

## Κεφάλαιο Πέμπτο

# Τάση Διαφυγής Συστατικών σε Μείγματα

Στο Κεφάλαιο αυτό εισάγονται οι έννοιες της τάσης διαφυγής, του συντελεστή τάσης διαφυγής, της ενεργότητας και του συντελεστή ενεργότητας των συστατικών ομοιογενών μειγμάτων, οι οποίες είναι απαραίτητες στους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων και χημικών αντιδράσεων. Παράλληλα γίνεται παρουσίαση των μεθόδων υπολογισμού των τάσεων διαφυγής σε μη ιδανικά αέρια μείγματα (με τη δυναμική ΚΕ και τις κυβικές ΚΕ Soave–Redlich–Kwong και Peng–Robinson), ιδανικά διαλύματα (με τον κανόνα Lewis–Randall) και μη ιδανικά υγρά μείγματα (με τις κυβικές ΚΕ SRK και PR και τον τροποποιημένο κανόνα Lewis–Randall με την εισαγωγή του συντελεστή ενεργότητας). Τέλος, γίνεται αναφορά στις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πρότυπες καταστάσεις για καθαρά αέρια, υγρά και στερεά συστατικά σε μείγματα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ		ΣΕΛ.
5-1	Τάση Διαφυγής Συστατικών σε Μείγματα .....	112
5-2	Τάση Διαφυγής Μείγματος .....	114
5-3	Υπολογισμός Τάσεων Διαφυγής σε Μη Ιδανικά Αέρια Μείγματα .....	116
5-4	Υπολογισμός Τάσεων Διαφυγής σε Ιδανικά Διαλύματα .....	121
5-5	Υπολογισμός Τάσεων Διαφυγής σε Μη Ιδανικά Υγρά Μείγματα .....	122
5-6	Πρότυπες Καταστάσεις .....	129
	Ανακεφαλαίωση .....	129
	Θέματα Σκέψης .....	131
	Ασκήσεις – Προβλήματα .....	132
	Προτεινόμενη Βιβλιογραφία .....	132

### 5-1 Τάση Διαφυγής Συστατικών σε Μείγματα

Η τάση διαφυγής (ή πτητικότητα) και ο συντελεστής τάσης διαφυγής των συστατικών ενός ομοιογενούς μείγματος (σε αέρια, υγρή ή στερεή φάση) ορίζονται κατά παρόμοιο τρόπο προς αυτόν των καθαρών ουσιών. Έτσι, για την κατανόηση σε βάθος του παρόντος κεφαλαίου, χρήσιμο θα ήταν ο αναγνώστης να αρχίσει τη μελέτη του από τις §§ E11-16 έως E11-18, στις οποίες εξετάζονται τα μεγέθη αυτά για καθαρές ουσίες.

Κατ' αναλογία προς την εξίσωση (E11-91), που ορίζει την τάση διαφυγής για καθαρή ουσία, η **τάση διαφυγής**  $f_i$  του συστατικού  $i$  σε ομοιογενές μείγμα ορίζεται από τη σχέση:

$$d\hat{\mu}_i = \bar{R}T d \ln \hat{f}_i \quad (5-1)$$

όπου  $\hat{\mu}_i$  είναι το χημικό δυναμικό του  $i$  στο μείγμα (§ 1-2). Σε αντιδιαστολή προς το  $\hat{f}_i$ , το  $f_i$  παριστάνει την τάση διαφυγής του συστατικού  $i$  σε καθαρή κατάσταση. Υπενθυμίζεται ότι η τάση διαφυγής είναι εντατική ιδιότητα και έχει τις διαστάσεις πίεσης.

Να σημειωθεί ότι η εξίσωση (5-1) δεν ορίζει πλήρως την τάση διαφυγής  $\hat{f}_i$ , αφού δεν παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της απόλυτης τιμής της, αλλά μόνο της μεταβολής αυτής σε σταθερή θερμοκρασία. Έτσι, για τον πλήρη ορισμό της  $\hat{f}_i$  απαιτείται μια πρόσθετη σχέση συμπληρωματική της εξίσωσης (5-1). Η σχέση αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι η τάση διαφυγής του συστατικού  $i$  ενός ιδανικού αερίου μείγματος είναι ίση με τη μερική πίεση του  $i$  στο μείγμα:

$$\hat{f}_i = p_i \quad (5-2)$$

Λόγω της εξίσωσης (2-17), που ισχύει για ιδανικό αέριο μείγμα, η σχέση (5-2) γράφεται:

$$\hat{f}_i = y_i p \quad (5-3)$$

όπου  $y_i$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  και  $p$  η ολική πίεση του μείγματος. Επειδή σε χαμηλές πιέσεις, θεωρητικά όταν  $p \rightarrow 0$ , τα πραγματικά αέρια μείγματα συμπεριφέρονται σαν ιδανικά, η εξίσωση (5-3) γενικεύεται και λαμβάνει την παρακάτω μορφή, η οποία μαζί με την εξίσωση (5-1) ορίζουν πλήρως την τάση διαφυγής  $\hat{f}_i$  του συστατικού  $i$  ενός ομοιογενούς μείγματος:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\hat{f}_i}{y_i p} \right) = 1 \quad (5-4)$$

Επίσης, κατ' αναλογία προς την εξίσωση (E11-91), ο λόγος της τάσης διαφυγής  $\hat{f}_i$  προς το γινόμενο  $y_i p$  ονομάζεται **συντελεστής τάσης διαφυγής**,  $\hat{\Phi}_i$ , του συστατικού  $i$  του μείγματος:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i p} \quad (5-5)$$

Για ιδανικό αέριο μείγμα, οι συντελεστές τάσης διαφυγής  $\hat{\Phi}_i$  είναι πάντα ίσοι με ένα.

**Εξάρτηση της τάσης διαφυγής από τις συνθήκες  $p$  και  $T$ :** Η τάση διαφυγής του συστατικού  $i$  ενός αερίου μείγματος είναι συνάρτηση της πίεσης  $p$ , της θερμοκρασίας  $T$  και της σύστασης  $y$ . Η εξάρτηση της  $\hat{f}_i$  από την πίεση (σε σταθερές  $T$  και  $y$ ) και τη θερμοκρασία (σε σταθερές  $p$  και  $y$ ) δίνεται από τις εξισώσεις (5-6) και (5-7), αντίστοιχα:

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p} \right)_{T,y} = \frac{v_i}{\bar{R}T} \quad (5-6) \quad \left| \quad \left( \frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T} \right)_{p,y} = \frac{\underline{h}_i^* - \underline{h}_i}{\bar{R}T^2} \quad (5-7)$$

όπου  $v_i$  είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος και  $\underline{h}_i$  η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία του συστατικού  $i$ . Οι δύο αυτές σχέσεις είναι της ίδιας μορφής με τις εξισώσεις (E11-96) και (E11-100), αντίστοιχα, που ισχύουν για καθαρές ουσίες.

**Εξάρτηση της τάσης διαφυγής από τη σύσταση:** Για την εύρεση της σχέσης που συνδέει την τάση διαφυγής  $\hat{f}_i$  με τη σύσταση  $y_i$  του μείγματος, σε σταθερές συνθήκες  $T$  και  $p$ , θα χρησιμοποιήσουμε ως αφετηρία τη γενική μορφή της εξίσωσης των Gibbs και Duhem σε γραμμομοριακή βάση, [Εξ. 3-19], θέτοντας  $\underline{h}_i = \underline{g}_i = \hat{\mu}_i$ :

$$\sum_{i=1}^N y_i d \ln \hat{\mu}_i = 0 \quad (5-8)$$

Αν λάβουμε υπόψη την εξίσωση (5-1), το παραπάνω άθροισμα τροποποιείται ως εξής:

$$\sum_{i=1}^N y_i d \ln \hat{f}_i = 0 \quad (5-9)$$

Για δυαδικό μείγμα, που αποτελείται από τα συστατικά 1 και 2, η εξίσωση (5-9) γράφεται:

$$y_1 d \ln \hat{f}_1 + y_2 d \ln \hat{f}_2 = 0 \quad (5-10)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, αν οι  $T$  και  $p$  είναι σταθερές, οι μεταβολές στις τιμές των  $\hat{f}_1$  και  $\hat{f}_2$  πρέπει να προέρχονται από μεταβολές στη σύσταση του μείγματος. Εάν επιλέξουμε ως μεταβλητή σύστασης το  $y_1$ , η εξίσωση (5-10) μπορεί να γραφεί με τη μορφή:

$$y_1 \left( \frac{d \ln \hat{f}_1}{d y_1} \right) + y_2 \left( \frac{d \ln \hat{f}_2}{d y_1} \right) = 0 \quad (5-11)$$

Από την τελευταία εξίσωση εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι τάσεις διαφυγής  $\hat{f}_1$  και  $\hat{f}_2$  των δύο συστατικών του μείγματος δεν είναι ανεξάρτητες η μία από την άλλη. Επομένως, σε σταθερές συνθήκες  $p$  και  $T$ , οι μεταβολές στις τιμές της  $\hat{f}_1$  σχετίζονται με εκείνες της  $\hat{f}_2$ .

### Επισημάνσεις

- Ένας εναλλακτικός ορισμός της τάσης διαφυγής  $\hat{f}_i$  είναι με βάση την εξίσωση:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + \bar{R}T \ln(\hat{f}_i / p^\circ) \quad (5-12)$$

όπου  $\mu_i^\circ$  είναι το **πρότυπο χημικό δυναμικό** του συστατικού  $i$ , η τιμή του οποίου εξαρτάται από την επιλογή της **πρότυπης κατάστασης** ( $p^\circ$ ,  $T$ ). Η τελευταία σχέση προκύπτει από την ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης (5-1).

- Όπως αναφέρθηκε στην § 1-4, για κλειστό πολυσυστατικό σύστημα, απουσία χημικών αντιδράσεων, που αποτελείται από δύο φάσεις (1 και 2) σε ισορροπία, το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού του μείγματος πρέπει να είναι το ίδιο και στις δύο φάσεις:

$$\hat{\mu}_i^{(1)} = \hat{\mu}_i^{(2)} \quad (1-25\gamma)$$

Αν λάβουμε υπόψη την εξίσωση (5-12), η παραπάνω συνθήκη ισορροπίας γράφεται:

$$\hat{\mu}_i^{(1)} - \hat{\mu}_i^{(2)} = \bar{R}T \ln(\hat{f}_i^{(1)} / \hat{f}_i^{(2)}) = 0 \quad (5-13)$$

Για να ισχύει πάντα η τελευταία εξίσωση, θα πρέπει να ικανοποιείται η σχέση:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} \quad (5-14)$$

δηλαδή, η τάση διαφυγής κάθε συστατικού του μείγματος πρέπει να είναι η ίδια και στις δύο φάσεις. Αυτή η συνθήκη ισορροπίας είναι ισοδύναμη με εκείνη της εξίσωσης (1-25γ) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κάθε περίπτωση θερμοδυναμικής ισορροπίας, ιδιαίτερα σε προβλήματα ισορροπίας ατμού-υγρού.

- Η τάση διαφυγής ενός συστατικού αερίου μείγματος μπορεί να θεωρηθεί ως ενεργή μερική πίεση, όπως συμβαίνει και με την τάση διαφυγής καθαρού αερίου (§ E11-16). Δηλαδή, η  $\hat{f}_i$  είναι η μερική πίεση που θα είχε το συστατικό  $i$  σ' ένα ιδανικό αέριο μείγμα στο οποίο το χημικό δυναμικό του  $i$  είναι το ίδιο όπως στο πραγματικό αέριο μείγμα στην ίδια θερμοκρασία με αυτό.

