}{E_{\mathrm{2}}^{0}} - \frac{A_{\mathrm{I}} + B_{\mathrm{I}}}{E_{\mathrm{I}}^{0}} \right] - \\ &- RT[B_{\mathrm{I}} \ln B_{\mathrm{I}}/E_{\mathrm{I}}^{0} + B_{\mathrm{2}} \ln B/E_{\mathrm{2}}^{0} + A_{\mathrm{I}} \ln A_{\mathrm{I}}/E_{\mathrm{I}}^{0} + \\ &+ A_{\mathrm{2}} \ln A_{\mathrm{2}}/E_{\mathrm{2}}^{0} - B_{0\mathrm{I}} \ln B_{0\mathrm{I}}/E_{\mathrm{I}}^{0} - B_{0\mathrm{2}} \ln B_{0\mathrm{2}}/E_{\mathrm{2}}^{0} - \\ &- A_{0\mathrm{I}} \ln A_{0\mathrm{I}}/E_{\mathrm{I}}^{0} - A_{0\mathrm{2}} \ln A_{0\mathrm{2}}/E_{\mathrm{2}}^{0}] - \\ &- RT\left(\Delta n_{\mathrm{B}} - \Delta n_{\mathrm{A}}\right) \left[\frac{A_{\mathrm{2}} + B_{\mathrm{2}}}{E_{\mathrm{2}}^{0}} - \frac{A_{\mathrm{I}} + B_{\mathrm{I}}}{E_{\mathrm{I}}^{0}} \right] = \\ &= \Delta n_{\mathrm{B}}RT \ln K_{\mathrm{B}}^{*} - \Delta n_{\mathrm{A}}RT \ln K_{\mathrm{A}}^{*} - T\Delta S_{\mathrm{AB}}, \\ -\Delta G_{\mathrm{CD}} &= \Delta n_{\mathrm{D}}RT \ln K_{\mathrm{D}}^{*} - \Delta n_{\mathrm{C}}RT \ln K_{\mathrm{C}}^{*} - T\Delta S_{\mathrm{CD}}, \end{split}$$

Убыль энергии Гиббса, отвечающая оптимальным условиям проведения процесса разделения, следует, соответственно [12], из уравнения

$$-\Delta G = \frac{q_{AB}}{2} RT \frac{\alpha_{AB}^{1/2} - 1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{AB}^{1/2} - q_{AB}RT \times \left[\frac{\alpha_{AB}^{1/2}}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha_{AB}^{1/2}}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \right] +$$

$$\begin{split} & + \frac{q_{\rm CD}}{2} RT \frac{\alpha_{\rm CD}^{1/2} - 1}{\alpha_{\rm CD}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{\rm CD}^{1/2} - q_{\rm CD} RT \times \\ & \times \left[\frac{\alpha_{\rm CD}^{1/2}}{\alpha_{\rm CD}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha_{\rm CD}^{1/2}}{\alpha_{\rm CD}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha_{\rm CD}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha_{\rm CD}^{1/2} + 1} \right] = \\ & - (\Delta G_{\rm AB} + \Delta G_{\rm CD}), \end{split}$$

где
$$q_{AB} = A_0 + B_0$$
, $q_{CD} = C_0 + D_0$,

$$\begin{split} &\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right] \times \\ & \times \left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}\right]^{-1} = f(\alpha). \end{split}$$

При $\alpha < 1.5$ имеем $f(\alpha) \approx 0.25$ [12], поэтому для тонкого разделения [1], когда $\alpha - 1 \ll 1$, можно принять

$$-\Delta G = \frac{RT}{2} \left[q_{AB} \frac{\alpha_{AB}^{1/2} - 1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{AB}^{1/2} - q_{CD} \frac{\alpha_{CD}^{1/2} - 1}{\alpha_{CD}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{CD}^{1/2} \right] =$$

$$= \frac{RT}{2} [q_{AB}(\alpha_{AB} - 1)/8 + q_{CD}(\alpha_{CD} - 1)/8]$$

$$= \frac{RT}{2} (W_{AB} + W_{CD}).$$

Здесь W характеризует приращение ценности смеси и максимальную разделительную способность системы при отдельном разделении пар AB и CD [1, 5, 6, 25]. Название "работа разделения" для $W = q(\alpha - 1)/8$ предложено Юри в 1939 г. [1, 5]. Таким образом, установлена связь между изменением энергии Гиббса экстракционной системы и фундаментальными понятиями общей теории процессов разделения. Эти понятия имеют большое значение [6], так как позволяют дать сравнительную оценку эффективности процессов разделения [2, 5, 7].

Из проведенного расчета и полученных уравнений следует, что $\Delta G = G_{\rm K} - G_{\rm H} < 0$. Если $\Delta G < 0$, то с точки зрения химической термодинамики процесс является самопроизвольным и способным [8, 9] совершить обратимую работу $W_T = -\Delta G$, где ΔG — изменение энергии Гиббса, вычисленное при полной неравновесности процесса. Эта функция обладает свойством термодинамической аддитивности и в рассмотренном примере разделения многокомпонентной смеси, состоящей из выбранных пар AB и CD, представляет собой сумму работ $W_{T,{\rm AB}} = -\Delta G_{{\rm AB}}$ и $W_{T,{\rm CD}} = -\Delta G_{{\rm CD}}$ отдельного разделения указанных пар [7]. Таким образом, подтверждено предполагаемое ранее [7] свойство термодинамической аддитивности работы разделения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Для обеспечения сравнительной оценки эффективности распределительных систем фракционирования разработан термодинамический подход к обоснованию и расчету функций, определяющих полезную работу разделения многокомпонентной смеси, состоящей из выбранных пар разделяемых компонентов. Выведены основные уравнения для изменения энергии Гиббса в системах фракционной экстракции при разделении компонентов исходной, перерабатываемой в каскаде смеси, содержащей более чем одну пару разделяемых компонен-Предложены уравнения ДЛЯ оценки термодинамической работы разделения. Впервые установлена связь между изменением энергии Гиббса сложной многокомпонентной экстракционной системы и фундаментальными понятиями общей теории разделения, характеризующими приращение ценности перерабатываемого материала. Все выведенные уравнения даны для акта однократного разделения в экстракционной системе жидкость-жидкость. Для этого акта разделения рассматриваемой многокомпонентной смеси подтверждена предполагаемая термодинамическая аддитивность работы разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
- Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
- 3. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 7, 9, 10.
- 4. *Кириллин В.А.*, *Шейндлин А.Е.*, *Шпильрайн Э.Э*. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
- 5. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
- 6. *Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1392.
- 7. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 632.
- Еремин Е.И. Основы химической термодинамики.
 М.: Высшая школа, 1974. 340 с.
- 9. *Лейтес И.П., Сосна М.Х., Семенов В.П.* Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
- Эверет Д. Введение в химическую термодинамику.
 М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 299 с.
- Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. Т. 1. 554 с.
- 12. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 301.
- Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966, 722 с.
- 14. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 139.

- 15. *Чижков В.П., Бойцов В.Н., Демин А.В.* // Там же. 2011. Т. 85. № 3. С. 565.
- 16. *Бенедикт М., Пигфорд Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960. 560 с.
- 17. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1440.
- 18. Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др. // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
- 19. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. 545 с.
- Даниэлс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.

- 21. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970, с. 358, 360
- 22. Герасимов Я.И., Дервинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: ГНТИХЛ. 1963, с. 216.
- 23. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 391.
- Руководство по газовой хроматографии / Под ред.
 Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1. 479 с.
- 25. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 700.