УДК 66.011

# РАСЧЕТ И СВОЙСТВА ФУНКЦИИ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРИ ФАЗОВОМ ПРЕВРАЩЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2020 г. М. А. Носырев<sup>а,</sup> \*, Д. М. Попов<sup>а</sup>, Л. В. Равичев<sup>а</sup>, Р. Б. Комляшев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия \*e-mail: vnissok@list.ru

> Поступила в редакцию 23.03.2020 г. После доработки 08.04.2020 г. Принята к публикации 15.05.2020 г.

Приводится вывод уравнения для расчета функции неоднородности в процессах равновесного фазового превращения жидкость—пар. В полученных уравнениях отсутствуют производные от коэффициентов активности по степени фазового превращения. Для расчетов используются данные о равновесных составах фаз и о теплоте фазового превращения. Исследовано изменение функции неоднородности в зависимости от относительной летучести и степени фазового превращения. На примере испарения реальной азеотропной смеси показано, что пренебрежение теплотами смешения в жидкой фазе приводит к незначительным погрешностям.

*Ключевые слова:* функция неоднородности, функция де Донде, сродство, коэффициент фазового распределения, фазовое равновесие

DOI: 10.31857/S0040357120050140

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время большое внимание уделяется расчетным методам определения парожидкостного равновесия [1-4]. В технике широко используются процессы превращения массы, основанные на ее качественных изменениях. Так, в ходе разнообразных химических превращений изменяется структура молекул. В результате фазового превращения изменяется агрегатное состояние. При коагуляции и диспергировании изменяются размеры частиц. Примеры подобного рода можно продолжить. В статье [5] приведен обобщенный количественный метод описания различных процессов превращения вещества, основанный на феноменологической обшности этих процессов, вследствие чего любой процесс превращения может быть описан динамической системой уравнений

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}\xi} = v_i, \quad i = 1, 2, \dots, N,\tag{1}$$

где  $n_i$  — масса вещества, соответствующая данному признаку (например, структура атомов, молекул, размер частиц, агрегатное состояние). Параметр  $\xi$  есть отношение превращенной массы к максимально возможной превращенной массе и не зависит от индекса *i*. Выражение (1) определяет фазовую скорость изменения массы. Отношение этих изменений равно отношению соответствующих параметров V<sub>i</sub>, что позволяет считать их стехиометрическими коэффициентами и использовать уравнение (1) для их определения.

Выражения (1) обычно использовали только для химических реакций (особенно в связи с методом де Донде [6, 7]. Указывалось также, что возможно использование их и для фазовых превращений [6]. Однако практические примеры ограничивались переходом одного компонента в бинарной системе.

В настоящей статье рассматриваются процессы фазового превращения жидкость—пар в многокомпонентных системах. Такие процессы широко применяются в химической технологии для разделения смесей методами перегонки или ректификации. Характерной особенностью этих процессов является то, что траектории их фигуральных точек располагаются на равновесных гиперповерхностях (или весьма близко к ним). Это позволяет использовать равновесную термодинамику для решения прикладных задач.

### ФУНКЦИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим процесс смещения равновесного состояния при внешнем тепловом воздействии на закрытую двухфазную многокомпонентную систему. Термодинамический анализ такого процесса выполнен в работе [8]. Установлено, что термодинамические свойства такой системы изменяютРАСЧЕТ И СВОЙСТВА ФУНКЦИИ НЕОДНОРОДНОСТИ

ся в ходе процесса в зависимости от функции неоднородности  $\alpha_{T,p}$ , которая является безразмерной величиной и связана с функцией де Донде выражением

$$\alpha_{T,p} = \frac{a_{T,p}}{RT} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,p} =$$

$$= \frac{1}{RT} \sum_{j} \sum_{i} v_{j} v_{i} \left( \frac{\partial \mu_{i}}{\partial n_{j}} \right)_{T,p},$$
(2)

где A – сродство;  $a_{T,p} = (\partial A/\partial \xi)_{T,p}$  – функция де Донде; R – газовая постоянная; p – давление; T – температура;  $v_i$  – стехиометрический коэффициент реакции фазового превращения (способ его определения изложен в [9] и описан ниже);  $\mu_i$  – химический потенциал компонента i;  $n_j$  – масса компонента j; i, j – индексы компонентов смеси.

