

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ КОНДРАТЮКА

КАФЕДРА ХІМІЇ

Лабораторний практикум  
із дисципліни

«ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ  
ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ»

для студентів всіх форм навчання підготовки бакалавра  
спеціальності 185 «Нафтогазова інженерія та технології»

Полтава – 2018

УДК 622.2  
ББК

Рецензенти: М.Л. Зоценко, д.т.н., професор,  
О.Л. Ляхов, д.т.н., професор,  
Н. Б. Сененко, к.ф.-м.н., доцент

Рекомендовано до друку науково-методичною  
радою Полтавського національного технічного університету  
імені Юрія Кондратюка  
Протокол № 4 від 03.07.2018 р.

Лобурець А.Т., Заїка С.О. Лабораторний практикум із дисципліни «Теоретичні основи фазових перетворень вуглеводневої сировини»: Навчальний посібник для студентів всіх форм навчання спеціальності 185 «Нафтогазова інженерія та технології», Полтава: – ПолтНТУ, 2018. – 48 с.

В лабораторному практикумі з дисципліни «Теоретичні основи фазових перетворень вуглеводневої сировини» розглянуто приклади застосування експериментальної техніки для дослідження фазових рівноваг та використано методи обчислювального експерименту. Для створення віртуальної лабораторії застосовано кубічні рівняння стану, які в компактній аналітичній формі містять максимальну інформацію про досліджувану систему на основі класичних положень термодинаміки. Розроблений авторами пакет комп'ютерних програм для дослідження фазового стану систем природних вуглеводнів включає визначення складу й кількісного співвідношення рівноважних парової та рідкої фаз при заданих тиску, температурі й загальному складові суміші, розрахунок умов початку кипіння і конденсації систем заданого складу. Лабораторний практикум можна використовувати для організації наукової роботи студентів.

Призначено для студентів спеціальності 185 «Нафтогазова інженерія та технології» всіх форм навчання.

## ВСТУП

Фізико-хімічні діаграми фазових перетворень є основою для технічних розрахунків. Вони дозволяють критично розглядати існуючі схеми та знаходити нові шляхи вдосконалення технологічних процесів. Оволодіння методами розрахунку за допомогою діаграм стану при вивченні дисципліни «Теоретичні основи фазових перетворень вуглеводневих систем» є одним з важливих етапів в підготовці фахівця у нафтогазовій справі. Студентам необхідно глибоко уявити основи проведення реальних експериментів для одержання інформації про фазовий стан досліджуваної системи залежно від термодинамічних умов її існування в тому числі і багатокomпонентних систем.

На практиці доводиться працювати з набагато складнішими об'єктами дослідження ніж ті, які можна було б реалізувати в реальному студентському експерименті в умовах навчальної лабораторії. У випадку використання віртуальної лабораторії на заводі експериментатора не стануть фізичні обмеження реального лабораторного обладнання в областях дуже високих тисків і температур та великі затрати аудиторного часу для одержання необхідної кількості результатів, дефіцитність чи ціна використовуваних речовин та необхідного обладнання.

Виконання лабораторного практикуму з дисципліни має сприяти формуванню у студентів професійних компетенцій у виробничо-технологічній діяльності, здатності здійснювати технологічний процес відповідно до регламенту, використовувати технічні засоби для контролю основних параметрів, властивостей сировини й готової продукції, застосовувати набуті знання для управління технологічними процесами, прогнозування та регулювання основних експлуатаційних властивостей нафтогазових родовищ, а на основі експериментально одержаної інформації про склад видобутої вуглеводневої сировини та термодинамічні параметри її існування у рівноважних умовах пласта досліджувати процеси фазових перетворень сировини у призабійній зоні та колекторі в процесі видобутку.

МОН України чітко орієнтує навчальну і наукову діяльність студентів і викладачів ВНЗ на розширення ефективних зв'язків з науковою спільнотою країн ЕС. Для забезпечення високого рівня наукових робіт і публікацій (Scopus, Veb of Sciense) науковцям потрібно бути добре обізнаними з роботами своїх колег за кордоном. У різних країнах фахівці в галузі нафтогазової справи часто мають свої погляди на вибір одиниць вимірювання різних величин. Тому майбутнім фахівцям потрібно вміти швидко орієнтуватися у особливостях таких публікацій. Інформація, яка може бути корисною при роботі з літературою, приводиться в додатках цього лабораторного практикуму.

# I. ОСВОЄННЯ І ЕКСПЛУАТАЦІЯ РОДОВИЩ НАФТИ Й ГАЗУ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

## 1.1. Застосування моделюючих програм у нафтовидобутку

Для раціональної експлуатації газо-конденсато-нафтових родовищ необхідно вміти прогнозувати *процеси фазових змін*, що відбуваються в продуктивних пластах в процесі експлуатації. *Експериментальне вивчення фазових перетворень* відібраних проб пластових сумішей є дорогим, трудомістким та вимагає великих затрат часу і наявності складної спеціальної апаратури. Тому зараз широко використовують методи *математичного моделювання фазових перетворень природних вуглеводневих сумішей*. Це дає можливість швидко передбачити поведінку сумішей у пласті і в газопромисловому обладнанні в залежності від зміни термобаричних умов. *Основою методу є строгі співвідношення термодинаміки фазових перетворень*. Застосування моделюючих програм дає можливість з високою точністю визначати оптимальні параметри технологічних процесів та дозволяє без значних матеріальних та часових витрат здійснювати дослідження цих процесів. Такі модельні дослідження дозволяють оперативно урахувати вплив зовнішніх факторів (зміна складу сировини, зміна вимог до кінцевих і проміжних продуктів тощо) на показники діючих виробництв та розробляти адекватну систему управління на основі динамічного моделювання процесу. *Інформація про фазовий стан вуглеводневої системи, компонентний склад її фаз, газовий фактор, результати одноразового розгазування і ступінчастої сепарації вкрай важлива при підрахунку запасів нафти і газу та прийнятті правильних рішень у процесі проектування розробки й експлуатації родовищ нафти і газу.*

Газовмістні родовища поділяють на три типи: «чисто» газові (ГР), газоконденсатні (ГКР) та нафтогазоконденсатні (НГКР). Для ГР характерною є відсутність промислових запасів газового конденсату і, як наслідок, практична відсутність конденсації рідких вуглеводнів у пластових умовах та незначні зміни складу газу, що видобувається, від початку і до кінця розробки. Особливістю ГКР та НГКР є наявність у пластових флюїдах значних обсягів «розчинених у газі» рідких вуглеводнів і їхня конденсація у пласті в процесі розробки родовища. Унаслідок цього відбуваються значні зміни складу видобутої з пласта сировини, особливо при його експлуатації в режимі виснаження (коли не виконуються роботи з підтримки пластового тиску). Важливою особливістю нафтогазоконденсатних родовищ є характерні для них явища ретроградної конденсації. Ідеться про ізотермічне зниження тиску в

області температур, нижчих від критичної температури, але вищих за критичну. Через це продукція *НГКР* і *ГКР* постійно змінює свій склад (при зниженні пластового тиску нижче тиску початку конденсації в пласті починає випадати конденсат, при цьому склад видобутого газу «полегшується»), а коефіцієнт вилучення конденсату знижується (особливо при розробці на виснаження). Склад видобутого конденсату зазнає суттєвих змін у результаті випадання в пласті важких вуглеводнів. Значна кількість конденсату залишається в пласті, перейшовши в рідку фазу в результаті ретроградної конденсації. Забезпечити постійний видобуток конденсату протягом певного періоду можна тільки у разі розробки родовищ з підтриманням пластового тиску. При цьому вдається досягти значно більшого коефіцієнта конденсатовіддачі, ніж при розробці на виснаження. Однак у нас зараз нафтогазоконденсатні родовища в основному розробляються без підтримки пластового тиску.

*Важливою проблемою є визначення фазового стану вуглеводневих сумішей та вихідного складу за кількома відомими результатами сепарації при невідомому газовому факторі.* Експериментальне визначення складу і властивостей вуглеводневих систем та води пов'язано з проведенням трудомістких і тривалих досліджень на спеціальній апаратурі високого тиску. Тому на практиці поряд з експериментальними даними широко використовуються технології обчислювального експерименту, що дозволяє визначити характеристики продукції свердловин, отримання за вихідними даними необхідної інформації про склад, властивості та фазовий стан вуглеводневих систем у різних термобаричних умовах.

## **1.2. Системи технологічного моделювання**

Системи технологічного моделювання (*СТМ*), що набули поширення останнім часом у зв'язку з підвищенням продуктивності комп'ютерів володіють широким спектром можливостей. При моделюванні технології підготовки вуглеводневої сировини зараз використовуються програмні продукти *HYSYS*, *Gibbs*, *ГазКондНефть*, програма фірми *ProSimSA* для розрахунків теплофізичних властивостей і фазових рівноваг *Simulis Thermodynamics* та ін.

При розв'язанні багатьох проблем часто немає необхідності у використанні більшої частини тих величезних функціональних можливостей, якими володіють сучасні системи моделювання. Відповідно коефіцієнт корисної дії від застосування *СТМ* при розв'язанні багатьох завдань може виявитися дуже низьким. Негативним фактором при використанні *СТМ* для розв'язання практичних завдань є висока вартість програмного забезпечення, у зв'язку із чим виникають обмеження по кількості робочих місць (вартість ліцензії на використання *ПЗ* пропорційна кількості наданих робочих місць, кожне з яких захищається за допомогою

електронного ключа від несанкціонованого розмноження). Відповідно в будь-якій організації доступ до використання *СТМ* має вельми обмежене коло фахівців, що зумовлює значне збільшення часу на багатоваріантне розрахункове опрацювання завдань. Тому використовувати у навчальному процесі професійні програмні продукти просто недоцільно.