## 5-2 Τάση Διαφυγής Μείγματος

Κατ' αναλογία προς την εξίσωση (5-1), η **τάση διαφυγής**,  $f$ , ενός ομοιογενούς μείγματος ορίζεται από τη σχέση:

$$d\mu = \bar{R}T d \ln f \quad (5-15)$$

όπου  $\mu$  είναι το χημικό δυναμικό του μείγματος. Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (5-15) για ένα αέριο μείγμα που αποτελείται από  $N$  μη αντιδρώντα συστατικά, σε σταθερή θερμοκρασία και σύσταση, από κάποια χαμηλή πίεση  $p^*$ , όπου το μείγμα συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο, μέχρι την πίεση  $p$  του μείγματος, προκύπτει η σχέση:

$$\mu - \mu^* = \bar{R}T \ln \left( \frac{f}{p^*} \right) \quad (5-16)$$

όπου  $\mu = f(T, p, y_1, y_2, \dots, y_N)$  και  $\mu^* = f(T, p^*, y_1, y_2, \dots, y_N)$ . Όμοια, η ολοκλήρωση της εξίσωσης (5-1) υπό τις ίδιες συνθήκες, οδηγεί στη σχέση:

$$\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^* = \bar{R}T \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{y_i p^*} \right) \quad (5-17)$$

Αν πολλαπλασιάσουμε και τα δύο μέλη της εξίσωσης (5-17) με το  $y_i$ , λαμβάνεται η σχέση:

$$y_i \hat{\mu}_i - y_i \hat{\mu}_i^* = y_i \bar{R}T \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{y_i p^*} \right) \quad (5-18)$$

Η διαφορά ( $\mu - \mu^*$ ) των χημικών δυναμικών του μείγματος είναι ίση με το άθροισμα:

$$\mu - \mu^* = \sum_{i=1}^N (y_i \hat{\mu}_i - y_i \hat{\mu}_i^*) \quad (5-19)$$

ή αν λάβουμε υπόψη την εξίσωση (5-18):

$$\mu - \mu^* = \bar{R}T \sum_{i=1}^N y_i \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{y_i p^*} \right) \quad (5-20)$$

Από τον συνδυασμό των εξισώσεων (5-16) και (5-20), προκύπτει η παρακάτω σχέση, που συνδέει την τάση διαφυγής του μείγματος με τις τάσεις διαφυγής των συστατικών του:

$$\ln f = \sum_{i=1}^N y_i \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{y_i} \right) \quad (5-21)$$

Τέλος, με αφαίρεση του  $\ln p$  και από τα δύο μέλη της εξίσωσης (5-21), προκύπτει η σχέση:

$$\ln \Phi = \sum_{i=1}^N y_i \ln \hat{\Phi}_i \quad (5-22)$$

όπου  $\Phi$  είναι ο *συντελεστής τάσης διαφυγής* του ομοιογενούς μείγματος ( $\Phi = f/p$ ).

**Επισημάνση:** Από τη σύγκριση των εξισώσεων (5-21) και (5-22) με την εξίσωση (3-16):

$$\bar{b} = \sum_{i=1}^N y_i \underline{b}_i \quad (3-16)$$

συμπεραίνεται ότι τα μεγέθη  $\ln(\hat{f}_i/y_i)$  και  $\ln \hat{\Phi}_i$  είναι *μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες*, ενώ τα  $f_i$  και  $\hat{\Phi}_i$  δεν είναι. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται το σύμβολο (^) και όχι το (—), ώστε να διακρίνονται η τάση διαφυγής και ο συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού  $i$  ενός μείγματος από τα αντίστοιχα μεγέθη του  $i$  σε καθαρή κατάσταση.

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5-1

**Σκοπός:** Ο υπολογισμός της τάσης διαφυγής ενός ομοιογενούς μείγματος.

**Το πρόβλημα:** Ένα αέριο μείγμα περιέχει διοξείδιο του άνθρακα (1) και προπάνιο (2). Η σύσταση του μείγματος σε γραμμομοριακή βάση είναι 40 %  $CO_2$  και 60 %  $C_3H_8$ . Σε θερμοκρασία 38 °C και πίεση 1,37 MPa, οι συντελεστές τάσης διαφυγής των συστατικών  $CO_2$  και  $C_3H_8$  σ' αυτό το μείγμα είναι 0,804 και 0,926, αντίστοιχα. Να υπολογιστεί η τάση διαφυγής του μείγματος.

**Λύση:** Υπολογίζουμε πρώτα τον συντελεστή τάσης διαφυγής  $\Phi$  του μείγματος με τη χρησιμοποίηση της εξίσωσης (5-22), η οποία για δυαδικό μείγμα γράφεται:

$$\ln \Phi = y_1 \ln \hat{\Phi}_1 + y_2 \ln \hat{\Phi}_2 = \ln \hat{\Phi}_1^{y_1} + \ln \hat{\Phi}_2^{y_2} = \ln \left( \hat{\Phi}_1^{y_1} \hat{\Phi}_2^{y_2} \right) \quad (1)$$

Απολογαριθμηση της εξίσωσης αυτής, οδηγεί στη σχέση:

$$\Phi = \hat{\Phi}_1^{y_1} \hat{\Phi}_2^{y_2} = (0,804)^{0,4} (0,926)^{0,6} = 0,875 \quad (2)$$

Γνωρίζοντας τώρα τις τιμές του συντελεστή τάσης διαφυγής ( $\Phi = 0,875$ ) και της ολικής πίεσης ( $p = 1,37$  MPa), μπορούμε να υπολογίσουμε την τάση διαφυγής  $f$  του μείγματος από την εξίσωση:

$$f = \Phi p = (0,875) (1,37 \text{ MPa}) = 1,20 \text{ MPa} \quad (3)$$

### 5-3 Υπολογισμός Τάσεων Διαφυγής σε Μη Ιδανικά Αέρια Μείγματα

Ο υπολογισμός της τάσης διαφυγής,  $\hat{f}_i$ , του συστατικού  $i$  ενός μη ιδανικού αερίου μείγματος γίνεται συνήθως μέσω του αντίστοιχου συντελεστή τάσης διαφυγής,  $\hat{\Phi}_i$ , με τη χρησιμοποίηση της εξίσωσης (5-5), από την οποία προκύπτει η σχέση:

$$\hat{f}_i = \hat{\Phi}_i y_i p \quad (5-23)$$

Για τον υπολογισμό του συντελεστή  $\hat{\Phi}_i$  εργαζόμαστε όπως και στην περίπτωση των καθαρών ουσιών (§ E11-17). Για το συστατικό  $i$  ενός αερίου μείγματος, η τάση διαφυγής  $\hat{f}_i$  ορίζεται από την εξίσωση (5-1), η οποία εφαρμόζεται σε σταθερή θερμοκρασία:

$$d\hat{\mu}_i = \bar{R}T d \ln \hat{f}_i \quad (5-1)$$

Στο Παράδειγμα 3-3 έχουμε αποδείξει τη σχέση που συνδέει το χημικό δυναμικό  $\hat{\mu}_i$  με το μερικό γραμμομοριακό όγκο  $\underline{v}_i$  του συστατικού  $i$  ενός ομοιογενούς μείγματος, [Εξ. (α-3)]:

$$\left( \frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \underline{v}_i \quad (5-24)$$

Με αναδιάταξη της εξίσωσης (5-24), λαμβάνεται η ακόλουθη σχέση:

$$d\hat{\mu}_i = \underline{v}_i dp \quad (5-25)$$

Από τον συνδυασμό των σχέσεων (5-1) και (5-25), προκύπτει η διαφορική εξίσωση:

$$\bar{R}T d \ln \hat{f}_i = \underline{v}_i dp \quad (5-26)$$

Η σχέση αυτή εφαρμόζεται όταν συμβαίνει μεταβολή πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία και σύσταση. Αν από τα δύο μέλη της εξίσωσης (5-26) αφαιρέσουμε το  $\bar{R}T d \ln p_i$ , προκύπτει:

$$\bar{R}T d \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{p_i} \right) = \underline{v}_i dp - \bar{R}T d \ln p_i \quad (5-27)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις ορισμού του συντελεστή τάσης διαφυγής,  $\hat{\Phi}_i = \hat{f}_i / p_i$  και της μερικής πίεσης,  $p_i = y_i p$ , μπορούμε να γράψουμε την τελευταία εξίσωση ως εξής:

$$\bar{R}T d \ln \hat{\Phi}_i = \underline{v}_i dp - \bar{R}T (d \ln y_i + d \ln p) \quad (5-28)$$

Επειδή θεωρούμε ότι η μεταβολή της πίεσης  $p$  του μείγματος συμβαίνει σε σταθερή σύσταση, ο όρος  $d \ln y_i = 0$ , οπότε η εξίσωση (5-28) γράφεται:

$$\bar{R}T d \ln \hat{\Phi}_i = \left( \underline{v}_i - \frac{\bar{R}T}{p} \right) dp \quad (5-29)$$

Τέλος, από την ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης (5-29) με όρια  $(0, p)$  για το 2<sup>ο</sup> μέλος και  $(1, \hat{\Phi}_i)$  για το 1<sup>ο</sup> μέλος, λαμβάνεται η ακόλουθη σχέση:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{\bar{R}T} \int_0^p \left( \underline{v}_i - \frac{\bar{R}T}{p} \right) dp \quad (5-30)$$

Η εξίσωση (5-30) δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του συντελεστή τάσης διαφυγής του συστατικού  $i$  ενός αερίου μείγματος. Όμως, για την εφαρμογή της, απαιτούνται δεδομένα του μερικού γραμμομοριακού όγκου του συστατικού  $i$  ως συνάρτηση της πίεσης (από μηδενική πίεση έως και την πίεση  $p$ ), σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρα-

σίας και σύστασης του μείγματος. Αυτός ο τύπος δεδομένων πρέπει να λαμβάνεται πειραματικά και είναι σπάνια διαθέσιμος, έτσι ο άμεσος υπολογισμός του συντελεστή τάσης διαφυγής μέσω της εξίσωσης (5-30) είναι σχεδόν απαγορευτικός.

Επειδή ο υπολογισμός των συντελεστών  $\hat{\Phi}_i$  μέσω της εξίσωσης (5-30) είναι σπάνια εφικτός, η προσέγγιση του θέματος αυτού θα πρέπει να γίνει με διαφορετικό τρόπο. Ένας τέτοιος τρόπος, για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής σε αέρια μείγματα, είναι να χρησιμοποιηθεί μια καταστατική εξίσωση. Οι ΚΕ των μειγμάτων έχουν συνήθως μία από τις δύο μορφές:

$$V = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (5-31) \quad \parallel \quad p = f(V, T, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (5-32)$$

Εάν η ΚΕ του μείγματος έχει την πρώτη μορφή, που απαιτείται για τον υπολογισμό του μερικού γραμμομοριακού όγκου  $\underline{v}_i$ , ο συντελεστής  $\hat{\Phi}_i$  μπορεί να υπολογιστεί με εφαρμογή της εξίσωσης (5-30). Αν όμως η ΚΕ έχει τη δεύτερη μορφή, ο συντελεστής τάσης διαφυγής υπολογίζεται από την παρακάτω τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης (5-30), όπου ανεξάρτητη μεταβλητή είναι ο όγκος  $V$  αντί της πίεσης  $p$  (Winnick):

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[ \frac{\bar{R}T}{V} - \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right] dV - \ln z \quad (5-33)$$

Από τις διάφορες καταστατικές εξισώσεις εκείνες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής σε αέρια μείγματα είναι: η *δυναμική*, η *Soave-Redlich-Kwong* και η *Peng-Robinson*.