Способ расчета производной от сродства по степени превращения впервые дан де Донде [6]. В основе метода лежит дифференцирование известного выражения для химического потенциала и получение явных функций для смешанных частных производных ( $\partial \mu_i / \partial n_j$ )<sub>*T*, *p*</sub>. В результате функция де Донде выражается суммой двух слагаемых: первое определяется составом и стехиометрическими коэффициентами в данной точке процесса и не включает никаких производных, а второе представляет собой сумму, включающую частные производные от коэффициентов активности компонентов в виде  $\sum v_i (\partial \ln \gamma_i / \partial \xi)_{T,p}$ , расчет которых не приведен. Поэтому авторы [7] ограничивают этот метод только идеальными растворами.

В настоящей работе мы попытаемся устранить это ограничение и получить выражение для расчета функции неоднородности для любых реальных смесей. В основе предлагаемого метода лежит замена частных производных при постоянных p, T частными производными при постоянных p,  $\xi$ . Такой прием позволяет выразить частные производные от коэффициентов активности через теплоты смешения и избежать вычисления производных  $(\partial \ln \gamma_i / \partial \xi)_{T, p}$ .

Для любой многокомпонентной системы, превращения в которой описывается одним стехиометрическим уравнением, изменения состояния описываются тремя переменными. Для технических целей это обычно давление, температура и степень фазового превращения. При равновесном превращении в изобарных условиях имеется взаимосвязь между частными производными:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{\xi,p} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{p}.$$
 (3)

Для индексации частных производных используется система обозначений, принятая в [7]. Используя известное выражение [7]

$$\frac{\partial A}{\partial T}\Big|_{\xi,\rho} = \frac{h_{T,\rho}}{T} \tag{4}$$

и учитывая уравнение (2), получим

$$\alpha_{T,p} = \frac{h_{T,p}}{R} \left( \frac{\partial \left( 1/T \right)}{\partial \xi} \right)_{p}, \qquad (5)$$

где  $h_{T,p}$  — тепловой эффект фазового превращения, связанный с теплотами превращения отдельных компонентов соотношением [7]  $h_{T,p} = \sum_{i} (v_i h_{iT,p}).$ 

Выразим производную в правой части этого уравнения через составы фаз в данной точке процесса. Для этого найдем взаимосвязь ее с коэффициентом фазового распределения компонента  $K_i$ , равным отношению концентраций компонента в равновесных фазах. Если система состоит из действительных (по Гиббсу [10]) компонентов, то для каждого из них выполняется условие равенства химических потенциалов в фазах *x* и *y*, что приводит к соотношению

$$K_i = \frac{p_i^0 \gamma_{ix}}{p \gamma_{iy}},\tag{6}$$

где  $p_i^0$  — упругость паров чистого компонента *i* при температуре системы.

Найдем частную производную  $(\partial \ln K_i/\partial \xi)_p$ , используя известные соотношения [7]:

$$\left(\frac{\partial \ln A}{\partial T}\right)_{p} = \frac{h_{iT,p}}{RT^{2}},\tag{7}$$

где тепловой эффект процесса перехода компонента из фазы в фазу определяется как алгебраическая сумма скрытой теплоты фазового превращения чистого компонента  $h_{iT,p}^{\theta}$  и теплот смешения его в соответствующих фазах (верхний индекс *M*):

$$h_{iT,p} = h_{iT,p}^{\theta} + h_{ix}^{M} - h_{iy}^{M}.$$
 (8)

Умножая выражение (7) на стехиометрический коэффициент компонента v<sub>i</sub> и суммируя для всех компонентов смеси, получим

$$\sum v_i \left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T}\right)_p = \sum \frac{v_i h_{iT,p}}{RT^2} = \frac{h_{T,p}}{RT^2}.$$
 (9)

Сравнивая это выражение с уравнением (5), можно записать

$$\alpha_{T,p} = -\sum V_i \left( \frac{\partial \ln K_i}{\partial \xi} \right)_p.$$
(10)

Производная по степени фазового превращения определяется с помощью уравнений матери-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 54 № 5 2020

ального баланса для превращения в закрытой системе, которые выведены в [9]:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = -\frac{v_i - x_i}{1 - \varphi_v}, \quad \frac{dy_i}{d\xi} = -\frac{v_i - y_i}{1 - \varphi_v}, \tag{11}$$

где  $x_i$ ,  $y_i$  — мольная доля компонента *i* соответственно в жидкой и паровой фазах;  $\varphi_x$  и  $\varphi_y$  — соответственно доля жидкой и паровой фаз в общей (постоянной) массе двухфазной системы. Искомая производная имеет следующий вид:

$$\left(\frac{d\ln K_i}{d\xi}\right)_p = \frac{dy_i}{y_i d\xi} - \frac{dx_i}{x_i d\xi} = \frac{(v_i - y_i)}{y_i \phi_y} + \frac{(v_i - x_i)}{x_i \phi_x} = \frac{1}{\phi_x \phi_y} \left(\frac{v_i z_i}{x_i y_i} - 1\right).$$
(12)

В уравнении (12) величина  $z_i = \varphi_x x_i + \varphi_y y_i$  представляет собой брутто-концентрацию компонента *i* в двухфазной системе. В закрытой системе в любой точке процесса эта величина остается постоянной.