Для практичного впровадження важливе значення має організація обчислювального експерименту, пов'язаного з оцінюванням фазового стану вуглеводневих сумішей і компонентного складу фаз. Досить ефективним для розрахунку фазових рівноваг є застосування рівнянь стану, які в компактній аналітичній формі містять максимальну інформацію про досліджувану систему. Розрахунок фазової рівноваги з використанням кубічних рівнянь стану базується на строгому урахуванні класичних положень термодинаміки багатоконпонентних систем – рівності хімічних потенціалів (летучостей) компонентів суміші в усіх співіснуючих фазах. Застосування рівнянь стану дозволяє моделювати не тільки двофазні парорідинні, але й багатозфазні рівноваги.

В інженерній практиці математичне моделювання фазового стану систем природних вуглеводнів включає визначення складу й кількісного співвідношення рівноважних парової та рідкої фаз при заданих тиску, температурі й загальному складові суміші, розрахунок тиску початку конденсації (точка роси) в ретроградній області газової фази заданого складу при заданій температурі та обчислення тиску насичення (початку кипіння) рідкої фази заданого складу (наприклад, пластової нафти) при заданій температурі.

У навчальному процесі для вивчення фазового стану вуглеводневої сировини зручно використовувати просту розрахункову систему, котра дозволяє реалізувати набір розрахункових методів, з якого можна вибирати найбільш оптимальні варіанти для дослідження фазових рівноваг індивідуальних продуктів і їх сумішей та нафтових фракцій. Система нами реалізована в середовищах Excel, Mathcad, а також у вигляді окремого додатка мовою C#. Розрахунки термодинамічних властивостей та фазових рівноваг базуються на рівняннях стану, які пов'язують тиск  $p$ , температуру  $T$  і мольний об'єм  $V$  чи густину  $\rho$ . Це кубічні рівняння стану ван дер Ваальса, Редліха – Квонга, Соаве – Редліха – Квонга, Пенга – Робінсона. Застосування рівнянь стану передбачає наявність інформації про критичні параметри речовин та коефіцієнти ацентричності Пітцера. Ця інформація заноситься у базу даних для індивідуальних компонентів. Для вивчення властивостей сумішей застосовуються класичні правила змішування. Студентам пропонується здійснити розрахунки залежностей  $p=p(V)$ ,  $\rho=\rho(p)$  й порівняти результати, одержані із застосуванням різних рівнянь стану та виконати аналіз одержаної інформації, представленої графічно.

Для чистої речовини рівняння стану одночасно описує властивості парової та рідкої фаз на лінії насичення. Для багатоконпонентної системи

рівняння стану є термодинамічною моделлю рівноважних парової і рідкої фаз окремо. До переваг застосування рівнянь стану відносять можливість розрахунку фазової рівноваги сумішей, які складаються з вуглеводнів різної будови та неуглеводневих речовин. Склад суміші є основною характеристикою, що визначає її фазовий стан і властивості фаз при різних термобаричних умовах у процесах розробки та експлуатації родовищ, переробки і транспортування видобутої сировини.

## **2. ЗАСТОСУВАННЯ РІВНЯНЬ СТАНУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ**

Ознайомимося із застосуванням математичного моделювання у видобутку нафти на прикладі дослідження залежностей густини газової фази багатокомпонентної гомогенної вуглеводневої системи від тиску при заданих температурах з використанням рівняння стану Редліха – Квонга.

Очевидно, що чим точніше рівняння стану моделює властивості пластових флюїдів, тим більш надійними виявляються результати проектування і розробки родовищ. Використання рівнянь стану знаходить усе більш широке застосування в сучасних гідротермодинамічних моделях, що описують неізотермічні процеси припливу пластових сумішей у призабійній зоні та їхній рух до земної поверхні, обробку сировини, яка добувається, і транспортування продукції по трубопроводах.

*Наявність надійних рівнянь стану не означає, що знижується необхідність у проведенні експериментальних досліджень фазового стану газоконденсатних і нафтових систем. Навпаки, якраз комплексне використання даних експериментальних досліджень та математичного моделювання дозволяє одержувати й аналізувати надійну інформацію про властивості систем природних вуглеводнів у широкому діапазоні їхнього компонентного складу і термобаричних умов.*

Експериментальні дослідження фазового стану й  $pVT$ -співвідношень газоконденсатних і нафтових систем здійснюють на спеціальних установках високого тиску. У таких установках досліджувана суміш знаходиться в камері, наявність поршнів дозволяє змінювати об'єм системи і тиск у ній.

В інженерній практиці математичне моделювання фазового стану системи природних вуглеводнів включає такі основні задачі.

1. Визначення складів і кількісного співвідношення рівноважних газової та рідкої фаз при заданих тиску, температурі й загальному складі системи.

2. Розрахунок тиску початку конденсації (точки роси) в ретроградній області газової фази заданого складу при заданій температурі.

3. Обчислення тиску насичення (початку кипіння) рідкої фази заданого складу (наприклад, пластової нафти) при заданій температурі.

Ці задачі розв'язуються на основі класичних положень термодинаміки фазових рівноваг багатокomпонентних систем. Постановка задач базується на фундаментальному принципі – однаковості хімічних потенціалів кожного компонента суміші у співіснуючих фазах.

Завдання вибору і прийняття рішень у випадку такої складно структурованої інформаційної системи, як нафтовий пласт вимагає аналізу та обробки значних обсягів різномірної інформації для урахування системних зв'язків і закономірностей функціонування її елементів. Планування заходів щодо застосування *методів підвищення нафтовіддачі (МПН)* вимагає комплексного підходу до реалізації, що включає проведення системних досліджень. Одним з елементів такого підходу є вивчення фазового стану вуглеводневої сировини на різних етапах її видобування. На нинішньому етапі розвитку нафтової галузі аналіз інформації для якісного прийняття рішення щодо вибору *МПН* є найважливішою та в той же час маловивченою проблемою. Процес пошуку ефективних методів і визначення серед них оптимально відповідного значно ускладнюється внаслідок неоднозначності критеріїв вибору, неточностей і неповноти вхідних даних, а також необхідності обробки як кількісної, так і якісної інформації.

## 2.1. Рівняння ван дер Ваальса.

Для одного моля реальних газів воно записується так:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

звідки можна записати вираз для обчислення тиску

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (1)$$

У рівнянні коефіцієнти  $a$  і  $b$  є константами (двохкоефіцієнтне рівняння). Коефіцієнт  $b$  – враховує власний об'єм молекул газу. Різницю  $V - b$  називають вільним великим об'ємом. Коефіцієнт  $a$  враховує взаємне притягання молекул, що створює додатковий тиск  $\frac{a}{V^2}$ , який виникає внаслідок міжмолекулярної взаємодії. Його називають внутрішнім тиском. Коефіцієнти  $a$  і  $b$  залежать від критичної температури  $T_K$  і критичного тиску  $p_K$ . Критичні параметри обчислюються за такими формулами:



$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c},$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}.$$

Очевидним недоліком рівняння ван дер Ваальса є лінійність залежності тиску від температури вздовж ізохори ( $V = const.$ ), що не узгоджується з результатами експериментів.

Якщо ж потрібно здійснити розрахунок термодинамічних характеристик суміші відомого складу, то коефіцієнти суміші можна визначити за правилами адитивності:

## 2.2. Рівняння Соаве - Редліха – Квонга.

Це один із найбільш простих і досить точних способів розрахунку густин газових сумішей через їх молярний об'єм. Воно являється однією із найбільш вдалих модифікацій рівняння ван дер Ваальса і записується так:

$$\left[ p + \frac{a(T)}{V(V+b)} \right] (V-b) = RT. \quad (2)$$

де  $p$  – тиск;

$V$  – молярний об'єм;

$R = 0,0083144 \text{ МПа} \cdot \text{м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{К})$  – універсальна газова стала.

$R = 8,3144 \text{ МПа} \cdot \text{см}^3 / (\text{моль} \cdot \text{К})$ , або  $R = 8,3144 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$

З рівняння (2) знайдемо залежність тиску  $p$  від температури і мольного об'єму  $V$ :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}, \quad (3)$$

Важливо відмітити, що на відміну від рівняння ван дер Ваальса, тут коефіцієнт  $a$  залежить від температури:

$$a(T) = 0,42748 \frac{R^2 T_K^2}{p_K} \alpha(T);$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + \psi \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

$$\psi = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_K}{P_K}$$

Якщо досліджувана термодинамічна система є багатокомпонентною, то коефіцієнти  $a(T)$  і  $b$  обчислюються окремо для кожного з компонентів суміші. Для системи, яка складається із  $n$  компонентів Редліх і Квонг запропонували обчислювати коефіцієнти так:

$$a_n = \left( \sum_{s=1}^n y_s a_s^{0,5} \right)^2$$

$$b_n = \sum_{s=1}^n y_s b_s$$

$$\alpha_i(T) = \left[ 1 + \psi_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{Ci}}} \right) \right]^2$$

$$\psi_i = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 0,15613\omega_i^2$$

Коефіцієнти рівняння для суміші розраховуються за формулами:

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

$$a_n = \sum_{i=1}^n x_i x_j a_{ij}$$

$$a_n = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij})$$

$$a_{ij} = a_i, \quad \forall i = j;$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad \forall i \neq j.$$

де  $i$  – номер компонента;

$n$  – число компонентів суміші;

$x_i$  – мольна частка  $i$ -го компонента в суміші;

$k_{ij}$  – коефіцієнти парної взаємодії молекул компонентів суміші.

