

Максимальный микрообъем, как активность

Шафиеи Арман Фасагандис

Аспирант

Московский государственный университет инженерной экологии, Москва, Россия

E-mail: arman@chemist.com

Существующая практика расчёта разделительных массообменных процессов многокомпонентных смесей основана на полуэмпирических понятиях, с последующим введением поправочного коэффициента – так называемого коэффициента активности.

Значение коэффициентов активности только на основе термодинамики рассчитать нельзя. Однако для этого предложено множество математических моделей, не относящихся к термодинамическому происхождению.

В настоящей работе предпринята попытка решения этой задачи на более широкой теоретической основе.

Настоящая работа основана на обобщенном термодинамическом подходе [1], развиваемом в Московском государственном университете инженерной экологии. Исходная гипотеза этого подхода приводит к выводу о существовании в системе, мерцающих короткоживущих кластерных образований – макроячеек (максимальных микрообъёмов). Объём макроячейки зависит только от температуры и составляет:

$$V = (4/3)\pi r^3 = (\pi/6)(c\lambda/kT)^3 \quad (1)$$

где $r = c\Delta t = c\lambda/2kT$ – радиус макроячейки; $\Delta t = \lambda/2kT$ – максимальный микроскопический интервал времени; \hbar, k, c – постоянные Планка, Больцмана и фундаментальной скорости [1].

Из (1) непосредственно следует, что равновесные фазы, имеющие одинаковые температуры, должны обладать и одинаковыми максимальными микрообъёмами.

В работе [2] предложено, что для представления неидеальной системы в общем случае необходимо перейти от мольных долей i -ого компонента к долям максимальных микрообъёмов каждого компонента, высказано предположение, что известное понятие активности («исправленная» мольная концентрация), есть концентрация максимальных микрообъёмов.

Из работы [2] следует, что значение коэффициента активности для жидкой и паровой фазы соответственно принимают вид:

$$\gamma_{xi} = x_i^{\circ} / x_i = \left(\sum_{n=1}^{n=m} x_n a_{in} \right)^{-1}, \quad \gamma_{yi} = y_i^{\circ} / y_i = \left(\sum_{n=1}^{n=m} y_n b_{in} \right)^{-1}, \quad (i = \overline{1, m}),$$

где $\gamma_{xi}, \gamma_{yi}, x_i, y_i, x_i^{\circ}, y_i^{\circ}$ – коэффициенты активности, мольные доли i -ого компонента, доли максимальных микрообъёмов жидкой и паровой фаз; n, i – номера текущего компонента; m – число компонентов; $a_{in} = a_n / a_i = (M_n / M_i)(\rho_{ix} / \rho_{ni})$; $b_{in} = b_n / b_i = z_n P_i / z_i P_n$; $M_i, M_n, P_i, P_n, z_i, z_n$ – молекулярные массы, давление насыщенных паров, коэффициенты сжимаемости i -ого и n -ого компонента; ρ_{ix} и ρ_{nx} – плотности i -ого и n -ого компонентов в жидкой фазе.

Литература

1. Майков В.П. Расширенная версия классической термодинамики – физика дискретного пространства-времени. – М.: МГУИЭ – 1997. 160 с.
2. Майков В.П. Шафиеи А.Ф. Об информационной трактовке идеальных и неидеальных систем. Математические методы в технике и технологиях. Сборник трудов XIX международной научной конференции. Воронеж 2006. Том 1. С. 145.

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Майков В.П.