**Υπολογισμός  $\hat{\Phi}_i$  με τη Δυναμική ΚΕ:** Η χρήση της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης αποκομμένη μετά τον δεύτερο όρο της, [Εξ. (E4-2)], στην εξίσωση (5-30), για μείγμα που αποτελείται από  $N$  συστατικά, οδηγεί στη σχέση:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \left( 2 \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - B \right) \frac{p}{RT} \quad (5-34)$$

όπου  $B$  είναι ο  $2^{\text{ος}}$  δυναμικός συντελεστής του μείγματος και  $B_{ij}$  ο συντελεστής ζεύγους των μορίων  $i$  και  $j$ , που δίνονται από τις εξισώσεις (4-35) και (4-37), αντίστοιχα. Επειδή η εξίσωση (5-34) προέρχεται από τη δυναμική μορφή της ΚΕ virial, για να είναι δυνατή η εφαρμογή της σε αέριο μείγμα, πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη (4-43).

Για *δυναμικά* μείγματα, η εξίσωση (5-34) οδηγεί στις ακόλουθες σχέσεις:

$$\ln \hat{\Phi}_1 = [2 (y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - B] \frac{p}{RT} \quad (5-35\alpha)$$

$$\ln \hat{\Phi}_2 = [2 (y_2 B_{22} + y_1 B_{21}) - B] \frac{p}{RT} \quad (5-35\beta)$$

όπου το  $B$  δίνεται από την εξίσωση (4-36). Οι σχέσεις αυτές γράφονται και με τις μορφές:

$$\ln \hat{\Phi}_1 = (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \frac{p}{RT} \quad (5-36\alpha) \quad \parallel \quad \ln \hat{\Phi}_2 = (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \frac{p}{RT} \quad (5-36\beta)$$

όπου η τιμή της παραμέτρου  $\delta_{12}$  υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (5-37)$$

**Υπολογισμός  $\hat{\Phi}_i$  με την KE Soave–Redlich–Kwong:** Η χρήση της καταστατικής εξίσωσης SRK, [Εξ. (E4-66)], στην εξίσωση (5-33), για μείγμα αποτελούμενο από  $N$  συστατικά, καταλήγει στη σχέση:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{A}{B} \left( \frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_j A_{ij} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) + \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) \quad (5-38)$$

Οι παράμετροι  $A$ ,  $A_{ij}$ ,  $B$  και  $B_i$  στην εξίσωση (5-38) δίνονται από τις σχέσεις:

$$A = \frac{ap}{(\overline{RT})^2} \quad (\alpha) \quad A_{ij} = \frac{a_{ij}P}{(\overline{RT})^2} \quad (\beta) \quad B = \frac{bp}{\overline{RT}} \quad (\gamma) \quad B_i = \frac{b_i P}{\overline{RT}} \quad (\delta) \quad (5-39)$$

όπου οι σταθερές  $a$  και  $b$  δίνονται από τους κανόνες ανάμειξης (4-45) και (4-51), αντίστοιχα, και η παράμετρος  $a_{ij}$  από τον συνδυαστικό κανόνα (4-49). Ο παράγοντας συμπιεστότητας,  $z$ , του μείγματος υπολογίζεται με επίλυση της κυβικής μορφής της KE SRK:

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (5-40)$$

**Υπολογισμός  $\hat{\Phi}_i$  με την KE Peng–Robinson:** Η χρήση της καταστατικής εξίσωσης PR, [Εξ. (E4-72)], στην εξίσωση (5-33), για μείγμα που αποτελείται από  $N$  συστατικά, έχει ως αποτέλεσμα την ακόλουθη σχέση:

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_j A_{ij} \right) \ln \left[ \frac{z + (1 + \sqrt{2})B}{z + (1 - \sqrt{2})B} \right] + \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) \quad (5-41)$$

Οι παράμετροι  $A$ ,  $A_{ij}$ ,  $B$  και  $B_i$  είναι ίδιες με εκείνες των εξισώσεων (5-39α) έως (5-39δ). Ο παράγοντας  $z$  του μείγματος υπολογίζεται με επίλυση της κυβικής μορφής της KE PR:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5-42)$$

### Επισημάνσεις

- Η δυναμική καταστατική εξίσωση χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής σε προβλήματα ισορροπίας φάσεων ατμού–υγρού σε χαμηλές πιέσεις, ιδιαίτερα σε συστήματα που περιέχουν πολικά συστατικά.
- Ο υπολογισμός των τάσεων διαφυγής μη πολικών ή ελαφρά πολικών μειγμάτων γίνεται συνήθως με τη χρησιμοποίηση των KE Soave–Redlich–Kwong και Peng–Robinson.

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5-2

**Σκοπός:** Ο υπολογισμός των τάσεων διαφυγής των συστατικών ενός αερίου μείγματος με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης.

**Το πρόβλημα:** Ένα αέριο μείγμα περιέχει μεθάνιο (1) και κανονικό βουτάνιο (2) σε θερμοκρασία 50 °C και πίεση 1285 kPa. Η σύσταση του μείγματος σε γραμμομοριακή βάση είναι 80 % CH<sub>4</sub> και 20 % n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Να υπολογιστούν οι τάσεις διαφυγής των συστατικών του μείγματος, με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης αποκομμένη μετά τον δεύτερο όρο της.

**Λύση:** Για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής  $\hat{f}_1$  και  $\hat{f}_2$  των συστατικών του μείγματος, θα



βρούμε πρώτα τις τιμές των αντίστοιχων συντελεστών τάσης διαφυγής ( $\hat{\Phi}_1$  και  $\hat{\Phi}_2$ ) από τις εξισώσεις (5-36), που έχουν προκύψει με τη χρησιμοποίηση της δυνωυμικής μορφής της δυναμικής ΚΕ:

$$\ln \hat{\Phi}_1 = (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \frac{p}{RT} \quad (1) \quad \ln \hat{\Phi}_2 = (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \frac{p}{RT} \quad (2)$$

όπου  $y_1 = 0,80$  και  $y_2 = 0,20$  είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα του  $\text{CH}_4$  και του  $\kappa\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , αντίστοιχα. Η παράμετρος  $\delta_{12}$  υπολογίζεται από την εξίσωση (5-37):

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (3)$$

Οι τιμές των συντελεστών  $B_{11}$ ,  $B_{22}$  και  $B_{12}$  έχουν υπολογιστεί στο Παράδειγμα 4-9 και είναι:

$$B_{11} = -0,0333 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad B_{22} = -0,6082 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad B_{12} = -0,1517 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad (4)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές των συντελεστών  $B_{11}$ ,  $B_{22}$  και  $B_{12}$  στην εξίσωση (3), προκύπτει:

$$\delta_{12} = [2(-0,1517) - (-0,0333) - (-0,6082)] \text{ m}^3/\text{kmol} = 0,3381 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad (5)$$

Ήδη μπορούμε να προχωρήσουμε στην αριθμητική εφαρμογή των εξισώσεων (3) και (4):

$$\ln \hat{\Phi}_1 = \frac{[(-0,0333) + (0,20)^2(0,3381)](1285)}{(8,3145)(323)} = -0,00946 \quad \text{ή} \quad \hat{\Phi}_1 = 0,991 \quad (6)$$

$$\ln \hat{\Phi}_2 = \frac{[(-0,6082) + (0,80)^2(0,3381)](1285)}{(8,3145)(323)} = -0,1875 \quad \text{ή} \quad \hat{\Phi}_2 = 0,829 \quad (7)$$

Γνωρίζοντας τώρα τις τιμές των συντελεστών  $\hat{\Phi}_1$  και  $\hat{\Phi}_2$ , μπορούμε να υπολογίσουμε τις τάσεις διαφυγής  $\hat{f}_1$  και  $\hat{f}_2$  των συστατικών του μείγματος με εφαρμογή της εξίσωσης (5-23), για  $i = 1, 2$ :

$$\hat{f}_1 = \hat{\Phi}_1 y_1 p = (0,991)(0,80)(1285) \text{ kPa} = 1019 \text{ kPa} \quad (8)$$

$$\hat{f}_2 = \hat{\Phi}_2 y_2 p = (0,829)(0,20)(1285) \text{ kPa} = 213 \text{ kPa} \quad (9)$$

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5-3

**Σκοπός:** Ο υπολογισμός των τάσεων διαφυγής των συστατικών ενός αερίου μείγματος με τη χρησιμοποίηση μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης.

**Το πρόβλημα:** Να υπολογιστούν οι τάσεις διαφυγής του μεθανίου (1) και του κανονικού βουτανίου (2) στο μείγμα που περιγράφηκε στο Παράδειγμα 5-2, με τη χρησιμοποίηση της καταστατικής εξίσωσης Soave-Redlich-Kwong.

**Λύση:** Για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής  $\hat{f}_1$  και  $\hat{f}_2$  των συστατικών 1 και 2 του μείγματος, θα προσδιορίσουμε πρώτα τις τιμές των αντίστοιχων συντελεστών τάσης διαφυγής ( $\hat{\Phi}_1$  και  $\hat{\Phi}_2$ ) με τη χρησιμοποίηση των παρακάτω εξισώσεων, οι οποίες προέρχονται από τη γενική εξίσωση (5-38) – που έχει προκύψει με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης SRK:

$$\ln \hat{\Phi}_1 = \frac{A}{B} \left[ \frac{B_1}{B} - \frac{2}{A} (y_1 A_{11} + y_2 A_{12}) \right] \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) + \frac{B_1}{B} (z-1) - \ln(z-B) \quad (1)$$

$$\ln \hat{\Phi}_2 = \frac{A}{B} \left[ \frac{B_2}{B} - \frac{2}{A} (y_1 A_{21} + y_2 A_{22}) \right] \ln \left( 1 + \frac{B}{z} \right) + \frac{B_2}{B} (z-1) - \ln(z-B) \quad (2)$$

Για το δοθέν μείγμα, από το Παράδειγμα 5-2, γνωρίζουμε τη θερμοκρασία  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ , την πίεση  $p = 1285\text{ kPa}$  και τα γραμμομοριακά κλάσματα  $y_1 = 0,80$  και  $y_2 = 0,20$  του  $\text{CH}_4$  και του  $\kappa\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , αντίστοιχα. Επίσης, από το Παράδειγμα 4-10, είναι γνωστές οι τιμές των παρακάτω σταθερών:

$$\begin{aligned} a_{11} &= 167,9\text{ kPa}\cdot\text{m}^6/\text{kmol}^2 & b_{11} &= b_1 = 0,02985\text{ m}^3/\text{kmol} & a &= 347,0\text{ kPa}\cdot\text{m}^6/\text{kmol}^2 \\ a_{22} &= 1706,2\text{ kPa}\cdot\text{m}^6/\text{kmol}^2 & b_{22} &= b_2 = 0,08068\text{ m}^3/\text{kmol} & b &= 0,04\text{ m}^3/\text{kmol} \\ a_{12} &= 535,2\text{ kPa}\cdot\text{m}^6/\text{kmol}^2 \end{aligned}$$