Рівняння Соаве – Редліха - Квонга широко використовується для розрахунку властивостей газових фаз чистих речовин і сумішей парафінових вуглеводнів. Але при застосуванні рівняння для сумішей речовин, молекули яких сильно різняться за своєю будовою та при розрахунку властивостей рідкої фази погрішність розрахунків помітно зростає. У цих випадках кращі результати дає рівняння Пенга – Робінсона. Його можна успішно застосовувати для моделювання фазових рівноваг і теплофізичних властивостей природних нафтоконденсатних сумішей при тисках до 100 МПа і температурах до 200 °С.

### 2.3. Рівняння Пенга – Робінсона.

Залежність тиску від температури й об'єму в рівнянні Пенга – Робінсона є такою:

$$p = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i(T)}{V(V + b_i) + b_i(V - b_i)},$$

Коефіцієнти рівняння для індивідуальних речовин позначаються  $a_i$  та  $b_i$ . Обидва вони є характеристиками конкретної речовини і залежать від критичних параметрів  $T_{Ci}$  і  $p_{Ci}$ :

$$a_i = \frac{0.457235529R^2T_{Ci}^2}{p_{Ci}} \alpha_i(T),$$

$$b_i = \frac{0.0777960739RT_{Ci}}{p_{Ci}}.$$

Як і у рівнянні Соаве – Редліха – Квонга, коефіцієнт  $a_i$  є функцією температури та ацентричного фактора  $\omega_i$ :

$$\alpha_i(T) = \left[ 1 + \psi_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{Ci}}} \right) \right]^2,$$

$$\psi_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \text{ якщо } \omega_i \leq 0.491.$$

Якщо ж  $\omega_i > 0.491$ , то  $\psi_i = 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,64423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3$ .

### 3.2. Фазові діаграми «пара – рідина» в однокомпонентних системах

Діаграми, на яких вздовж координатних осей відкладаються значення термодинамічних параметрів або функцій стану, називаються *термодинамічними діаграмами*. У випадку багатоконпонентної системи термодинамічною діаграмою є також діаграма, по осях координат котрої відкладаються термодинамічна властивість і склад.

Термодинамічні діаграми, у яких по осях координат відкладаються тиск, температура, молярний об'єм та наносяться криві фазової рівноваги, називаються *фазовими діаграмами*. Для багатоконпонентних систем по осях координат може відкладатися і склад.

Кривою фазової рівноваги називається лінія на фазовій діаграмі, проведена відповідно до станів рівноважно співіснуючих фаз.

Фазові діаграми корисні для кращого розуміння закономірностей парорідинної рівноваги в системах природних вуглеводнів. Існують відмінності між особливостями фазової рівноваги чистих речовин і систем, що складаються з двох і більше компонентів.

Найважливіша відмінність полягає в тому, що при фазовій рівновазі однокомпонентної системи вона розшаровується на фази, які складаються тільки з чистої речовини, а якщо система складається з двох і більше компонентів, то в загальному випадку частки компонентів у рівноважних фазах є різними. Це обумовлює виникнення для двокомпонентних і більше систем таких фізичних явищ, що не спостерігаються для чистих речовин.

Залежність тиску насиченої пари чистої речовини від температури починається в потрійній точці **A** і закінчується в критичній точці **K**. Точка **A** називається потрійною точкою, так як вона відповідає єдиним для даної речовини значенням тиску і температури, при яких одночасно може перебувати у трифазній рівновазі «пара – рідина – тверде тіло». Це впливає з правила фаз Гіббса.

Температура й тиск, при яких зникає різниця у складах і властивостях рівноважних фаз суміші заданого складу, називаються критичними температурою та тиском, а сама точка **C** – критичною точкою. Критична точка для однокомпонентної системи визначається найвищими значеннями тиску і температури, при яких можуть співіснувати парова і рідка фази.

## 2.4. Експериментальна техніка для дослідження фазових рівноваг

Дуже точними і зручними у використанні є дилатометричні методи вивчення газорідних рівноваг. Дилатометрія [*dilatometry*] (від лат. *Dilato* - розширюю) - вивчає залежності зміни розмірів тіл від впливу зовнішніх факторів: (температури, тиску, електричних і магнітних полів, іонізуючого випромінювання і т.д.). В основному дилатометрія вивчає теплове розширення тіл і його аномалії (при фазових переходах та ін.). Застосовувані для дилатометрії прилади називаються дилатометрами. Методи дилатометрії широко використовують у хімії, фізиці та матеріалознавстві.

Розглянемо один із сучасних високоефективних методів вивчення фазових рівноваг рідина – газ та рідина – рідина. Метод базується на вимірюванні коефіцієнта ослаблення інтенсивності вузького пучка гамма - квантів у шарі досліджуваного матеріалу відомої товщини і подальшому розрахунку з отриманих даних густини, а для бінарних систем - і концентрації, в місці проходження пучка. Принципова схема установки показана на рис. 1.

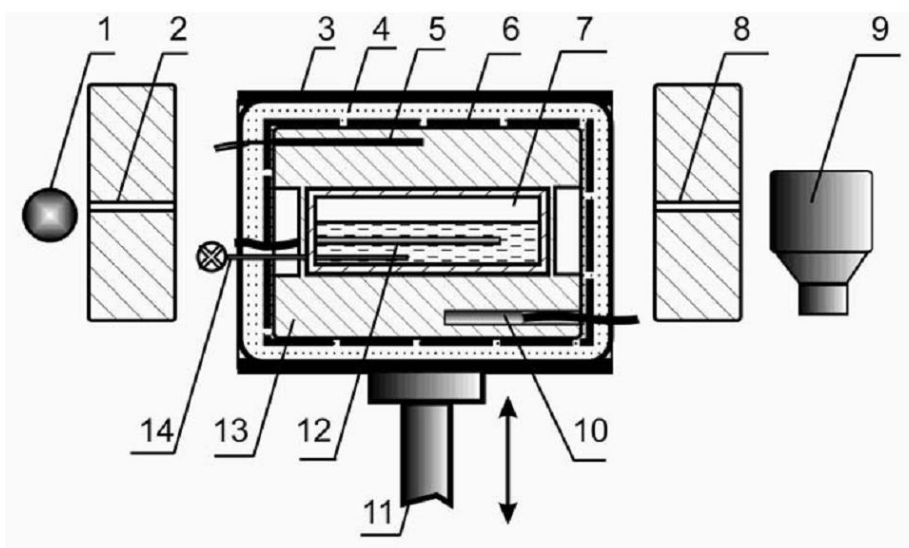


Рис. 1. Гама - густиномір П-1М. 1 – джерело випромінювання ( $^{137}\text{Cs}$ );  
2, 8 – коліматори; 3 – корпус; 4 – теплозахист; 5 – термопара;  
6 – нагрівач; 7 – вимірювальна камера; 9 – сцинтиляційний детектор;  
10, 12 – платинові термометри опору; 11 – мікроліфт;  
13 – сухий термостат; 14 – трубка.

Джерелом випромінювання служить ампула з ізотопом цезій-137, активністю 50 ГБк і енергією фотонів 662 кеВ. Вузький пучок гамма-квантів проходить через середовище, що містить двофазну систему.

Інтенсивність випромінювання після проходження через вимірювальну камеру вимірюється сцинтиляційним лічильником. В ході вимірювань температура термостата підтримується постійною в межах  $\pm 3$  мК. За допомогою підйомного пристрою (мікроліфт) камера може переміщуватися у вертикальному напрямку щодо пучка гамма-квантів. Це дозволяє проводити поперемінні вимірювання коефіцієнта ослаблення випромінювання в обох фазах, що знаходяться в рівновазі. Зокрема, можна в одному досліді проводити вимірювання густин співіснуючих у рівновазі рідкої і газової фаз або в розшарованих розчинах. Температура вимірюється за допомогою 100-омного платинового термометра опору. Похибка визначення абсолютної температури в інтервалі 283-520 К не перевищує  $\pm 0.05$  К. Різниця температур в цьому інтервалі вимірюється з помилкою не більше  $\pm 5$  мК. Похибка вимірювання густин рідкої і газової фаз - 1 - 1.5 кг / м<sup>3</sup>, а концентрації - 0,1 - 0,2 мол. % У всьому інтервалі вимірювань. Далі, в процесі підготовки до лабораторної роботи № 2, де буде досліджуватися рівновага рідина – пара в бінарній системі, ми розглянемо приклад ще однієї досить простої, але ефективної експериментальної установки.

### 3. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

***Дослідження залежностей тиску від об'єму газу і густини від тиску у моно компонентних системах з використанням рівнянь стану.***

***Мета роботи*** – вивчення шляхом проведення комп'ютерного експерименту та аналізу графічно представлених результатів моделювання термодинамічних властивостей речовин в умовах парорідинної рівноваги в навколо критичній області.

1. Використовуючи інформацію про основні характеристичні константи (таблиця 1), обчисліть критичний об'єм речовини  $V_K$ , вказаної у вашому варіанті завдання.