Подставляя (12) в уравнение (10), получим выражение для расчета функции неоднородности при равновесном фазовом превращении многокомпонентной смеси в изобарных условиях:

$$\alpha_{T,p} = \frac{1}{\varphi_x \varphi_y} \left( \sum \frac{v_i^2 z_i}{x_i y_i} - 1 \right).$$
(13)

Стехиометрический коэффициент для процесса фазового превращения в соответствии с [9] можно представить в виде

$$\nu_i = \frac{\Phi_i \left(1 - \beta_i\right)}{\sum \Phi_i \left(1 - \beta_i\right)},\tag{14}$$

где  $\Phi_i = \frac{x_i y_i}{z_i}, \beta_i = \varphi_x \varphi_y \frac{d \ln K_i}{d \varphi_y}.$ 

Если коэффициенты распределения компонентов смеси в ходе процесса изменяются одинаково (например, имеют одинаковые теплоты фазового превращения в идеальной смеси), то значения  $\beta_i$  одинаковы и уравнение (14) упрощается и принимает следующий вид:

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{\Phi}_i}{\sum \mathbf{\Phi}_i}.$$
 (15)

Это уравнение с определенной точностью может быть использовано и для различающихся значений  $\beta_i$ . Возникающая при этом погрешность  $\delta_i$ определяется соотношением

$$\delta_i = \frac{\sum_{j} v_j \left(\beta_i - \beta_j\right)}{1 - \beta_i}$$

Для оценки величины погрешности определим порядок значений величины. Произведение  $\varphi_x \varphi_y$  максимально может иметь значение 0.25 в точке  $\varphi_x = \varphi_y = 0,5$  и приближается к нулю в точках исчезновения одной из фаз. Производная  $(d \ln K_i/d\xi)_p$  приближенно определяется соотношением коэффициентов распределения в конце ( $\xi = 1$ ) и начале ( $\xi = 0$ ) процесса в виде  $\ln(K_{i1}/K_{i0})$ . В свою очередь, это выражение по известному уравнению можно записать в виде

$$\ln \frac{K_{i1}}{K_{i0}} = \frac{h_{i,T,p}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right).$$

Для большинства органических соединений мольные теплоты испарения близки между собой и имеют порядок 104 Дж/моль. Разность температур насышения жилкости и пара одинакового состава максимальна в области средних концентраций и уменьшается до нуля для фаз одинакового состава (чистые компоненты и азеотропы). Для систем даже с большей относительной летучестью максимальная разность обратных температур не превышает  $10^{-4}$  K<sup>-1</sup>. Поэтому величина  $\beta_i$ имеет порядок  $10^{-1}-10^{-2}$ . Разность величин  $\beta_i - \beta_i$ определяется различиями в теплотах испарения компонентов *і* и *і*. Обычно эти различия на порядок меньше самих теплот испарения. Поэтому можно считать, что  $\beta_i - \beta_j$  имеет порядок  $10^{-2} - 10^{-3}$ . Используя полученные оценки, определим максимальную погрешность от замены уравнения (14) на уравнение (15) как величину не более  $10^{-2}$ , т.е. несколько процентов.

В качестве примера приведем результаты расчета стехиометрического коэффициента для метанола в его смеси с *н*-амиловым спиртом. Система характеризуется высокой относительной летучестью компонентов, равной 16. Равновесные концентрации метанола в фазах x = 0.34, y = 0.89. Брутто-концентрация метанола принята равной z = 0.5. Для этих условий расчет  $v_i$  по уравнению (14) дал величину 0.795, а по уравнению (15) – величину 0.806. Различие составляет 1.4%. Очевидно, что с уменьшением относительной летучести различие в результатах расчета будет еще меньше.