Γνωρίζοντας τώρα τις τιμές των μεγεθών που απαιτούνται για την εφαρμογή των εξισώσεων (5-39), μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό των  $A$ ,  $B$ ,  $A_{11}$ ,  $A_{22}$ ,  $A_{12} = A_{21}$ ,  $B_1$  και  $B_2$ :

$$\begin{aligned} A &= \frac{ap}{(\overline{RT})^2} = \frac{(347,0)(1285)}{[(8,3145)(323)]^2} = 0,0618 \quad (3\alpha) & B &= \frac{bp}{RT} = \frac{(0,04)(1285)}{[(8,3145)(323)]^2} = 0,0191 \quad (3\beta) \\ A_{11} &= \frac{a_{11}p}{(\overline{RT})^2} = \frac{(167,9)(1285)}{[(8,3145)(323)]^2} = 0,0299 \quad (3\gamma) & A_{12} &= \frac{a_{12}p}{(\overline{RT})^2} = \frac{(535,2)(1285)}{[(8,3145)(323)]^2} = 0,0954 \quad (3\delta) \\ A_{22} &= \frac{a_{22}p}{(\overline{RT})^2} = \frac{(1706,2)(1285)}{[(8,3145)(323)]^2} = 0,3040 \quad (3\epsilon) & A_{21} &= \frac{a_{21}p}{(\overline{RT})^2} = \frac{(535,2)(1285)}{[(8,3145)(323)]^2} = 0,0954 \quad (3\sigma\tau) \\ B_1 &= \frac{b_1p}{RT} = \frac{(0,02985)(1285)}{(8,3145)(323)} = 0,0143 \quad (3\zeta) & B_2 &= \frac{b_2p}{RT} = \frac{(0,08068)(1285)}{(8,3145)(323)} = 0,0386 \quad (3\eta) \end{aligned}$$

Η τιμή του παράγοντα συμπιεστότητας,  $z$ , του μείγματος, που εμφανίζεται στις εξισώσεις (1) και (2), υπολογίζεται από την κυβική μορφή της καταστατικής εξίσωσης SRK, [Εξ. (5-40)]:

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2) - AB = 0 \quad (4)$$

Από την επίλυση της εξίσωσης αυτής, προκύπτει  $z = 0,957$ . Ήδη μπορούμε να προχωρήσουμε στην αριθμητική εφαρμογή των εξισώσεων (1) και (2), από τις οποίες προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\ln \hat{\Phi}_1 = -0,0092 \quad \text{ή} \quad \hat{\Phi}_1 = 0,991 \quad (5) \quad \ln \hat{\Phi}_2 = -0,1773 \quad \text{ή} \quad \hat{\Phi}_2 = 0,838 \quad (6)$$

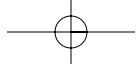
Τέλος, θέτοντας στην εξίσωση (5-23)  $i = 1, 2$ , προκύπτουν οι σχέσεις για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής  $\hat{f}_1$  και  $\hat{f}_2$  των συστατικών 1 και 2 του μείγματος:

$$\hat{f}_1 = \hat{\Phi}_1 y_1 p = (0,991)(0,80)(1285\text{ kPa}) = 1019\text{ kPa} \quad (7)$$

$$\hat{f}_2 = \hat{\Phi}_2 y_2 p = (0,838)(0,20)(1285\text{ kPa}) = 215\text{ kPa} \quad (8)$$

### Επισημάνσεις

- Για το συγκεκριμένο μείγμα, η τιμή της  $\hat{f}_1$  που υπολογίστηκε με την ΚΕ SRK είναι η ίδια με εκείνη που προέκυψε με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής ΚΕ (Παράδειγμα 5-2), ενώ οι αντίστοιχες τιμές της  $\hat{f}_2$  είναι λίγο διαφορετικές (η διαφορά τους είναι μικρότερη από 1 %).
- Γενικά, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων σε μείγματα ουσιών με μεγάλη διαφορά μεγέθους των μορίων τους (όπως μεθανίου με υδρογονάνθρακες) είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιούνται μη μηδενικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης,  $k_{ij}$ , για τον υπολογισμό της παραμέτρου  $a_{ij}$ . Η χρήση των συντελεστών  $k_{ij}$  γίνεται περισσότερο αναγκαία σε περιπτώσεις μειγμάτων όπου η παρουσία του βαρύτερου συστατικού στο μείγμα είναι μικρή.



### 5-4 Υπολογισμός Τάσεων Διαφυγής σε Ιδανικά Διαλύματα

Θεωρούμε τις εξισώσεις που δίνουν τον συντελεστή τάσης διαφυγής για ένα συστατικό  $i$  σε καθαρή κατάσταση,  $\Phi_i$ , και ως συστατικό ενός ομοιογενούς μείγματος,  $\hat{\Phi}_i$ :

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_i - \frac{\bar{R}T}{p} \right) dp \quad (\text{E11-108}) \quad \Bigg| \quad \ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( y_i - \frac{\bar{R}T}{p} \right) dp \quad (5-30)$$

Αν από τη δεύτερη εξίσωση αφαιρέσουμε την πρώτη, προκύπτει η σχέση:

$$\ln \left( \frac{\hat{\Phi}_i}{\Phi_i} \right) = \frac{1}{RT} \int_0^p (y_i - \bar{v}_i) dp \quad (5-43)$$

Στα ιδανικά διαλύματα (§ 3-8), ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του συστατικού  $i$  στο διάλυμα είναι εξ ορισμού ίσος με τον γραμμομοριακό όγκο του  $i$  σε καθαρή κατάσταση:

$$y_i^*(T, p, y_i) = \bar{v}_i(T, p) \quad (5-44)$$

για όλες τις συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης. Λόγω της ισότητας αυτής, η εξίσωση (5-43) απλοποιείται στη σχέση:

$$\hat{\Phi}_i^* = \Phi_i \quad (5-45)$$

Εάν οι συντελεστές τάσης διαφυγής  $\hat{\Phi}_i^*$  και  $\Phi_i$  στην εξίσωση (5-45) αντικατασταθούν με τις αντίστοιχες εκφράσεις τους, από τις εξισώσεις (5-5) και (E11-95), προκύπτει η σχέση:

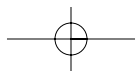
$$\hat{f}_i^* = y_i f_i \quad (5-46)$$

Η σχέση αυτή ονομάζεται **κανόνας Lewis–Randall**. Σύμφωνα με τον κανόνα αυτό, η τάση διαφυγής κάθε συστατικού σ' ένα ιδανικό διάλυμα ισούται με το γινόμενο του γραμμομοριακού του κλάσματος επί την τάση διαφυγής του καθαρού συστατικού (υγρού ή αερίου) στην ίδια θερμοκρασία, πίεση και φάση με το μείγμα. Αυτό σημαίνει ότι, για τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής των συστατικών ενός ιδανικού διαλύματος, η μόνη πληροφορία που χρειάζεται σε ότι αφορά το μείγμα είναι η σύστασή του. Η τιμή  $f_i$  της τάσης διαφυγής του καθαρού συστατικού  $i$  μπορεί να προσδιοριστεί με τις μεθόδους που συζητήθηκαν στις §§ E11-17 και E11-18. Ο κανόνας Lewis–Randall ισχύει εξίσου καλά τόσο για αέρια, όσο και για υγρά ιδανικά διαλύματα. Σε περιπτώσεις όπου θέλουμε να κάνουμε διάκριση μεταξύ της αέριας ( $g$ ) και της υγρής ( $\ell$ ) φάσης ενός ιδανικού διαλύματος σε ισορροπία, ο κανόνας των Lewis–Randall γράφεται με τις ακόλουθες δύο μορφές:

$$\hat{f}_i^{*g} = y_i f_i^g \quad (5-47) \quad \Bigg| \quad \hat{f}_i^{*\ell} = x_i f_i^\ell \quad (5-48)$$

Η σημασία των νέων συμβόλων στις παραπάνω σχέσεις είναι η ίδια με εκείνη των αντίστοιχων συμβόλων που εμφανίζονται στην εξίσωση (5-46). Στην ειδική περίπτωση ιδανικών διαλυμάτων χαμηλής πίεσης, ο κανόνας Lewis–Randall τροποποιείται και για μεν τα αέρια μείγματα λαμβάνει τη μορφή του νόμου Dalton, [Εξ. (2-17)], για δε τα υγρά μείγματα τη μορφή του νόμου Raoult, [Εξ. (7-5)].

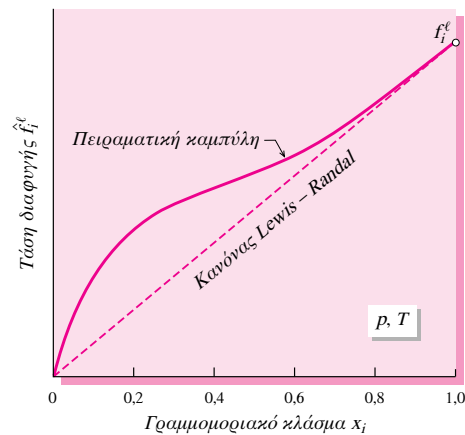
Η εξίσωση (5-46) εφαρμόζεται μόνο σε ιδανικά διαλύματα. Όμως, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, μπορεί να εφαρμοστεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα και σε μη ιδανικά διαλύματα, όταν το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στο μείγμα έχει τιμές κοντά στη μονάδα. Για μη ιδανικά διαλύματα σε αέρια ή υγρή φάση με  $y_i \rightarrow 1$  και  $x_i \rightarrow 1$ , αντίστοιχα, ο κανόνας Lewis–Randall εκφράζεται μαθηματικά ως εξής:



$$\lim_{y_i \rightarrow 1} \left( \frac{\hat{f}_i^g}{y_i} \right) = f_i^g \quad (5-49)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \left( \frac{\hat{f}_i^l}{x_i} \right) = f_i^l \quad (5-50)$$

Στο Σχήμα 5-1, η συνεχής γραμμή παριστάνει την πραγματική εξάρτηση της τάσης διαφυγής  $\hat{f}_i^l$  του συστατικού  $i$  ενός μη ιδανικού δυαδικού διαλύματος από τη σύσταση  $x_i$  του μείγματος (πειραματική καμπύλη) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Η διακεκομμένη ευθεία παριστάνει την εξίσωση (5-48), που εκφράζει τον κανόνα Lewis–Randall για ιδανικό διάλυμα σε υγρή φάση. Η ευθεία αυτή έχει χαραχθεί έτσι ώστε να εφάπτεται της συνεχούς καμπύλης στο σημείο  $(1, f_i^l)$ , όπου  $f_i^l$  είναι η τάση διαφυγής του καθαρού συστατικού  $i$  σε θερμοκρασία  $T$  και πίεση  $p$ . Αυτό σημαίνει ότι στην περιοχή σύστασης όπου το  $x_i \rightarrow 1$ , η πραγματική συμπεριφορά του μη ιδανικού διαλύματος περιγράφεται με ικανοποιητική ακρίβεια από τον κανόνα Lewis–Randall με τη μορφή που ισχύει για ιδανικό διάλυμα. Η ακρίβεια φυσικά μειώνεται καθώς ελαττώνεται το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_i$  του συστατικού  $i$  ή αυξάνεται η μη ιδανικότητα του διαλύματος. Προφανώς, ότι αναφέρθηκε για τη συνάρτηση  $\hat{f}_i^l(x_i)$  ισχύει και για την  $\hat{f}_i^g(y_i)$ .