2. Застосувавши рівняння ван дер Ваальса, обчисліть значення тисків за умови, що один моль речовини займає об'єм  $V = 7 V_K$  при трьох різних температурах  $T_K$ ,  $T_K + 50^\circ$  та  $T_K - 50^\circ$ . Розрахуйте те ж саме, але за рівнянням Клапейрона-Менделєєва. Порівняйте одержані в обох випадках результати і поясніть причину відмінностей. Як будуть змінюватися ці відмінності при зменшенні об'єму  $V$ ?

Застосувавши навчальну програму «ІЗОТЕРМА», виконайте вказані нижче дослідження.

3. Для вказаної у вашому варіанті речовини розрахуйте та виконайте дослідження критичної ізотерми в координатах об'єм - тиск у області  $V < 3500 \text{ \AA}^3$  та дві ізотерми при температурах  $T = T_K \pm (15 + 2n)$ , використовуючи рівнянь Ван дер Ваальса, Редліха-Квонга чи Пенга-Робінсона. Коефіцієнт  $n$  відповідає номеру студента в списку групи. Запишіть координати точок на розрахованих ізотермах, які одночасно перебувають на лініях кипіння і конденсації.

4. Побудуйте графіки залежностей тиск – об'єм, густина газу - тиск при вказаних вище температурах та тиск - температура.

5. Оцініть погрішності результатів, одержаних з використанням різних рівнянь стану. Результати потрібно представити графічно.

6. Теоретично обґрунтуйте і дайте своє пояснення всім одержаним результатам і зробіть узагальнення.

#### **Інструкція для роботи з програмою «ІЗОТЕРМА»**

Відкрийте файл Розрахунок.xls програмою MicrosoftExcel версії 97-2003 або вище. Для подальшої роботи з робочою книгою необхідно

дозволити використання макросів, які містяться у ній. Алгоритм дій щодо цього буде залежати від версії Excel. Так, при роботі з Excel 97-2003 необхідно виконати наступне:

- 1) У головному меню Excel 2003 натиснути Сервіс - Макрос - Безпека ...
- 2) Встановити НИЗЬКИЙ рівень безпеки.
- 3) Перезапустити Excel (повністю його заклавши, і відкривши знову).

При роботі з Excel версії 2007 і вище макроси вмикаються так:

- 1) Натиснути велику круглу кнопку Office (вгорі ліворуч), а потім кнопку «Параметри Excel».
- 2) У відкритому вікні «Параметри Excel» в лівому стовпчику виділити пункт «Центр управління безпекою», після чого справа (у цьому вікні) - натиснути кнопку «Параметри центра управління безпекою».
- 3) У відкритому вікні «Центр управління безпекою» виділити пункт «Параметри макросів», а зліва позначити пункт «Увімкнути всі макроси».
- 4) Перезапустити Excel (повністю його заклавши, і відкривши знову).

На робочому аркуші під назвою «Розрахунки» необхідно ввести вихідні дані про досліджувану систему і параметри обчислення. Комірки, у які треба заносити значення, на аркуші позначені кольором і описані в таблиці 1.

**Таблиця 1. Введення вихідних даних.**

<b>Адреса комірки</b>	<b>Опис даних</b>	<b>Тип даних</b>
A1	Назва речовини	Текст
<b>Параметри системи</b>		
B3	Критична температура $T_c$ , К	Дійсне число
B4	Критичний тиск, МПа	Дійсне число
B5	Молярна маса, г/моль	Дійсне число
<b>Параметри обчислення</b>		
B8	Кінцеве значення об'єму, $\text{см}^3$	Дійсне число
B9	Початкове значення об'єму, $\text{см}^3$	Дійсне число
B10	Крок по об'єму, $\text{см}^3$	Дійсне число
B11	$\Delta T$ для нижньої ізотерми, К	Ціле число
B12	$\Delta T$ для верхньої ізотерми, К	Ціле число

Для початку розрахунків потрібно натиснути кнопку «Розрахувати». Якщо якийсь значення було пропущене або має неправильний тип (наприклад, через використання крапки замість коми), макрос повідомить про це у вікні попередження, перемістить табличний курсор на відповідну



комірку і завершити роботу. Необхідно виправити помилку і натиснути кнопку «Розрахувати» знову. Якщо програма помилок більше не виявить, розпочнуться розрахунки. При цьому на аркуші у розділі «Результати розрахунків» стовбці А-М будуть заповнюватися числовими значеннями (див. табл. 2)

Розрахунок.xls [Режим совместимости] - Microsoft Excel											
Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Нагрузочный тест Рабочая группа											
A1 n-додекан											
1	<b>н-додекан</b>										
2	<b>Параметри системи</b>										
3	Критична температура Tc, К	658,25									
4	Критичний тиск, МПа	1,82									
5	Молярна маса, г/моль	170,33									
6											
7	<b>Параметри обчислення</b>										
8	Кінцеве значення об'єму, см <sup>3</sup>	2500									
9	Початкове значення об'єму, см <sup>3</sup>	500									
10	Крок по об'єму, см <sup>3</sup>	10									
11	ΔT для нижньої ізотерми, К	40									
12	ΔT для верхньої ізотерми, К	40									
13											
14	Розрахувати										
15											
16											
17	<b>Результати розрахунків</b>										
18											
19	ван дер Ваальс						Пенг-Робінсон				
20	a = 6942472,66			b = 375,8716			a = 7524365		b = 233,932		
21	Тиск, МПа						Тиск, МПа				
22	Tc			Tc - 40			Tc + 40				
23	Об'єм, см <sup>3</sup>	Tc	Tc - 40	Tc + 40	Tc	Tc - 40	Tc + 40	Густина, г/см <sup>3</sup>	Похибки, %		
24	500	16,3190569	13,6398956	18,998218	3,037972	1,78806482	4,28787934	0,34066	-437,1694	-662,83	-343,07
25	510	14,1103253	11,63091	16,589741	2,876444	1,6718121	4,08107586	0,333980392	-390,5475	-595,71	-306,5
26	520	12,2961129	9,98872584	14,6035	2,736557	1,57403514	3,89907885	0,327557692	-349,3279	-534,59	-274,54
27	530	10,7922427	8,63456121	12,949924	2,615219	1,49196233	3,73847524	0,321377358	-312,6707	-478,74	-246,4
28	540	9,53575292	7,50953442	11,561971	2,509827	1,42326991	3,59638362	0,315425926	-279,9367	-427,63	-221,49
29	550	8,47872899	6,56887396	10,388584	2,418181	1,36600167	3,47036069	0,309690909	-250,6242	-380,88	-199,35
30	560	7,58415551	5,77802457	9,3902865	2,338415	1,31850463	3,35832618	0,304160714	-224,3288	-338,23	-179,61
31	570	6,82305734	5,10996435	8,5361503	2,26894	1,27937721	3,25850202	0,298824561	-200,7157	-299,41	-161,97
32	580	6,1724872	4,54331654	7,8016570	2,208305	1,24742710	3,16036305	0,293673414	-170,501	-264,21	-146,16

По закінченню роботи макросу на екрані з'явиться вікно з повідомленням про це. Після його закриття можна приступити до аналізу результатів.

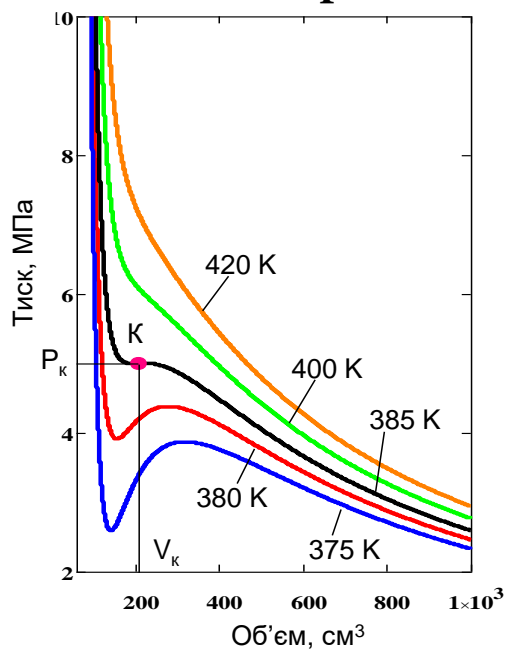
В процесі виконання програми створюються п'ять файлів Excel, що містять такі графіки залежностей: об'єм – тиск за рівнянням ван дер Ваальса (файл «НАЗВА\_РЕЧОВИНИ–рівняння стану (ван дер Ваальс).xls»), об'єм – тиск за рівнянням Пенга-Робінсона (файл «НАЗВА\_РЕЧОВИНИ – рівняння стану (Пенг-Робінсон).xls»), тиск за рівнянням ван дер Ваальса–густина (файл «НАЗВА\_РЕЧОВИНИ – густини (ван дер Ваальс).xls»), тиск за рівнянням Пенга-Робінсона – густина (файл «НАЗВА\_РЕЧОВИНИ – густини (Пенг-Робінсон).xls»), процентне співвідношення тисків за двома методами – об'єм (файл «НАЗВА\_РЕЧОВИНИ – порівняння методів.xls»).

НАЗВА\_РЕЧОВИНИ – це назва речовини, внесена користувачем у комірку A1. В усіх файлах залежності побудовані для температур  $T_C, T_C - \Delta T, T_C + \Delta T$ , що вказано у легендах до діаграм. Файли зберігаються у тій папці, де на момент їх створення перебуває файл Розрахунок.xls. Слід зауважити, якщо у цій папці вже існують файли з подібними назвами, то вони будуть перезаписані новими.