При подстановке уравнения (15) в уравнение (13) получим приближенное уравнение для расчета функции неоднородности:

$$\alpha_{T,p} = \frac{1}{\varphi_x \varphi_y} \left( \frac{1}{\sum \Phi_i} - 1 \right).$$
(16)

Для фаз одинакового состава все концентрации компонента одинаковы  $x_i = y_i = z_i$ , при этом  $\Sigma \Phi_i = 1$  и функция неоднородности равна нулю. В общем случае эти концентрации не равны между собой, сумма  $\Sigma \Phi_i < 1$  и функция неоднородности, оставаясь в отрицательной области, по абсолютной величине становится отличной от нуля, причем это отличие тем больше, чем большие разли-

N⁰	Система	x	У	Относительная летучесть	Функция неоднородности (абсолютные значения)
1	Гептан-метилциклогексан	0.495	0.505	1.04	$4 \times 10^{-4}$
2	Пропанол— <i>н</i> -амиловый спирт	0.33	0.67	5.9	0.536
3	Метанол— <i>н</i> -амиловый спирт	0.20	0.80	16.0	2.25
4	Бензол-лифенил	0.09	0.91	102.0	8.21

Таблица 1. Влияние относительной летучести на величину функции неоднородности

чия в составах контактирующих фаз. В табл. 1 приведены абсолютные значения функции неоднородности для различных бинарных систем.

Расчет проведен для условий  $\phi_x = \phi_y = 0.5$  и  $z_1 = z_2 = 0.5$ . Здесь и далее равновесные данные взяты из справочника [11]. Для системы гептанметилциклогексан линии жидкости и пара настолько близки, что составы фаз практически одинаковы во всей области концентраций. Функция неоднородности по абсолютной величине мало отличается от нуля. По мере увеличения относительной летучести и связанного с этим увеличения различий в составах фаз функция неоднородности быстро возрастает по абсолютной величине. В пределе функция неоднородности может иметь бесконечно большую отрицательную величину. Согласно уравнению (16) это соответствует условию  $\Sigma \Phi_i = 0$ . При этом двухфазная система состоит из взаимно нераспределяющихся компонентов, так что каждый из них присутствует лишь в одной фазе.

В точках исчезновения одной из фаз расчет по уравнению (16) приводит к неопределенности, которую раскроем следующим образом. Пусть фаза *у* находится в дифференциально малом количестве, т.е.  $\phi_y \rightarrow 0$ . При этом очевидно, что доля жидкой фазы стремится к единице, т.е.  $\phi_x \rightarrow 1$ , состав жидкой фазы близок к брутто-составу  $x_i \rightarrow z_i$ , а стехиометрический коэффициент согласно уравнению (15) близок к равновесному составу паровой фазы  $v_i \rightarrow y_i$ . Из уравнений (10) и (12) следует, что в этом случае

$$\alpha_{T,p} = -\sum \mathbf{v}_i \left( \frac{1}{y_i} \frac{dy_i}{d\xi} - \frac{1}{x_i} \frac{dx_i}{dy_i} \right) = \sum K_{ix} \frac{dx_i}{d\xi}.$$
 (17)

Из соответствующего уравнения изменения концентраций (11) найдем, что

$$\frac{dx_i}{d\xi} = z_i \left( K_{ix} - 1 \right). \tag{18}$$

Подставляя это выражение в (17), получим

$$\alpha_{T,p,x} = \sum K_{ix}^2 z_i - 1, \qquad (19)$$

где нижний индекс *х* означает, что функция неоднородности относится к состоянию начала кипения исходной жидкости состава  $x_i = y_i$ . Аналогично можно получить второе предельное выражение функции неоднородности для случая, когда фаза *х* находится в очень малом количестве  $\varphi_x \to 0$ . При этом выполняется условие  $\varphi_y \to 1, y_i \to z_i, v_i \to x_i$  и уравнение имеет следующий вид:

$$\alpha_{T,p,y} = \sum \frac{z_i}{K_{iy}^2} - 1,$$
(20)

где нижний индекс у относится к состоянию начала конденсации пара состава  $y_i = z_i$ . Очевидно, что уравнение (19) можно отнести также и к точке конца конденсации пара исходного состава  $z_i$ . Коэффициенты распределения  $K_{ix}$  и  $K_{iy}$  относятся к температурам и составам в этих предельных точках.