**Σχήμα 5-1** Συσχέτιση της πειραματικής καμπύλης με τον κανόνα Lewis–Randall.

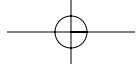
### 5-5 Υπολογισμός Τάσεων Διαφυγής σε Μη Ιδανικά Υγρά Μείγματα

Η εκτίμηση των τάσεων διαφυγής των συστατικών σε μη ιδανικά υγρά μείγματα γίνεται με δύο διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με τα διαθέσιμα δεδομένα και το είδος των συστατικών του μείγματος. Έτσι, για υγρά μείγματα που αποτελούνται μόνο από υδρογονάνθρακες και διαλυμένα αέρια (όπως  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  και  $H_2S$ ), η περιγραφή της συμπεριφοράς του μείγματος μπορεί να γίνει με απλές καταστατικές εξισώσεις, συνήθως τις SRK και PR. Η εφαρμογή των εξισώσεων αυτών γίνεται όπως και στα αέρια μείγματα, με τη διαφορά ότι το  $z$  στις εξισώσεις (5-38) και (5-41) είναι ο παράγοντας συμπίεστικότητας του υγρού μείγματος.

Για υγρά μείγματα στα οποία ένα ή περισσότερα από τα συστατικά δεν μπορεί να περιγραφούν εύκολα με μια καταστατική εξίσωση στην υγρή φάση (για παράδειγμα, μείγματα που περιέχουν αλκοόλες, οργανικά ή ανόργανα οξέα, βάσεις και άλατα), είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μιας άλλης μεθόδου εκτίμησης των τάσεων διαφυγής των συστατικών τους. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως για τον σκοπό αυτό στηρίζεται στην εισαγωγή ενός διορθωτικού παράγοντα στον κανόνα Lewis–Randall, που ονομάζεται *συντελεστής ενεργότητας*.

#### ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης (5-1), που ορίζει την τάση διαφυγής  $\hat{f}_i$  του συστατικού  $i$  σ' ένα ομοιογενές μείγμα, από μια επιλεγμένη πρότυπη κατάσταση, όπου το καθαρό



συστατικό  $i$  είναι στη θερμοκρασία  $T$  του μείγματος και σε αυθαίρετα ορισμένη πίεση, μέχρι την τελική κατάσταση του  $i$  στο μείγμα, προκύπτει:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + \bar{R}T \ln(\hat{f}_i/f_i^\circ) \quad (5-51)$$

όπου  $f_i^\circ$  είναι η πρότυπη τάση διαφυγής του συστατικού  $i$ , η τιμή της οποίας εξαρτάται από την επιλογή της πρότυπης κατάστασης (§ 5-6). Αν οι πρότυπες συνθήκες  $T^\circ$  και  $p^\circ$  του καθαρού συστατικού  $i$  είναι οι ίδιες με τις  $T$  και  $p$  του μείγματος, η πρότυπη τάση διαφυγής ταυτίζεται με την τάση διαφυγής που ορίστηκε με βάση την εξίσωση (5-1).

Ο λόγος τάσης διαφυγής που εμφανίζεται στον λογαριθμικό όρο της εξίσωσης (5-51) ονομάζεται **ενεργότητα**,  $\hat{a}_i$ , του συστατικού  $i$  στο μείγμα:

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i/f_i^\circ \quad (5-52)$$

Η ενεργότητα είναι αδιάστατο μέγεθος και χρησιμοποιείται συνήθως για ηλεκτρολυτικά διαλύματα και συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις. Στην ειδική περίπτωση ιδανικού υγρού μείγματος, όπου ισχύει ο κανόνας Lewis–Randall, [Εξ. (5-48)], η ενεργότητα  $\hat{a}_i$  ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  ( $\hat{a}_i = x_i$ ).

## ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

Για μη ιδανικό υγρό μείγμα (όπου  $\hat{a}_i \neq x_i$ ), η ενεργότητα και το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στο μείγμα συνδέονται μέσω του **συντελεστή ενεργότητας**,  $\gamma_i$ , που ορίζεται από τη σχέση (5-53), την οποία γράφουμε και με τη μορφή της εξίσωσης (5-54):

$$\gamma_i = \hat{a}_i/x_i \quad (5-53) \quad \Bigg| \quad \hat{a}_i = \gamma_i x_i \quad (5-54)$$

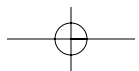
Επομένως, λόγω των εξισώσεων (5-52) και (5-54), το χημικό δυναμικό του συστατικού  $i$  στο μείγμα, [Εξ. (5-49)], μπορεί να γραφεί και με τις ακόλουθες μορφές:

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + \bar{R}T \ln \hat{a}_i \quad (5-55) \quad \Bigg| \quad \hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + \bar{R}T \ln(\gamma_i x_i) \quad (5-56)$$

Όπως αναφέρθηκε στην § 5-4, η τάση διαφυγής των συστατικών ενός ομοιογενούς μείγματος υπολογίζεται εύκολα με τη χρησιμοποίηση του μοντέλου ιδανικού διαλύματος. Όμως το μοντέλο αυτό, ενώ περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των αερίων μειγμάτων μέχρι και μέτριες πιέσεις, είναι γενικά ανεπαρκές σε ότι αφορά τα υγρά μείγματα. Επειδή η εξίσωση (5-46), που εκφράζει τον κανόνα Lewis–Randall, είναι απλή στη μορφή της και, συνεπώς, πολύ εύχρηστη, έγιναν πολλές προσπάθειες να τροποποιηθεί ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία και στα μη ιδανικά υγρά μείγματα. Αυτό έγινε τελικά δυνατό με την εισαγωγή ενός διορθωτικού παράγοντα, που είναι ο **συντελεστής ενεργότητας**,  $\gamma_i$ , στο μοντέλο ιδανικού υγρού μείγματος με τον ακόλουθο τρόπο:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \quad (5-57)$$

Στην εξίσωση αυτή, το  $f_i$  είναι η τάση διαφυγής του καθαρού συστατικού  $i$  ως υγρό στις ίδιες συνθήκες  $T$  και  $p$  με το μείγμα ( $f_i = f_i^\circ$ ). Σύμφωνα με την εξίσωση (5-57), η τάση διαφυγής κάθε συστατικού  $s$  ένα μη ιδανικό υγρό μείγμα ισούται με το γινόμενο του συντελεστή ενεργότητας  $\gamma_i$  επί την τάση διαφυγής  $x_i f_i^\circ$ , που προβλέπει το μοντέλο ιδανικού διαλύματος. Από τη σύγκριση των εξισώσεων (5-46) και (5-57) συμπεραίνεται ότι οι συντελεστές ενεργότητας των συστατικών ενός ιδανικού διαλύματος είναι πάντα ίσοι με ένα ( $\gamma_i = 1$ ). Επομένως, η απόκλιση της τιμής των συντελεστών ενεργότητας  $\gamma_i$  από τη μονάδα είναι μέτρο της μη ιδανικής συμπεριφοράς των συστατικών του πραγματικού μείγματος.



Από την εξίσωση (5-57) συμπεραίνεται ότι η τιμή του συντελεστή ενεργότητας εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία και τη σύσταση του μείγματος, καθώς και από την επιλογή της πρότυπης κατάστασης για τα καθαρά συστατικά.

**Εξάρτηση του  $\gamma_i$  από τις συνθήκες  $p$  και  $T$ :** Η εξάρτηση του συντελεστή ενεργότητας από την πίεση (σε σταθερές  $T$  και  $x$ ) και τη θερμοκρασία (σε σταθερές  $p$  και  $x$ ) δίνεται από τις εξισώσεις (5-58) και (5-59), αντίστοιχα (βλ. Παράδειγμα 5-4):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{\underline{v}_i^\ell - \bar{v}_i^\ell}{RT} = \frac{\underline{v}_i^{M,\ell}}{RT} \quad (5-58) \quad \parallel \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{\bar{h}_i^\ell - \underline{h}_i^\ell}{RT^2} = -\frac{\underline{h}_i^{M,\ell}}{RT^2} \quad (5-59)$$

όπου  $\underline{v}_i^M$  είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος ανάμειξης και  $\underline{h}_i^M$  η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμειξης (§ 3-7). Οι εξισώσεις (5-58) και (5-59) χρησιμοποιούνται πολύ σπάνια, επειδή συνήθως δεν υπάρχουν δεδομένα για την εξάρτηση του όγκου  $\underline{v}_i$  από την πίεση και της ενθαλπίας  $\underline{h}_i$  από τη θερμοκρασία, τα οποία είναι απαραίτητα για την εφαρμογή τους. Από την εξίσωση (5-58) γίνεται φανερό ότι ο συντελεστής  $\gamma_i$  δεν επηρεάζεται σημαντικά από την πίεση, όπως συμβαίνει συνήθως με πολλές άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες. Για τον λόγο αυτό, σε χαμηλές μέχρι και μέτριες πιέσεις, η επίδραση της πίεσης στον συντελεστή ενεργότητας είναι σύνηθες να μη λαμβάνεται υπόψη. Αντίθετα, όπως δείχνει η εξίσωση (5-59), η επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή  $\gamma_i$  είναι σημαντική και, συνεπώς, δεν μπορεί να αγνοηθεί. Αν η ενθαλπία  $\underline{h}_i$  δε μεταβάλλεται σημαντικά σε δεδομένη περιοχή θερμοκρασίας  $\Delta T$  και η επίδραση της πίεσης θεωρηθεί αμελητέα, τότε ο όρος  $\ln \gamma_i$  είναι γραμμική συνάρτηση του  $1/T$  όταν ο συντελεστής  $\gamma_i$  υπολογίζεται σε σταθερή σύσταση της υγρής φάσης.

**Εξάρτηση του  $\gamma_i$  από τη σύσταση  $x$ :** Για την εύρεση της σχέσης που συνδέει τον συντελεστή ενεργότητας με τη σύσταση του υγρού μείγματος σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, θα χρησιμοποιήσουμε ως αφετηρία την εξίσωση Gibbs–Duhem σε γραμμομοριακή βάση, [Εξ. (3-19)], για υγρό μείγμα, θέτοντας  $x_i$  αντί του  $y_i$  και  $b_i = \underline{g}_i = \hat{\mu}_i$ :

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \hat{\mu}_i = 0 \quad (5-60)$$

Αν λάβουμε υπόψη την εξίσωση (5-1), το παραπάνω άθροισμα γράφεται με τη μορφή:

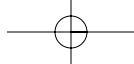
$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \hat{f}_i = 0 \quad (5-61)$$

Για να εισάγουμε τον συντελεστή ενεργότητας  $\gamma_i$  στην εξίσωση (5-61), θεωρούμε την εξίσωση ορισμού της τάσης διαφυγής  $f_i$  για μη ιδανικό υγρό μείγμα σε σταθερή θερμοκρασία  $T$  και πίεση  $p$  και γράφουμε το διαφορικό του  $\ln \hat{f}_i$ :

$$d \ln \hat{f}_i^\ell = d \ln (\gamma_i x_i f_i^\ell) = d \ln \gamma_i + d \ln x_i + d \ln f_i^\ell \quad (5-62)$$

Ο τρίτος όρος στο 2<sup>ο</sup> μέλος της εξίσωσης αυτής είναι μηδέν, επειδή η  $f_i^\ell$  εξαρτάται μόνο από τις συνθήκες  $T$  και  $p$ . Με αντικατάσταση της απλοποιημένης μορφής της προηγούμενης σχέσης στην εξίσωση (5-61), προκύπτει:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i + \sum_{i=1}^N x_i d \ln x_i = 0 \quad (5-63)$$



Το δεύτερο άθροισμα στην παραπάνω εξίσωση ισούται με μηδέν:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln x_i = \sum_{i=1}^N x_i \frac{dx_i}{x_i} = \sum_{i=1}^N dx_i = 0 \quad (5-64)$$

οπότε η εξίσωση (5-63) απλοποιείται στη ζητούμενη σχέση:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (5-65)$$

Να σημειωθεί ότι οι εξισώσεις (5-60), (5-61) και (5-65) είναι διαφορετικές μορφές της εξίσωσης Gibbs–Duhem και εφαρμόζονται όλες υπό σταθερές συνθήκες  $T$  και  $p$ .