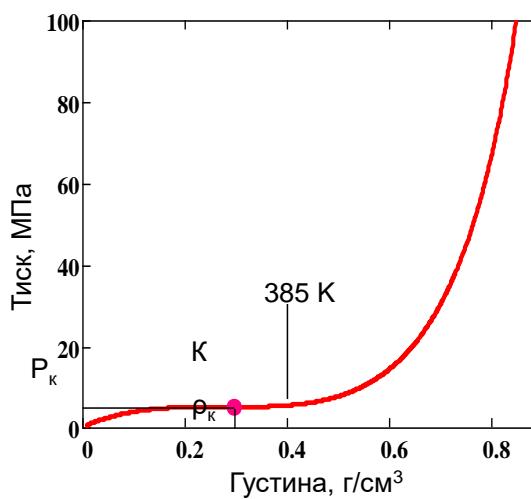
**Таблиця 2. Результати розрахунків.**

Назва стовпця, адреса комірки	Значення
A	Об'єм, $\text{см}^3$
C20	Параметр $a$ рівняння ван дер Ваальса
E20	Параметр $b$ рівняння ван дер Ваальса
B	Тиск у Па за рівнянням ван дер Ваальса при $T_C$
C	Тиск у Па за рівнянням ван дер Ваальса при $T_C - \Delta T$
D	Тиск у Па за рівнянням ван дер Ваальса при $T_C + \Delta T$
G20	Параметр $a$ рівняння Пенга-Робінсона
I20	Параметр $b$ рівняння Пенга-Робінсона
F	Тиск у Па за рівнянням Пенга-Робінсона при $T_C$
G	Тиск у Па за рівнянням Пенга-Робінсона при $T_C - \Delta T$
H	Тиск у Па за рівнянням Пенга-Робінсона при $T_C + \Delta T$
J	Густина, $\text{кг}/\text{м}^3$
K	Похибки методів при $T_C$ , %
L	Похибки методів при $T_C - \Delta T$ , %
M	Похибки методів при $T_C + \Delta T$ , %

## Результати роботи програми: побудова графіків за збереженими результатами



Система ізотерм вище (400К, 420К)  
і нижче (380К, 375К) критичної температури



Густина вуглеводневої сировини  
залежить від тиску. Графік дає  
можливість врахувати це при  
обчисленні питомої теплотворної  
здатності сировини

Таблиця 1. Основні характеристичні константи деяких речовин

	Речовина	$M$ , г/моль	$T_C$ , К	$\rho_C$ , МПа	$\rho_C$ , моль/л	$T_{tr}$ , К	$\omega$
1	Водень	2,0159	33,145	1,2964	15,508	13,957	-0,219
2	Аргон	39,948	150,69	4,863	13,407	83,806	-0,0022
3	Кисень	31,999	154,58	5,043	13,630	54,361	0,0222
4	Азот	28,013	126,19	3,3958	11,184	63,15	0,0372
5	Диоксид вуглецю	44,01	304,13	7,3773	10,625	216,59	0,22394
6	Сірководень	34,081	373,10	9,00	10,19	187,7	0,1005
7	Диоксид сірки	64,064	430,64	7,884	8,195	197,7	0,2557
8	Вода	18,015	647,10	22,064	17,874	273,16	0,3443
9	Метан	16,043	190,56	4,5992	10,139	90,634	0,01142
10	Етан]	30,069	305,32	4,8722	6,8569	90,368	0,0995
11	Пропан	44,096	369,89	4,2512	5,000	85,525	0,1521
12	н-Бутан	58,122	425,13	3,796	3,9228	134,90	0,201
13	Ізобутан	58,122	407,81	3,629	3,8798	113,73	0,184
14	н-Пентан	72,149	469,6	3,370	3,2156	143,47	0,251
15	Ізопентан	72,149	460,35	3,378	3,271	112,65	0,2274
16	Неопентан	72,149	433,74	3,196	3,270	256,60	0,1961
17	н-Гексан	86,175	507,82	3,034	2,7059	177,83	0,299
18	н-Гептан	100,20	540,13	2,736	2,3153	182,55	0,349
19	н-Октан	114,23	569,32	2,497	2,0564	216,37	0,395
20	н-Нонан	128,26	594,55	2,281	1,810	219,7	0,4433
21	н-Декан	142,28	617,7	2,103	1,640	243,5	0,4884
22	н-Ундекан	156,31	638,8	1,9904	1,5149	247,54	0,539
23	н-Додекан	170,33	658,1	1,817	1,330	263,6	0,574
24	н-Тридекан	184,36	675,2	1,6996	1,2822	267,78	0,623
25	Бензол	78,112	562,02	4,9073	3,901	278,67	0,2110
26	Толуол	92,138	591,75	4,1263	3,169	178,00	0,2657
27	Етилбензол	106,165	617,10	3,6099	2,7315	178,19	0,3025
28	о-Ксилол	106,165	630,26	3,7423	2,6986	247,99	0,31204
29	м-Ксилол	106,165	617,0	3,5502	2,6835	225,31	0,3266
30	п-Ксилол	106,165	616,17	3,5440	2,6939	286,41	0,32489
31	Циклопентан	70,133	511,72	4,5712	3,820	179,7	0,2010
32	Циклогексан	84,161	553,64	4,075	3,2438	279,47	0,20926
33	Метилциклогексан	98,186	572,2	3,470	2,720	146,7	0,2340

## 4. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

### ***Вивчення рівноваги рідина – пара у двокомпонентних системах***

**Мета роботи** – на основі експериментально одержаних даних побудувати фазові діаграми «склад пари – склад рідини» і «температура кипіння – склад бінарної системи» в умовах рівноваги при заданому тиску та виконати дослідження цих діаграм.

Для систем із числом компонентів, більшим від двох, характерними є такі фізичні явища, які спостерігаються і в бінарних системах. Тому на основі фазових діаграм бінарних сумішей гарно ілюструються закономірності, притаманні парорідинній рівновазі багатоконпонентних систем. При вивченні цього розділу

*Студентам пропонується знайти відповіді на перелічені нижче питання:*

– дослідити систему на можливість існування для заданої пари речовин системи азеотропного складу та записати її кількісні характеристики;

– провести лінії кипіння і конденсації та вказати на відповідній фазовій діаграмі ті області, де термодинамічна система буде гетерогенною чи гомогенною;

– в'яснити, якою буде бінарна система (ідеальний розчин, реальний розчин з незначними позитивними чи негативними відхиленнями від ідеальності, або реальний розчин зі значними відхиленнями від ідеальності);

– пояснити на прикладі своєї фазової діаграми, як в області співіснування двох фаз будуть змінюватися склади рідкої і газової фаз при ізотермічній зміні складу бінарної системи;

– пояснити, як в області співіснування двох фаз будуть змінюватися склади рідкої і газової фаз при ізоконцентраційній зміні температури бінарної системи без зміни складу самої системи та як будуть змінюватися при цьому співвідношення між кількостями рідкої і газової фаз;

### **4.1. Основні теоретичні положення**

**1. Тиск насиченої пари над розчином.** Якщо обидва компонента розчину в чистому стані летючі, то пара над розчином буде містити обидва компонента. Тиск насиченої пари над таким розчином дорівнює сумі парціальних тисків його компонентів (*закон Дальтона*):

$$p = p_A + p_B, \quad (4.1)$$

де  $p$  – загальний тиск насиченої пари над розчином;  
 $p_A$  і  $p_B$  – парціальні тиски компонентів над розчином.

У випадку взаємно розчинних компонентів, що утворюють ідеальний розчин, залежність парціального тиску пари компонентів від складу розчину описується *законом Рауля*:

$$\begin{aligned} p_A &= p_A^0 \cdot N_A; \\ p_B &= p_B^0 \cdot N_B, \end{aligned} \quad (4.2)$$

де  $p_A^0$  і  $p_B^0$  – тиски насиченої пари відповідного компонента в чистому вигляді при заданій температурі;

$N_A$  і  $N_B$  – молярні частки компонентів у рідкій суміші.

Загальний тиск насиченої пари над ідеальним розчином буде таким

$$p = p_A + p_B = p_A^0 \cdot N_A + p_B^0 \cdot N_B.$$

Враховуючи, що  $N_A + N_B = 1$ , одержимо:

$$p = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) \cdot N_B. \quad (4.3)$$

Таким чином, залежність  $p = f(N_B)$  для ідеальної суміші летких рідин має лінійний характер.

Якщо два рідких компонента утворюють неідеальний розчин, то залежності парціального тиску пари компонентів від складу розчину описуються рівняннями:

$$p_A = p_A^0 \cdot a_A; \quad p_B = p_B^0 \cdot a_B,$$

де  $a_A$  і  $a_B$  – активності компонентів у розчині.

Активності компонентів можна виразити через концентрації розчинів та коефіцієнти активності  $\gamma_A$  і  $\gamma_B$

$$a_A = \gamma_A N_A; \quad a_B = \gamma_B N_B,$$

$$\text{Звідси } p = p_A + p_B = p_A^0 \cdot a_A + p_B^0 \cdot a_B = p_A^0 \cdot \gamma_A \cdot N_A + p_B^0 \cdot \gamma_B \cdot N_B.$$

Враховуючи, що  $N_A + N_B = 1$ , одержимо:

$$p = p_A^0 \cdot \gamma_A + (p_B^0 \cdot \gamma_B - p_A^0 \cdot \gamma_A) \cdot N_A. \quad (4.4)$$

Залежність  $p = f(N_B)$  для неідеальної суміші летких рідин *не є лінійною*, оскільки коефіцієнти активності компонентів розчину залежать від складу розчину.