Для бинарных систем уравнение (19) может быть преобразовано следующим образом:

$$\alpha_{T,p,x} = \frac{\left[y_i(z_i) - z_i\right]^2}{z_i\left(1 - z_i\right)}.$$
(21)

Аналогично преобразуется уравнение (20):

$$\alpha_{T,p,y} = \frac{\left[z_i - x_i(z_i)\right]^2}{z_i \left(1 - z_i\right)}.$$
(22)

Уравнения (21) и (22) относятся к состояниям, соответствующим точкам пересечения вертикали z = const с равновесными линиями жидкости и пара на диаграмме *T*–*x*, *y*. В области, промежуточной между этими двумя точками, функция неоднородности рассчитывается по уравнению (16). На рис. 1 представлены результаты расчета функции неоднородности для смеси пропанол–*н*-амиловый спирт в виде зависимости абсолютных значений  $\alpha_{T,p}$  от степени испарения  $\phi_y$ . Каждая кривая соответствует принятому брутто-составу.

В начале процесса ( $\phi_y = 0$ ) значение  $\alpha_{T,p}$  определяется уравнением (21), а в конце процесса ( $\phi_y = 1$ ) — уравнением (22). Видно, что в ходе процесса функция неоднородности изменяется существенно нелинейным образом. Обычно на этой

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 54 № 5 2020



**Рис. 1.** Зависимость функции неоднородности от степени превращения смеси пропанол—*н*-амиловый спирт для различных брутго-составов.

зависимости наблюдается максимум абсолютной величины (соответственно, минимум в отрицательной области определения  $\alpha_{T,p}$ ), соответствующий условиям максимального различия в составах контактирующих фаз.

Величина функции неоднородности  $\alpha_{T,p}$  позволяет прогнозировать ход изменения температуры в процессе превращения. Для этого следует уравнение (5) записать в интегральном виде:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \int_0^{\xi} \frac{R}{h_{T,p}} \alpha_{T,p} d\xi.$$
(23)

Пределы интегрирования определяются условиями задачи. Так, если известна температура начала кипения смеси заданного состава  $T_0 = T_x$ , то по уравнению (23) можно определить температуру при любой промежуточной степени испарения  $\xi$ , которая совпадает с долей вновь образованной фазы, т.е.  $\xi = \varphi_y$ . Алгоритм расчета базируется на уравнениях (16), (15) и (11). В качестве исходной информации используются экспериментальные данные по составу равновесных фаз при постоянном давлении, а также данные по теплотам испарения и теплотам смешения. При отсутствии экспериментальных данных о равновесных составах фаз следует использовать расчетные методы, изложенные, например, в [12] или [13]. При расчете по уравнению (23) следует учитывать, что тепловой эффект превращения смеси определяется уравнением

$$h_{T,p} = \sum v_i h_{iT,p}^{\theta} + \sum v_i h_{ix}^M - \sum v_i h_{iy}^M$$
(24)

и изменяется в ходе процесса. В расчетной практике это выражение можно упростить. Известно, что эффекты смешения в паровой фазе пренебрежимо малы. Теплоты смешения в жидкой фазе обобщены и представлены в [14]. Из этих данных следует, что максимально теплоты смешения составляют величину не более 400 кал/моль, в исключительных случаях доходящую до 800 кал/моль. Поэтому применительно к фазовым превращениям жидкость—пар пренебрежение тепловым эффектом смешения в жидкой фазе приведет к ошибке не более чем 3–5%.

Для иллюстрации вышеизложенного был выполнен расчет изменения температуры при испарении реальной смеси метилэтилкетон—циклогексан. Смесь имеет ярко выраженный минимальный азеотроп в точке x = 0.48. Теплота смешения в жидкой фазе достигает 300 кал/моль, теплоты испарения индивидуальных компонентов равны соответственно 7240 и 7420 кал/моль. Результаты расчета представлены на рис. 2. Сплошные линии пока-



**Рис. 2.** Изменение температуры при испарении смеси метилэтилкетон—циклогексан для различных брутто-составов. Точки — расчет по уравнению (26).

зывают зависимость температуры от степени испарения и построены следующим образом. Для каждой равновесной ноды, определяющей набор равновесных значений x, y и T, с учетом принятого брутто-состава z определялась соответствующая степень испарения:

$$\varphi_y = \frac{z - x}{y - x}.$$
(25)

Видно, что линии изменения температуры в зависимости от степени испарения имеют различный характер, обусловленный структурой диаграммы равновесия. Так, линия для z = 0.9 имеет точку перегиба, линии z = 0.3 и z = 0.7 монотонны и достаточно близки между собой. Линия для z = 0.48соответствует азеотропному составу и является горизонтальной, что указывает на отсутствие изменения температуры в этом случае. Отметим, что такое построение линий  $T = f(\phi_y)$  возможно лишь для бинарных смесей, поскольку при постоянном давлении равновесные кривые единственны. Для многокомпонентных систем необходимо определять траекторию изменения состава путем интегрирования уравнений (11).