Για δυαδικό μείγμα, που αποτελείται από τα συστατικά 1 και 2, η σχέση (5-65) γράφεται:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (5-66)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, αν οι  $T$  και  $p$  είναι σταθερές, οι μεταβολές στις τιμές των συντελεστών ενεργότητας  $\gamma_1$  και  $\gamma_2$  πρέπει να προέρχονται από μεταβολές στη σύσταση του μείγματος. Εάν επιλέξουμε ως μεταβλητή σύστασης του μείγματος το  $x_1$ , μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση (5-66) με την ακόλουθη μορφή:

$$x_1 \left( \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} \right) + x_2 \left( \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \right) = 0 \quad (5-67)$$

Από την εξίσωση αυτή εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι συντελεστές ενεργότητας  $\gamma_1$  και  $\gamma_2$  των συστατικών του μείγματος δεν είναι ανεξάρτητοι ο ένας από τον άλλο. Επομένως, σε σταθερές  $p$  και  $T$ , οι μεταβολές στις τιμές του  $\gamma_1$  σχετίζονται με εκείνες του  $\gamma_2$ .

### Επισημάνσεις

- Για υγρά μείγματα σε υψηλές πιέσεις, η εξίσωση (5-57) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\hat{f}_i^\ell = \alpha_{p,i} \gamma_i x_i f_i^s \quad (5-68)$$

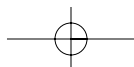
όπου  $f_i^s$  είναι η τάση διαφυγής του καθαρού κορεσμένου ατμού του συστατικού  $i$  στη θερμοκρασία  $T$  του μείγματος, η οποία είναι ίση με το γινόμενο του αντίστοιχου συντελεστή τάσης διαφυγής,  $\Phi_i^s$ , επί την πίεση κορεσμού (ή τάση ατμών),  $p_i^s$ , του υγρού  $i$  στη θερμοκρασία  $T$ :

$$f_i^s = \Phi_i^s p_i^s \quad (5-69)$$

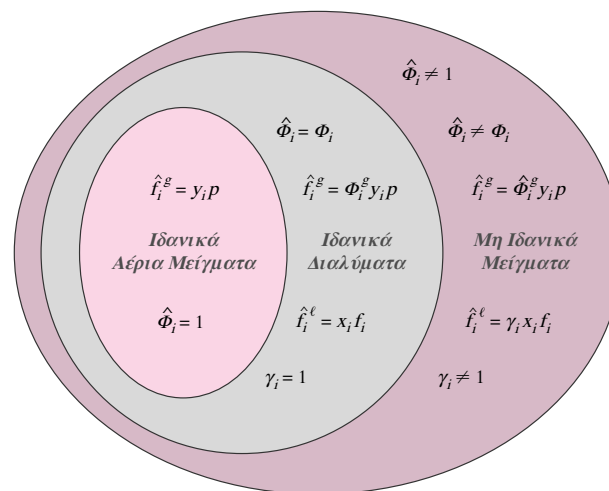
Η παράμετρος  $\alpha_{p,i}$  ονομάζεται **συντελεστής Poynting** (§ E11-18) και εκφράζει την επίδραση της πίεσης στην τάση διαφυγής του υγρού  $i$  κατά τη μετατροπή του από κορεσμένο σε υπόψυκτο υγρό της ίδιας θερμοκρασίας. Κατ' αναλογία προς την εξίσωση (E11-120), που ορίζει τον συντελεστή Poynting για καθαρό ασυμπιεστο υγρό, ο συντελεστής  $\alpha_{p,i}$  του υγρού  $i$  ορίζεται από τη σχέση:

$$\alpha_{p,i} = \exp \left( \frac{\bar{v}_i^\ell (p_i - p_i^s)}{RT} \right) \quad (5-70)$$

όπου  $\bar{v}_i^\ell$  είναι ο μέσος γραμμομοριακός όγκος του καθαρού υγρού  $i$  στη θερμοκρασία  $T$  και στην περιοχή πιέσεων από  $p_i^s$  έως  $p_i = p$ .



- Η μη ιδανικότητα των αερίων μειγμάτων μπορεί να χαρακτηριστεί και από τις ενεργότητες και τους συντελεστές ενεργότητας των συστατικών τους με τον ίδιο τρόπο που χαρακτηρίζεται και η μη ιδανικότητα των υγρών μειγμάτων. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται πιο συχνά για υγρά μείγματα των οποίων η συμπεριφορά αποκλίνει σημαντικά από εκείνη των ιδανικών διαλυμάτων.
- Για να αντιληφθούμε καλύτερα τις διάφορες σχέσεις από τις οποίες μπορεί να υπολογιστούν οι τάσεις διαφυγής, είναι χρήσιμο να τις παραστήσουμε σχηματικά μαζί με τους τύπους μειγμάτων που αποτέλεσαν το πλαίσιο στο οποίο αναπτύχθηκαν. Η απεικόνιση αυτή γίνεται με τη μορφή του **διαγράμματος Venn** που φαίνεται στο Σχήμα 5-2. Στο διάγραμμα αυτό διακρίνουμε τρεις επιμέρους περιοχές που αντιστοιχούν στα τρία κύρια μοντέλα μειγμάτων (ιδανικού αερίου, ιδανικού διαλύματος και πραγματικού μείγματος). Τα ιδανικά αέρια μείγματα είναι υποσύνολο των ιδανικών διαλυμάτων, τα οποία με τη σειρά τους είναι υποσύνολο των πραγματικών μειγμάτων. Οι συντελεστές τάσης διαφυγής χαρακτηρίζουν τις αποκλίσεις από τη συμπεριφορά των συστατικών σε ιδανικά αέρια μείγματα, ενώ οι συντελεστές ενεργότητας προσδιορίζουν τις αποκλίσεις από τη συμπεριφορά των συστατικών σε ιδανικά διαλύματα.



Σχήμα 5-2 Απεικόνιση των σχέσεων μεταξύ διαφορετικών μοντέλων μειγμάτων.

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5-4**

**Σκοπός:** Η απόδειξη θερμοδυναμικών σχέσεων για τον συντελεστή ενεργότητας.

**Το πρόβλημα:** Να αποδειχθούν οι εξισώσεις (5-58) και (5-59), που δίνουν την εξάρτηση του  $\gamma_i$  από: (α) την πίεση σε σταθερές  $T$  και  $x$  και (β) τη θερμοκρασία σε σταθερές  $p$  και  $x$ , αντίστοιχα.

**Λύση:** Για την απόδειξη και των δύο εξισώσεων, χρησιμοποιούμε ως αφετηρία την εξίσωση (5-57):

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \tag{1}$$

Λογαρίθμηση της εξίσωσης αυτής, οδηγεί στη σχέση:

$$\ln \hat{f}_i = \ln \gamma_i + \ln x_i + \ln f_i \tag{2}$$



**α** Με παραγωγή της εξίσωσης (2) ως προς την πίεση, διατηρώντας σταθερές τη θερμοκρασία και τη σύσταση της υγρής φάσης, λαμβάνεται η ακόλουθη σχέση:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial p}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_T \quad (\alpha-1)$$

Επειδή η σύσταση  $x$  διατηρείται σταθερή, η  $(\partial \ln x_i / \partial p)_{T,x} = 0$ , οπότε η εξίσωση (α-1) γράφεται:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p}\right)_{T,x} - \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_T \quad (\alpha-2)$$

Οι δύο παράγωγοι που υπάρχουν στο 2<sup>ο</sup> μέλος της εξίσωσης (α-2) δίνονται από τις εξισώσεις (5-6), θέτοντας αντί του δείκτη  $y$  το  $x$ , και (E11-96), αντίστοιχα:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{v_i}{RT} \quad (\alpha-3) \quad \left\| \quad \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (\alpha-4)$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις αυτές στην εξίσωση (α-2), προκύπτει η προς απόδειξη σχέση:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{v_i - \bar{v}_i}{RT} = \frac{v_i^M}{RT} \quad (\alpha-5)$$

όπου  $v_i^M = v_i - \bar{v}_i$  είναι ο γραμμομοριακός όγκος ανάμειξης (βλ. Πίνακα 3-3).

**β** Με παραγωγή της εξίσωσης (2) ως προς τη θερμοκρασία, διατηρώντας σταθερές την πίεση και τη σύσταση της υγρής φάσης, λαμβάνεται η ακόλουθη σχέση:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} + \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T}\right)_{p,x} + \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_p \quad (\beta-1)$$

Επειδή η σύσταση  $x$  διατηρείται σταθερή, η  $(\partial \ln x_i / \partial T)_{p,x} = 0$ , οπότε η εξίσωση (β-1) γράφεται:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p,x} - \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_p \quad (\beta-2)$$

Οι δύο παράγωγοι που υπάρχουν στο 2<sup>ο</sup> μέλος της εξίσωσης (β-2) δίνονται από τις εξισώσεις (5-7), θέτοντας αντί του δείκτη  $y$  το  $x$ , και (E11-100), αντίστοιχα:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p,y} = \frac{h_i^* - h_i}{RT^2} \quad (\beta-3) \quad \left\| \quad \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,y} = \frac{\bar{h}_i^* - \bar{h}_i}{RT^2} \quad (\beta-4)$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις αυτές στην εξίσωση (β-2), προκύπτει η προς απόδειξη σχέση:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{\bar{h}_i - h_i}{RT^2} = -\frac{h_i^M}{RT^2} \quad (\beta-5)$$

όπου  $h_i^M = \bar{h}_i - h_i$  είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμειξης (βλ. Πίνακα 3-3).

**Επισημάνση:** Στην εξίσωση (1), για απλούστευση, δε χρησιμοποιήθηκε ο εκθέτης  $\ell$  στα σύμβολα  $\hat{f}_i$  και  $f_i$  της τάσης διαφυγής του συστατικού  $i$  στο διάλυμα και σε καθαρή κατάσταση, αντίστοιχα, καθώς η χρήση του συμβόλου  $x$  για τη σύσταση υποδηλώνει μείγμα σε υγρή φάση.

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5-5**

**Σκοπός:** Ο υπολογισμός του συντελεστή ενεργότητας ενός συστατικού σε μείγμα όταν είναι γνωστή η εξάρτηση της ενεργότητάς του από τη σύσταση του μείγματος.