Для розчинів склад пари відрізняється від складу рідини. Пара порівняно з розчином буде збагаченою більш летючим компонентом. На цій властивості розчинів базуються технології розділення летючих сумішей на компоненти шляхом ректифікації.

Відповідно до закону Дальтона:

$$p_A = p N_A^n; \quad p_B = p \cdot N_B^n,$$

де  $N_A^n$  и  $N_B^n$  – мольні частки компонентів у газовій фазі.

$$N_A^n = p_A/p;$$

$$N_B^n = p_B/p;$$

$$N_A^n = p_A/p = p_A/(p_A + p_B);$$

$$N_B^n = p_B/p = p_B/(p_A + p_B)$$

$$\text{Далі } N_A^n = \frac{p_A^0 N_A}{p_A^0 N_A + p_B^0 N_B} \quad \text{і} \quad N_B^n = \frac{p_B^0 N_B}{p_A^0 N_A + p_B^0 N_B}.$$

Замінивши загальний тиск пари в знаменнику на вираз (4.3), отримаємо:

$$N_A^n = \frac{p_A^0 N_A}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) N_B}$$

$$N_B^n = \frac{p_B^0 N_B}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) N_B}$$

У цих рівняннях розділивши чисельник і знаменник на  $p_A^0$ , та позначимо  $p_B^0/p_A^0 = b$ . Остаточоно отримаємо:

$$N_A^n = \frac{N_A}{N_A + (b - 1)N_B};$$

$$N_B^n = \frac{b \cdot N_B}{N_A + (b - 1)N_B}.$$

Серед реально існуючих розчинів є системи, для яких склад пари може бути розрахований за наведеними рівняннями. За своїми властивостями наближаються до ідеальних розчини найближчих гомологів: бензол - толуол, гексан - гептан, метанол - етанол і ін.

На практиці доводиться частіше зустрічатися з неідеальними розчинами, які не підкоряються закону Рауля.

Для неідеальних розчинів склад пари істотно відрізняється від складу рідини. Відмінність обумовлено міжмолекулярними взаємодіями компонентів розчину.

$$N_A^n = \frac{p_A^0 \cdot \gamma_A \cdot N_A}{p_A^0 \cdot \gamma_A \cdot N_A + p_B^0 \cdot \gamma_B \cdot N_B}$$

$$N_B^n = \frac{p_B^0 \cdot \gamma_B \cdot N_B}{p_A^0 \cdot \gamma_A \cdot N_A + p_B^0 \cdot \gamma_B \cdot N_B}$$

У цих рівняннях в знаменнику замінимо загальний тиск пари на вираз (4.4), поділимо чисельник і знаменник на  $p_A^0 \cdot \gamma_A$ . Приймаючи  $p_B^0 / p_A^0 = b$ , отримаємо результат:

$$N_A^n = \frac{N_A}{N_A + (b \frac{\gamma_B}{\gamma_A} - 1) \cdot N_B};$$

$$N_B^n = \frac{b \frac{\gamma_B}{\gamma_A} N_B}{N_A + (b \frac{\gamma_B}{\gamma_A} - 1) \cdot N_B}.$$

*Для обчислення складу пари над неідеальним розчином необхідно знати коефіцієнти активності компонентів, які часто є невідомими. З цієї причини склад пари визначають дослідним шляхом.*

**2. Поняття фазової діаграми.** Нагадаємо правило фаз Гіббса. Якщо система, яка складається з  $K$  – компонентів перебуває в стані термодинамічної рівноваги під впливом двох інтенсивних параметрів – тиску і температури, а число співіснуючих фаз дорівнює  $\Phi$ , то число незалежних змінних  $B$ , які характеризують цю систему, буде

$$B = K - \Phi + 2.$$



Змінними, що характеризують систему, є мольні частки компонентів у фазах, тиск і температура. Параметр  $B$  називається числом термодинамічних ступенів вільності. Залежно від його значення системи поділяються на інваріантні ( $B = 0$ ), одноваріантні ( $B = 1$ ), двоваріантні й т.д.

Мінімальне число фаз  $\Phi_{\min} = 1$ , тому максимальне число ступенів свободи

$$B_{\max} = K + 1. \quad (3.2)$$

Рівність (3.2) дає розмірність простору, необхідного для створення повної фазової діаграми  $K$  – компонентної системи. Для однокомпонентної системи  $B_{\max} = 2$ . Фазовий стан такої системи можна представити у двовимірній площині  $p, T$ . Для двокомпонентної системи  $K = 2$ . Отже для опису фазового стану бінарної суміші необхідний тривимірний простір  $p, T, x$  ( $x$  – мольна частка одного з компонентів). Для потрійної системи потрібна наявність чотиривимірного простору  $p, T, x_2, x_3$  і т. д.

Оскільки мінімальне значення  $B_{\min} = 0$ , то з рівності (3.1) випливає, що максимальне число фаз, які можуть співіснувати в  $K$  – компонентній суміші, буде

$$\Phi_{\max} = K + 2. \quad (3.3)$$

Розглянемо випадки двофазної парорідинної рівноваги ( $\Phi = 2$ ) для систем з різним числом компонентів. В однокомпонентній системі (чиста речовина)  $B = 1$ . Це означає, що існує взаємоднозначна відповідність між температурою і тиском, якщо речовина знаходиться в стані парорідинної рівноваги. Такий тиск називається тиском насиченої пари речовини. Залежність між тиском насиченої пари і температурою зображується лінією на фазовій діаграмі в координатах «тиск – температура».

Для двокомпонентної системи  $B = 2$ . Значить, якщо задано тиск і температуру, то відомо й склади співіснуючих парової і рідкої фаз. Отже, для заданого значення температури можна зобразити фазову діаграму в координатах «тиск – склади рівноважних фаз». Або, якщо задано склад суміші, то на фазовій діаграмі в координатах «тиск – температура» чи «тиск – питомий об'єм» можна відобразити термобаричні умови, при яких заданий склад суміші дорівнює складу насичених парової або рідкої фаз.

Терміни «пара» і «газ» є синонімами. Слово «пара» найчастіше вживається для позначення газової фази, що знаходиться в рівновазі з рідкою фазою. При будь-якій температурі вище критичної та будь-яких

тисках  $p > p_K$  речовина перебуває в однофазному стані. При будь-яких тисках вище критичного, критична ізотерма є умовною межею, що розділяє рідкий та газовий стани речовини. Оскільки при цих термобаричних умовах не існує поверхонь розділу між фазами, то перехід з рідкої фази в газову (і навпаки) відбувається при неперервній зміні властивостей речовини. Це означає, що будь-яку речовину можна перевести з газоподібного стану в рідкий (і навпаки), минаючи двофазну область.

## 2 Діаграма «рідкий розчин – пара» в двокомпонентних системах з необмеженою взаємною розчинністю рідин. Для двокомпонентної

Для характеристики стану двокомпонентних систем частіше користуються плоскими діаграмами стану, побудованими в координатах «температура – склад» або «тиск – склад», що представляють собою перетин просторової діаграми при  $P = Const$  або  $T = Const$ .

Для вивчення рівноваги «пара - рідкий розчин» застосовують такі типи діаграм стану:

- 1) тиск пари - склад розчину ( $T = const$ );
- 2) склад пари - склад розчину ( $T = const$ );
- 3) тиск пари - склад розчину, склад пари ( $T = const$ );
- 4) температура кипіння - склад розчину, склад пари ( $P = const$ ).

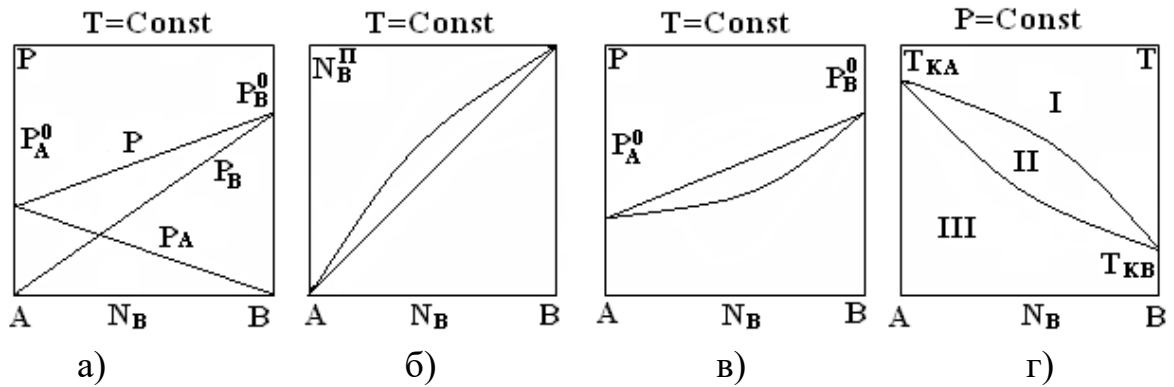
Діаграми стану для різних типів розчинів показано на рис. 1.

На практиці для вивчення рівноваги «пара - рідкий розчин» частіше використовуються діаграми «температура кипіння - склад розчину, склад пари». Їх називають діаграмами кипіння.