Точками на рис. 2 показаны результаты расчета по уравнению (26), записанному в предположении постоянства теплоты испарения на участке интегрирования:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_x} + \frac{R}{h_{T,p}} \int_{0}^{\varphi_y} \alpha_{T,p} d\varphi_y.$$
(26)

При расчетах по этому уравнению температура  $T_x$  определялась по равновесным данным для выбранного *z*. Тепловой эффект процесса  $h_{T,p}$  рассчитывался по теплотам испарения чистых компонентов без учета эффектов смешения по уравнению (24). Функция неоднородности определялась по уравнению (16). Видно, что результаты практически совпадают.

Из этого следует, что предложенный в данной работе метод расчета функции неоднородности совместим с данными по фазовому равновесию и является термодинамически корректным. Этот метод применим не только к идеальным, но и к реальным системам. Поэтому указанное в начале данной статьи ограничение на использование функции де Донде можно считать преодоленным.

Расчет функции неоднородности по предложенному методу может быть использован не только для определения хода изменения температуры, но и для расчета конфигуративной теплоемкости двухфазных систем по методу [8], а также при решении вопросов модерации и устойчивости двухфазных систем [7].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод и получена формула для расчета функции неоднородности при фазовых превращениях жидкость—пар в многокомпонентных системах. Изучены основные свойства этой функции и показано, что она является обобщенной характеристикой степени различия составов равновесных фаз. Метод с точностью не хуже чем 3–5% может быть применен для реальных систем.

#### **ОБОЗНАЧЕНИЯ**

- А сродство
- *h*<sub>*T,p*</sub> тепловой эффект фазового превращения
- *K*<sub>*i*</sub> коэффициент распределения
- *n<sub>i</sub>* масса компонента *j*
- р давление
- 0 упругость паров чистого компонента *p*<sub>i</sub>
- *R* газовая постоянная
- Т температура
- $x_i, y_i$  мольная доля компонента i
- α<sub>*T,p*</sub> функция неоднородности
- $\mu_i$  химический потенциал компонента *i*
- v<sub>i</sub> стехиометрический коэффициент фазового превращения
- ξ степень превращения
- φ<sub>x</sub>, φ<sub>y</sub> доля жидкой и паровой фазы в общей массе двухфазной системы

#### ИНДЕКСЫ

*i*, *j* компоненты смеси

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Desideri A., Gusev S., van den Broek M., Lemort V., Quoilin S. Experimental comparison of organic fluids for low temperature ORC (organic Rankine cycle) systems for waste heat recovery applications // Energy. 2016. V. 97. P. 460.
- 2. *Wang J., Zhao L., Wang X.* An experimental study on the recuperative low temperature solar Rankine cycle using R245fa // Appl. Energy. 2012. V. 94. P. 34.
- 3. *Mavrou P., Papadopoulos A.I., Seferlis P., Linke P., Voutetakis S.* Selection of working fluid mixtures for flexible Organic Rankine Cycles under operating variability through a systematic nonlinear sensitivity analysis approach // Appl. Therm. Eng. 2015. V. 89. P. 1054.
- 4. *Abudour A.M., Mohammad S.A., Robinson R.L.Jr., Gasem K.A.M.* Generalized binary interaction parameters for the Peng–Robinson equation of state // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 383. P. 156.
- 5. *Попов Д.М.* Изменение массы и состава вещества в процессах превращения // Журн. физ. хим. 1992. Т. 65. № 10. С. 2221.
- 6. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Книга принципов. М.: Металлургия, 1984.
- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1968.
- 8. Попов Д.М. Изменение температуры и теплоемкости двухфазной многокомпонентной системы в процессах фазового превращения жидкость-пар // Журн. физ. хим. 1998. Т. 72. № 10. С. 1776.
- 9. Попов Д.М. Расчет изменения состава фаз при дистилляции (конденсации) многокомпонентных систем // Теор. осн. хим. технол. 1989. Т. 23. № 2. С. 171.
- 10. Гиббс Д.В. Термодинамика. М.: Наука, 1982.
- Коган В.В., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1966.
- 12. Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жид-кость-пар. Л.: Химия, 1989.
- 13. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Т. 2. М.: Мир, 1989.
- 14. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970.