**Το πρόβλημα:** Στον Πίνακα Π5-5α δίνονται οι ενεργότητες του αλουμινίου για διάφορες συγκεντρώσεις σε διαλύματα αλουμινίου (1)–χαλκού (2) σε θερμοκρασία 1100 °C.

Πίνακας Π5-5α Δεδομένα ενεργότητας – σύστασης για το αλουμίνιο									
$x_1$	0,10	0,20	0,30	0,38	0,45	0,53	0,63	0,75	0,90
$\hat{\alpha}_1$	0,008	0,005	0,03	0,10	0,20	0,31	0,50	0,69	0,89

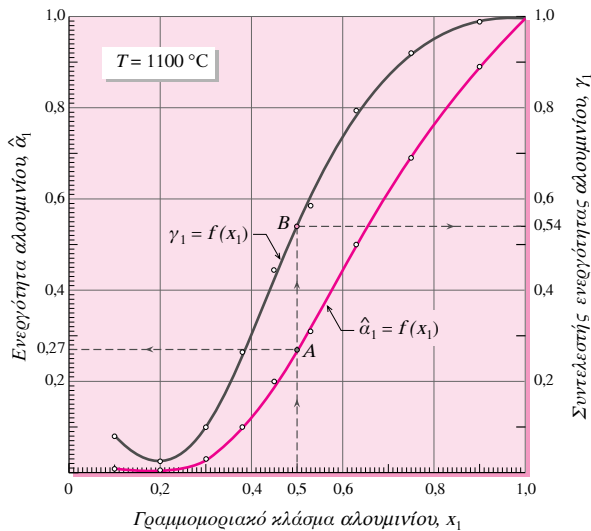
- α. Να σχεδιαστεί η καμπύλη  $\hat{\alpha}_1 = f(x_1)$  και να υπολογιστεί ο συντελεστής ενεργότητας  $\gamma_1$  του αλουμινίου σε ισογραμμομοριακό διάλυμα Al–Cu.
- β. Στο ίδιο διάγραμμα, να σχεδιαστεί και η καμπύλη  $\gamma_1 = f(x_1)$  του αλουμινίου.

**Λύση:** **α** Με τη χρησιμοποίηση των δεδομένων ενεργότητας–σύστασης για το αλουμίνιο, που δίνονται στον Πίνακα Π5-5α, σχεδιάζουμε την καμπύλη  $\hat{\alpha}_1 = f(x_1)$  στα διαλύματα Al–Cu, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π5-5. Στη συνέχεια, από το διάγραμμα αυτό, βρίσκουμε την τιμή της ενεργότητας  $\hat{\alpha}_1$  του Al που αντιστοιχεί σε γραμμομοριακό κλάσμα  $x_1 = 0,50$ . Αυτή είναι 0,27. Ο αντίστοιχος συντελεστής ενεργότητας,  $\gamma_1$ , του αλουμινίου υπολογίζεται από την εξίσωση ορισμού του:

$$\gamma_1 = \frac{\hat{\alpha}_1}{x_1} = \frac{0,27}{0,50} = 0,54 \quad (\alpha-1)$$

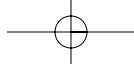
Άρα, ο συντελεστής ενεργότητας του αλουμινίου σε ισογραμμομοριακό διάλυμα Al–Cu είναι 0,54.

**β** Κατασκευάζουμε πρώτα τον Πίνακα Π5-5β, με τη χρησιμοποίηση των δεδομένων του Πίνακα Π5-5α και της εξίσωσης (α-1),  $\gamma_1 = \hat{\alpha}_1/x_1$ , και κατόπιν σχεδιάζουμε την καμπύλη  $\gamma_1 = f(x_1)$  του αλουμινίου στα δυαδικά διαλύματα Al–Cu, όπως φαίνεται στο Σχήμα Π5-5.



**Σχήμα Π5-5** Απεικόνιση των καμπυλών  $\hat{\alpha}_1 = f(x_1)$  και  $\gamma_1 = f(x_1)$  του αλουμινίου σε διαλύματα Al–Cu.

Πίνακας Π5-5β Δεδομένα συντελεστή ενεργότητας – σύστασης για το αλουμίνιο									
$x_1$	0,10	0,20	0,30	0,38	0,45	0,53	0,63	0,75	0,90
$\gamma_1$	0,080	0,025	0,100	0,263	0,444	0,585	0,794	0,920	0,989



## 5-6 Πρότυπες Καταστάσεις

Οι πρότυπες καταστάσεις των καθαρών συστατικών των μειγμάτων επιλέγονται αυθαίρετα ώστε να διευκολύνουν τους υπολογισμούς. Κάθε συστατικό έχει μια πρότυπη κατάσταση που ορίζεται πάντα ως προς τη θερμοκρασία του μείγματος, αλλά η πρότυπη πίεση μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με το υπό εξέταση σύστημα. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πρότυπες καταστάσεις για αέρια, υγρά και στερεά είναι οι ακόλουθες:

### Πρότυπες Καταστάσεις για Αέρια

- Το καθαρό συστατικό ως ιδανικό αέριο σε ολική πίεση 1 atm. Ο ορισμός αυτός συνεπάγεται  $f_i^\circ = 1 \text{ atm}$  και, κατ' επέκταση,  $\hat{a}_i = \hat{f}_i$ . Αν το αέριο μείγμα είναι επίσης ιδανικό, τότε η ενεργότητα  $\hat{a}_i = p_i$ , όπου  $p_i$  είναι ίση με τη μερική πίεση του αερίου.
- Το καθαρό αέριο στην πίεση  $p$  του μείγματος. Αν η ολική πίεση είναι μεγαλύτερη από την πίεση κορεσμού του αερίου ( $p > p_i^s$ ), το αέριο θα συμπυκνώνεται και, κατά συνέπεια, αυτή η πρότυπη κατάσταση είναι υποθετική. Για ιδανικά μείγματα σε ισορροπία, η ενεργότητα του συστατικού  $i$  είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα του ( $\hat{a}_i = x_i$ ), κάτι που κάνει τους υπολογισμούς απλούστερους.

### Πρότυπες Καταστάσεις για Υγρά

- Το καθαρό υγρό σε ολική πίεση 1 atm. Αν ένα υγρό  $i$  στη θερμοκρασία  $T$  του μείγματος έχει τάση ατμών  $p_i^s > 1 \text{ atm}$ , αυτή η πρότυπη κατάσταση είναι υποθετική.
- Το καθαρό υγρό στην πίεση του μείγματος. Στην περίπτωση αυτή (όπου  $p^\circ = p$  και  $T^\circ = T$ ), η πρότυπη τάση διαφυγής του συστατικού  $i$  είναι ίση με την τάση διαφυγής του ( $f_i^\circ = f_i$ ). Αν το υγρό  $i$  είναι σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την κρίσιμη ( $T > T_c$ ) ή τη θερμοκρασία κορεσμού του ( $T > T_i^s$ ), αυτή η πρότυπη κατάσταση είναι υποθετική.
- Το καθαρό υγρό είναι σε πίεση ίση με την τάση ατμών ( $p = p_i^s$ ). Δηλαδή, είναι κορεσμένο υγρό στη θερμοκρασία  $T$  του μείγματος. Το πλεονέκτημα αυτής της επιλογής είναι ότι, σύμφωνα με τη συνθήκη (5-14), η τάση διαφυγής του κορεσμένου υγρού είναι η ίδια με εκείνη του κορεσμένου ατμού, η τιμή της οποίας μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση μιας ΚΕ. Έτσι, η πρότυπη τάση διαφυγής του συστατικού  $i$  είναι:

$$f_i^\circ = f_i^s = \Phi_i^s p_i^s \quad (5-71)$$

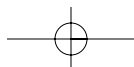
### Πρότυπη Κατάσταση για Στερεά

- Το καθαρό στερεό σε ολική πίεση 1 atm.



## ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Κλείνοντας το Κεφάλαιο *Τάση Διαφυγής Συστατικών σε Μείγματα*, ας επαναλάβουμε επιγραμματικά μερικά από τα σημαντικά σημεία του:



**Τι πρέπει να γνωρίζουμε**

- Τί είναι και πώς υπολογίζονται οι μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες.
- Τις σχέσεις που συνδέουν την τάση διαφυγής και τον συντελεστή τάσης διαφυγής μείγματος με τα αντίστοιχα μεγέθη των συστατικών του.
- Τις μεθόδους υπολογισμού των τάσεων διαφυγής σε μη ιδανικά αέρια μείγματα.
- Τις εκφράσεις του κανόνα Lewis–Randall για ιδανικά και μη ιδανικά διαλύματα.
- Τις μεθόδους υπολογισμού των τάσεων διαφυγής σε μη ιδανικά υγρά μείγματα.
- Τις συνήθεις πρότυπες καταστάσεις για τα καθαρά συστατικά σε μείγματα.

**Τάση Διαφυγής Συστατικών σε Μείγματα**

- Εξισώσεις ορισμού της τάσης διαφυγής,  $\hat{f}_i$ :
  - $d\hat{\mu}_i = \bar{R}T d \ln \hat{f}_i$      •  $\lim_{p \rightarrow 0} (\hat{f}_i / y_i p) = 1$
- Εξάρτηση της  $\hat{f}_i$  από τις συνθήκες  $p$  και  $T$ :
  - $\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p}\right)_{T,y} = \frac{v_i}{\bar{R}T}$      •  $\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p,y} = \frac{h_i^* - h_i}{\bar{R}T^2}$
- Εξάρτηση της  $\hat{f}_i$  από τη σύσταση  $y_i$  σε σταθερές συνθήκες  $T$  και  $p$ :
  - $\sum_{i=1}^N y_i d \ln \hat{f}_i = 0$
- Συνθήκη ισορροπίας μεταφοράς μάζας:
  - $\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(\Phi)}$
- Συντελεστής τάσης διαφυγής,  $\hat{\Phi}_i$ :
  - $\hat{\Phi}_i = \hat{f}_i / y_i p$      •  $\hat{\Phi}_i^* = 1$
- Σχέσεις που συνδέουν τις ιδιότητες  $f$  και  $\Phi$  του μείγματος με τις  $\hat{f}_i$  και  $\hat{\Phi}_i$  των συστατικών του:
  - $\ln f = \sum_{i=1}^N y_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right)$
  - $\ln \Phi = \sum_{i=1}^N y_i \ln \hat{\Phi}_i$

**Υπολογισμός  $\hat{\Phi}_i$  σε Μη Ιδανικά Αέρια Μείγματα**

- Γίνεται με τη χρησιμοποίηση ΚΕ, συνήθως, της δυναμικής (αποκομμένη μετά τον δεύτερο όρο της) και των κυβικών ΚΕ SRK και PR.
- Η δυναμική ΚΕ χρησιμοποιείται ευρύτατα σε χαμηλές πιέσεις, ιδιαίτερα σε συστήματα που περιέχουν πολικά συστατικά.
- Οι καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται σε μη πολικά ή ελαφρά πολικά μείγματα.
- Οι γενικές εξισώσεις υπολογισμού των συντελεστών τάσης διαφυγής  $\hat{\Phi}_i$  είναι:
  - $\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{\bar{R}T} \int_0^p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} - \frac{\bar{R}T}{p} \right] dp$

όπου η μερική παράγωγος  $(\partial V / \partial n_i)_{T,p,n_j} = v_i$ .