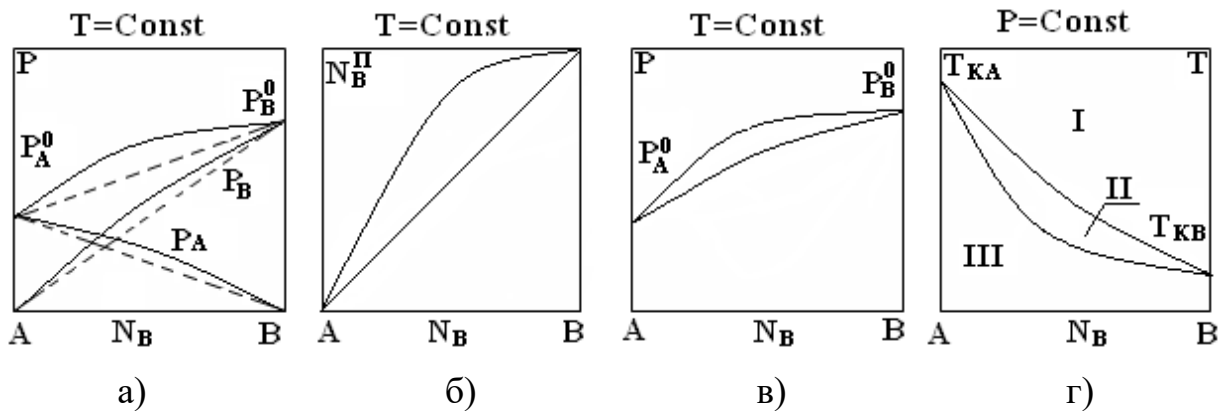
Діаграми кипіння позначені на рис. 1 буквою «г». На цих діаграмах фігуративні точки  $T_{KA}$  і  $T_{KB}$  відповідають температурам кипіння чистих компонентів  $A$  і  $B$  при даному зовнішньому тиску  $p$ . Та з двох рідин, яка має більш низьку температуру кипіння при заданому зовнішньому тиску, буде більш летючою, тобто чим нижче температура кипіння рідини, тим вище тиск пари над нею. Кожна з діаграм кипіння має дві криві, що розділяють діаграму на три області: I - область існування пари; II - гетерогенна область рівноваги пари і рідини; III - область існування рідини.

Фігуративні точки, що лежать на кривій залежності температури кипіння від складу рідини (нижня крива) характеризують склади киплячих рідин і температури, при яких починають кипіти рідини заданого складу. Фігуративні точки, що лежать на кривій залежності температури кипіння від складу пари (верхня крива) характеризують склади пари і температури, при яких зникають останні краплі рідини при кипінні вихідних сумішей.

### Ідеальний розчин



### Реальний розчин з незначними позитивними відхиленнями від ідеальності



### Реальний розчин зі значними позитивними відхиленнями від ідеальності

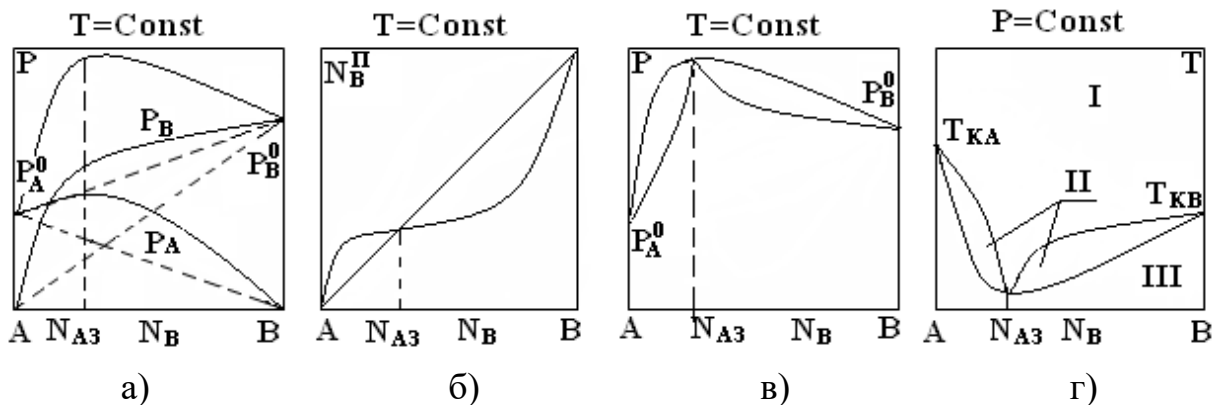


Рис. 1 – Різні типи діаграм рівноваги пар - рідкий розчин:  
 а) «тиск пари - склад розчину» ( $T = const$ ); б) «склад пари - склад розчину» ( $T = const$ ); в) «тиск пари - склад розчину, склад пари» ( $T = const$ );  
 г) «температура кипіння - склад розчину, склад пари» ( $P = const$ ).

Реальні суміші зі значними позитивними або негативними відхиленнями від ідеальності здатні утворювати азеотропні суміші (азеотропи), склади яких позначені як  $N_{Az}$ . Азеотропні суміші - це розчини, при випаровуванні яких утворюється пара того ж складу, що і вихідна рідка суміш ( $N_{Az}(P) = N_{Az}(II)$ ). Азеотропні суміші - умовно інваріантні системи ( $B = K - \Phi = 2 - 2 = 0$ ). У реальних розчинах азеотропна суміш має найнижчу або найвищу температуру кипіння. При зміні зовнішнього тиску змінюється не тільки температура кипіння, але і склад азеотропного розчину. Це вказує на те, що азеотропна суміш не є хімічною сполукою.

## 4.2. Експериментальна частина

**1. Техніка безпеки і правила поведінки в лабораторії при виконанні роботи.** Перед виконанням роботи необхідно вивчити методичні рекомендації, засвоїти мету роботи, розібратися з облаштуванням лабораторної установки, порядком проведення експериментів. Приступати до роботи можна тільки з дозволу викладача або лаборанта лабораторії.

У роботі використовуються органічні леткі рідини, їх розчини, скляний посуд, електронагрівальні прилади, які підключаються до мережі електричного струму. Необхідно дотримуватись заходів безпечної роботи з хімічними речовинами і електроприладами. Важливо акуратно поводитися зі скляним посудом. Пробірки можуть містити токсичні речовини. Тому поводитися з ними слід вкрай обережно. Категорично забороняється намагатися розкривати пробірки. Перед підключенням до електричної мережі необхідно переконатися в справності вилок включення, розеток, шнурів електроживлення (відсутність ділянок оголених проводів). У разі виявлення несправностей слід повідомити про них викладача або лаборанта. Після завершення роботи вимкніть від електричної мережі електронагрівальні прилади, зробіть прибирання робочого місця. В лабораторії не можна носити шорти, сандалі, босоніжки. Не можна працювати в лабораторії в ювелірних прикрасах, крилатому одязі і з довгим розпущеним волоссям. Контактні лінзи не можна носити в лабораторії, так як при потрапленні на них хімічні реактиви можуть серйозно пошкодити очі.

При виконанні даної лабораторної роботи необхідно дотримуватись загальних правил роботи в хімічній лабораторії.

Щоб уникнути перегріву рідини для забезпечення рівномірного кипіння в посудину поміщають дрібні шматочки неглазуваної порцеляни.

Спочатку в холодильник пускають воду, потім посудину з розчином починають повільно нагрівати. Після закінчення роботи спочатку

відключають колбонагрівачі, потім, коли колба охолоне, відключають воду. Необхідно дотримуватися обережності при роботі зі склом.

Для побудови діаграми «склад - температура кипіння» в двокомпонентних рідких системах необхідно приготувати з двох рідин, наприклад, води і оцтової кислоти, 8-10 сумішей різного складу. Склад сумішей вказується викладачем. Припустимо, необхідно приготувати наступні суміші: 1) 10% (об.)  $CH_3COOH$  + 90% (об.)  $H_2O$ ; 2) 20% (об.)  $CH_3COOH$  + 80% (об.)  $H_2O$ ; 3) 30% (об.)  $CH_3COOH$  + 70% (об.)  $H_2O$  і т.д. Кожна колба повинна містити по 20 мл суміші, крім першої та останньої (100% і 0%), куди наливають по 20 мл чистих речовин.

Об'єми рідин відміряють мірними піпетками.

Ці суміші готують в сухих конічних колбах на 100 мл з притертими пробками.

Потім вимірюють показники заломлення ( $n$ ) чистих рідин і розчинів відомого складу на рефрактометрі і будують графік залежності показника заломлення від складу розчинів (калібрувальний графік - рис.2).

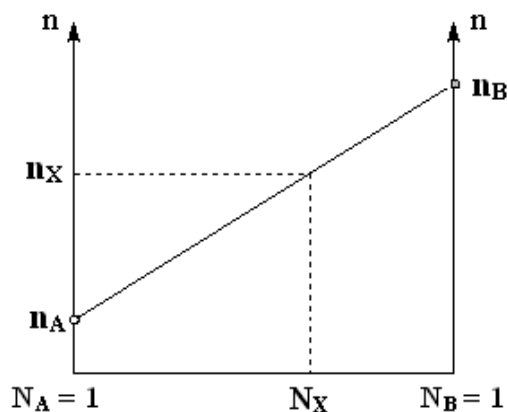


Рис. 2 – Калібрувальний графік - залежність показника заломлення розчину від його складу, вираженого в мольних ( $N_B$ ) або масових ( $\omega_B$ ) частках.