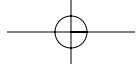
  - $\ln \hat{\Phi}_i = \frac{1}{\bar{R}T} \int_\infty^V \left[ \frac{\bar{R}T}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j} \right] dV - \ln z$

**Υπολογισμός  $\hat{\Phi}_i$  σε Ιδανικά Διαλύματα**

- Γίνεται με εφαρμογή του κανόνα των Lewis και Randall, που ισχύει εξίσου καλά τόσο για αέρια, όσο και για υγρά ιδανικά μείγματα:
  - $\hat{f}_i^g = y_i f_i^g$
  - $\hat{f}_i^\ell = x_i f_i^\ell$
- Για μη ιδανικά μείγματα ( $g$  και  $\ell$ ), ο κανόνας Lewis–Randall έχει περιορισμένη ισχύ και εκφράζεται με τις οριακές σχέσεις:
  - $\lim_{y_i \rightarrow 1} \left(\frac{\hat{f}_i^g}{y_i}\right) = f_i^g$      •  $\lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{\hat{f}_i^\ell}{x_i}\right) = f_i^\ell$

**Πρότυπες Καταστάσεις**

- **Για Αέρια:**
  - Το καθαρό συστατικό ως ιδανικό αέριο σε ολική πίεση 1 atm.
  - Το καθαρό αέριο στην πίεση  $p$  του μείγματος.
- **Για Υγρά:**
  - Το καθαρό υγρό σε ολική πίεση 1 atm.
  - Το καθαρό αέριο στην πίεση  $p$  του μείγματος.
  - Το καθαρό υγρό είναι σε πίεση  $p = p_i^s$ .
- **Για Στερεά:**
  - Το καθαρό στερεό σε ολική πίεση 1 atm.



**Υπολογισμός Συντελεστών Τάσης Διαφυγής σε Μη Ιδανικά Υγρά Μείγματα**

• Γίνεται με τη χρησιμοποίηση ΚΕ (συνήθως των SRK και PR) και την τροποποιημένη μορφή του κανόνα Lewis-Randall με την εισαγωγή του συντελεστή ενεργότητας.

• **Ενεργότητα:**

- $\hat{a}_i = \hat{f}_i / f_i^\circ$  •  $\hat{a}_i = x_i$
- Εξαρτάται από τις συνθήκες  $T, p$  και  $x$ .
- Είναι εντατική ιδιότητα.

• **Συντελεστής Ενεργότητας:**

- $\gamma_i = \hat{a}_i / x_i$  •  $\gamma_i = 1$
- Είναι εντατική ιδιότητα.
- Εξαρτάται από τις συνθήκες  $p$  και  $T$  και  $x$ .
- Εξάρτηση από τις συνθήκες  $p$  και  $T$ .

•  $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{v_i^\ell - \bar{v}_i^\ell}{RT}$

•  $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{\bar{h}_i^\ell - h_i^\ell}{RT^2}$

• Εξάρτηση από τη  $x_i$  σε σταθερές  $T$  και  $p$ :

•  $\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0$

• Για υγρά μείγματα σε υψηλές πιέσεις χρησιμοποιείται η σχέση:

$\hat{f}_i^\ell = \alpha_{p,i} \gamma_i x_i f_i^s = \alpha_{p,i} \gamma_i x_i \Phi_i^s p_i^s$

όπου  $\alpha_{p,i}$  είναι ο **συντελεστής Poynting**:

$\alpha_{p,i} = \exp\left[\frac{\bar{v}_i^\ell (p_i - p_i^s)}{RT}\right]$

• Τα ιδανικά αέρια μείγματα είναι υποσύνολο των ιδανικών διαλυμάτων, που είναι υποσύνολο των πραγματικών μειγμάτων.

**ΘΕΜΑΤΑ ΣΚΕΨΗΣ**

**Θ5-01** Ποιές από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιές λάθος (Λ) από θερμοδυναμική άποψη; Σημειώστε X στο αντίστοιχο τετραγωνίδιο.

Σ Λ

- α. Η τάση διαφυγής  $f$  για κάθε αέριο μείγμα είναι ίση με την ολική του πίεση.
- β. Οι συντελεστές τάσης διαφυγής των συστατικών ενός μείγματος είναι ιδιότητες απόκλισης.
- γ. Οι συντελεστές ενεργότητας των συστατικών ενός μείγματος είναι ιδιότητες περιόσεως.
- δ. Για ομοιογενή μείγματα στα οποία ισχύει ο κανόνας Lewis-Randall, η ενεργότητα  $\hat{a}_i = 1$ .
- ε. Για μείγματα αερίων στα οποία ισχύει ο νόμος Dalton, η ενεργότητα  $\hat{a}_i = p_i/p^\circ$ .

**Θ5-02** Ποιά είναι η μορφή που παίρνει η εξίσωση (5-34) για μονοσυστατικό σύστημα;

**Θ5-03** Ποιά είναι η τιμή της παραμέτρου  $\delta_{12}$ , η τιμή της οποίας δίνεται από την εξίσωση (5-37), για μονοσυστατικό σύστημα;

**Θ5-04** Ποιά είναι η τιμή που έχει η ενεργότητα  $\hat{a}_i$  στην πρότυπη κατάσταση του συστατικού  $i$ ;

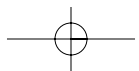
**Θ5-05** Το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 1 ενός δυαδικού μείγματος είναι  $x_1 = 0,20$ . Να υπολογιστεί η τιμή του συντελεστή ενεργότητα  $\gamma_1$  στην πρότυπη κατάσταση του συστατικού 1;

**Θ5-06** Αν η τάση διαφυγής  $\hat{f}_i$  που μας ενδιαφέρει ήταν για ένα ιδανικό αέριο μείγμα, ποιά θα ήταν η τιμή του αντίστοιχου συντελεστή ενεργότητας;

**Θ5-07** Να εξηγηθεί γιατί το άθροισμα των διαφορικών  $dx_i$  στην εξίσωση (5-64) είναι ίσο με μηδέν.

**Θ5-08** Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι ενεργότητες του συστατικού 1 για διάφορες συγκεντρώσεις σε μείγματα που αποτελούνται από τα συστατικά 1 και 2 σε σταθερή θερμοκρασία. Έχοντας υπόψη τα δεδομένα αυτά, μπορούμε να υποθέσουμε ότι για τα συγκεκριμένα μείγματα ισχύει ο κανόνας Lewis-Randall;

$x_1$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,70	0,80	0,90
$\hat{a}_1$	0,49	0,69	0,73	0,76	0,82	0,83	0,86	0,93



## ΑΣΚΗΣΕΙΣ – ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

**A5-01** Ένα αέριο μείγμα αποτελείται από τρία συστατικά  $A$ ,  $B$  και  $C$ . Η σύσταση του μείγματος σε ογκομετρική βάση είναι 60 %  $A$ , 25 %  $B$  και 15 %  $C$ . Σε θερμοκρασία 50 °C και πίεση 3,2 MPa, οι συντελεστές τάσης διαφυγής των συστατικών  $A$ ,  $B$  και  $C$  είναι 0,95, 0,60 και 0,80, αντίστοιχα. Να υπολογιστεί η τάση διαφυγής του μείγματος.

**A5-02** Με αφετηρία τη διαφορική εξίσωση (5-60), να αποδειχθεί ότι για δυαδικό μείγμα ισχύει η σχέση:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T,p}$$

**A5-03** Να αποδειχθεί ότι αν χρησιμοποιηθεί η δυναμική ΚΕ αποκομμένη μετά τον δεύτερο όρο της στην εξίσωση (5-33), προκύπτει η σχέση:

$$\ln \hat{\phi}_j = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^N y_j B_{jj} - \ln z$$

**A5-04** Να αποδειχθεί ότι οι εξισώσεις (5-35α, β) είναι ταυτόσημες με τις εξισώσεις (5-36α, β).

**A5-05** Ένα αέριο μείγμα περιέχει υδρογόνο (1) και διοξείδιο του άνθρακα (2) σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 6 MPa. Η σύσταση του μείγματος σε γραμμομοριακή βάση είναι 40 %  $H_2$  και 60 %  $CO_2$ . Να υπολογιστούν: (α) οι τάσεις διαφυγής των συστατικών 1 και 2 και (β) η τάση διαφυγής του μείγματος με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης. Οι δεύτεροι δυναμικοί συντελεστές σ' αυτή τη θερμοκρασία έχουν τις τιμές:

$$B_{11} = -0,0048 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$B_{22} = -0,1245 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$B_{12} = -0,0475 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

**A5-06** Ένα ισογραμμομοριακό μείγμα περιέχει

αιθάνιο (1) και κανονικό βουτάνιο (2) σε θερμοκρασία 100 °C και πίεση 1,5 MPa. Να υπολογιστούν: (α) οι συντελεστές τάσης διαφυγής των συστατικών 1 και 2 και (β) ο αντίστοιχος συντελεστής του μείγματος με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης. Οι δεύτεροι δυναμικοί συντελεστές σ' αυτή τη θερμοκρασία έχουν τις τιμές:

$$B_{11} = -0,115 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$B_{22} = -0,422 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$B_{12} = -0,215 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

**A5-07** Ένα αέριο μείγμα περιέχει αιθυλένιο (1) και άζωτο (2) σε θερμοκρασία 50 °C και πίεση 5 MPa. Η σύσταση του μείγματος σε γραμμομοριακή βάση είναι 20 %  $C_2H_4$  και 80 %  $N_2$ . Να υπολογιστούν οι τάσεις διαφυγής των συστατικών του μείγματος με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης.

**A5-08** Ένα αέριο μείγμα περιέχει μεθάνιο (1), αιθάνιο (2) και άζωτο (3) σε θερμοκρασία 65 °C και πίεση 4,2 MPa. Η σύσταση του μείγματος σε γραμμομοριακή βάση είναι 85 %  $CH_4$ , 5 %  $C_2H_6$  και 10 %  $N_2$ . Να υπολογιστούν οι τάσεις διαφυγής των συστατικών του μείγματος με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης.

**A5-09** Να επαναληφθεί το πρόβλημα A5-07 με τη χρησιμοποίηση της ΚΕ Soave–Redlich–Kwong.

**A5-10** Να επαναληφθεί το πρόβλημα A5-08 με τη χρησιμοποίηση της ΚΕ Soave–Redlich–Kwong.

**A5-11** Να επαναληφθεί το πρόβλημα A5-07 με τη χρησιμοποίηση της ΚΕ Peng–Robinson.

**A5-12** Να υπολογιστούν οι τάσεις διαφυγής του μεθανίου (1) και του κανονικού βουτανίου (2) στο μείγμα που περιγράφηκε στο Παράδειγμα 5-2 με τη χρησιμοποίηση της ΚΕ Peng–Robinson.

## ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

**5-01** Daubert, T., *Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1985.

**5-02** Kyle, B., *Chemical and Process Thermodynamics*, 3rd ed., Prentice-Hall, N. J., 1999.

**5-03** Sandler, S., *Chemical Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., Wiley, New York, 1999.

**5-04** Smith, J., and Van Ness, H., *Introduction to*

*Chemical Engineering Thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

**5-05** Παπαϊωάννου, Α., *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική*, Εκδόσεις Σοφία, Θεσσαλονίκη, 2019.

**5-06** Walas, S., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston, 1985.

**5-07** Winnick, J., *Chemical Engineering Thermodynamics*, Wiley, New York, 1997.