При побудові діаграм стану прийнято склад систем виражати в мольних частках (або мольних %). Тому об'ємні частки складу розчинів перерахувати в молярні частки.

$$N_B = \frac{v_B}{v_B + v_A} = \frac{m_B/M_B}{m_B/M_B + m_A/M_A} = \frac{\rho_B \cdot V_B/M_B + \rho_A \cdot V_A/M_A}{\rho_B \cdot V_B/M_B};$$

$$N_A = 1 - N_B,$$

де  $v_A, v_B$  – кількість компонентів розчину, *моль*;

$m_A, m_B$  – маси компонентів розчину;

$M_A, M_B$  – молярні маси компонентів розчину, *г/моль*;

$\rho_A, \rho_B$  – густини компонентів розчину, *г/мл*;

$V_A, V_B$  – об'єми компонентів розчину, *мл*.

Потім визначають температури кипіння сумішей. Точне визначення температур кипіння представляє значні труднощі, тому що рідина може перегріватися, а пара може охолоджуватися (особливо у верхніх частинах приладу).

Посудину для кип'ятіння з 20 *мл* суміші відомого складу закріплюють в штативі і поміщають в колбонагрівач. Щоб уникнути перегріву рідини для забезпечення рівномірного кипіння в посудину поміщають дрібні шматочки неглазурованої порцеляни. Після цього колбу закривають пробкою з термометром так, щоб кулька термометра була занурена в рідину. Потім її з'єднують зі зворотним холодильником, в холодильник пускають воду і посудину починають повільно нагрівати. Після того, як температура рідини, що нагрівається, встановиться, записують температуру кипіння. Схема установки представлена на рис.15.

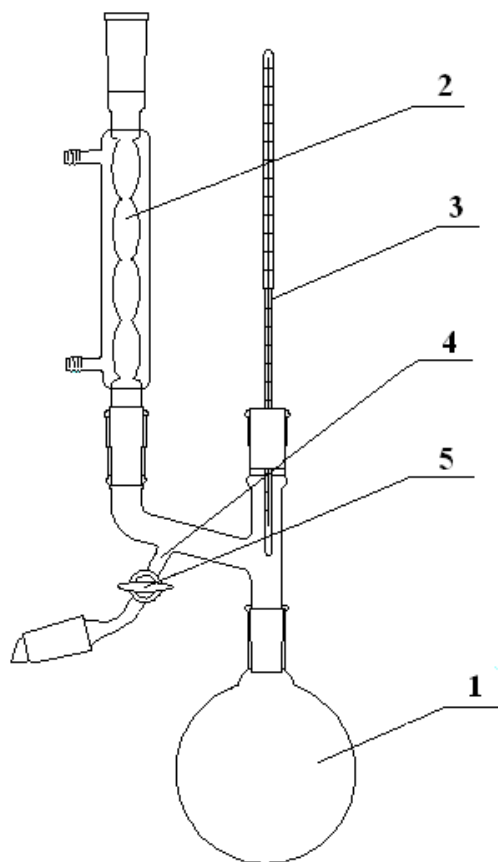


Рис. 3 - Схема установки: 1 - перегінна колба; 2 - зворотний холодильник, 3 - термометр; 4 - кишень для збору конденсату; 5 - кран для зливу конденсату.

У задалегідь приготовлену пробірку відбирають 5-10 крапель конденсату, пробірку негайно закривають пришліфованою пробкою. Щоб склад проби не змінився, пробірку слід занурити в танучий лід або холодну воду (ні в якому разі не тримати її в руках). Після цього продовжують кип'ятіння 2-3 хв і знову записують температуру кипіння, при цьому температура не повинна відрізнятись від температури до відбору проби більш ніж на 1°C. Потім нагрівання припиняють, посудину після охолодження виймають з приладу і вміст виливають в колбу.

Такий же дослід проводять з іншими сумішами і чистими компонентами (в останньому випадку термометр рекомендується поміщати в парову фазу). Перед кожним дослідом шматочки фарфору (або скляні трубки) замінюють новими.

Склад пари визначають, вимірюючи показник заломлення зібраного конденсату і користуючись калібрувальним графіком залежності показника заломлення від складу розчину. Вимірювання слід проводити при тій же температурі, при якій були зроблені виміри для побудови калібрувального графіка. Призми рефрактометра необхідно перед кожним визначенням обережно осушувати фільтрувальною папером.

Результати дослідів записують в таблицю 2.

Таблиця 2 – Експериментальні результати

№ п/п	Температура кипіння, °С			Показник заломлення		Склад рідини, %	Склад пари, %
	до відбору проби	після відбору проби	середня	рідини	Конденсату		

За результатами експерименту будують діаграму «Температура кипіння - склад рідини, склад пара» (діаграму кипіння).

Нижню криву (залежність температури кипіння суміші від складу розчину) будують за температурами кипіння до відбору проби і за складом рідких сумішей.

Верхню криву (залежність температури кипіння від складу пари) будують за середніми температурами кипіння і складу пари. Цей склад не може бути вимірний безпосередньо. Його знаходять за калібрувальним графіком, використовуючи замість коефіцієнта заломлення рідкої суміші коефіцієнт заломлення конденсованої пари, і визначають відповідний процентний склад конденсату.

За результатами роботи роблять висновки. У висновках порівнюють отриману діаграму кипіння з діаграмою кипіння ідеального розчину, визначають характер відхилення властивостей суміші (позитивний або негативний) від закону Рауля.

## **2 Вимоги до змісту звіту**

Звіт повинен містити:

1. мету роботи;
2. калібрувальний графік «Залежність показника заломлення сумішей від їх складу»;
3. результати визначення показників заломлення приготованих розчинів;
4. схему установки;
5. результати визначення температур початку та кінця кипіння приготованих розчинів (таблиця);
6. результати визначення показників заломлення зібраних конденсатів;
7. розрахунок мольних часток компонентів суміші;
8. діаграму «Температура кипіння - склад рідини, склад пара»;
9. діаграму «Склад пара - склад рідини»;
10. висновки

## **КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ**

1. Що називається фазою, компонентом і ступенем свободи?
2. Як визначається число компонентів системи?
3. Правило фаз Гіббса. Застосування правила фаз Гіббса до одно- і двокомпонентних систем.
4. Скільки фаз, ступенів свободи має система, якщо вона зображена площиною, лініями, потрійними точками на діаграмі стану однокомпонентної системи, наприклад води? За яких умов система має мінімум ступенів свободи і чому це число дорівнює?
5. Який розчин називають ідеальним, які його основні ознаки і за яких умов він утворюється?
6. Закон Рауля. До яких розчинів застосуємо закон Рауля?
7. Чим обумовлюються позитивні і негативні відхилення розчинів від закону Рауля (від ідеальності)?



## 5. ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

### *Дослідження властивостей газових фаз вуглеводневих сумішей*

**Мета роботи** – ознайомлення із застосуванням математичного моделювання у видобутку нафти на прикладі дослідження залежностей густини газової фази багатокomпонентної вуглеводневої системи від тиску при заданих температурах з використанням рівняння стану Редліха – Квонга.

#### **Порядок виконання.**

1. Обчислити значення коефіцієнтів  $a$  і  $b$  для кожного компонента газової суміші.
2. Знайти коефіцієнти  $a_2$  і  $b_2$  для суміші газів.
3. Обчислити критичну температуру для суміші.
4. Побудувати графіки  $(p, V)$  для критичної температури.
5. Побудувати графіки  $(\rho, p)$  для критичної температури.

**Примітка.** Графіки будувати при значеннях об'єму одного моля газу менше 3,5 літра.

Експериментальні дослідження проб пластових газів, газоконденсатних і нафтових систем проводять з метою одержання інформації, необхідної для підрахунку запасів цих флюїдів у покладах, проектування процесів розробки та експлуатації родовищ.

В останні роки широкий розвиток і застосування при проектуванні й аналізі розробки родовищ природних вуглеводнів одержали дво- і тривимірні композиційні моделі, що описують зміну тиску, складів і властивостей пластових флюїдів при розробці родовищ з урахуванням реального розташування сітки видобувних і нагнітальних пор у неоднорідних за колекторськими властивостями покладах. У композиційних моделях фазовий стан пластових сумішей розраховується не на базі кореляцій, отриманих за даними експериментальних досліджень, а з застосуванням рівнянь стану. Очевидно, що чим точніше рівняння стану моделює властивості пластових флюїдів, тим більш надійними виявляються результати проектування і розробки родовищ. Використання рівнянь стану знаходить усе більш широке застосування в сучасних гідротермодинамічних моделях, що описують неізотермічні процеси припливу пластових сумішей у призабійній зоні і їхній рух до земної поверхні, обробку сировини, що добувається і транспортування продукції в трубопроводах.

Наявність надійних рівнянь стану не означає, що знижується необхідність у проведенні експериментальних досліджень фазового стану газоконденсатних і нафтових систем. Навпаки, якраз комплексне використання даних експериментальних досліджень і математичного моделювання дозволяє одержувати й аналізувати надійну інформацію про

властивості систем природних вуглеводнів у широкому діапазоні їхнього компонентного складу і термобаричних умов.

Експериментальні дослідження фазового стану і  $pVT$  - співвідношень газоконденсатних і нафтових систем проводять на спеціальних установках високого тиску. У таких установках досліджувана суміш знаходиться в камері, наявність поршнів дозволяє змінювати об'єм системи і тиск у ній.

В інженерній практиці математичне моделювання фазового стану системи природних вуглеводнів включає такі основні задачі:

1. Визначення складів і кількісного співвідношення рівноважних газової і рідкої фаз при заданих тиску, температурі і загальному складі системи.

2. Розрахунок тиску початку конденсації (точки роси) в ретроградній області газової фази заданого складу при заданій температурі.

3. Обчислення тиску насичення (початку кипіння) рідкої фази заданого складу (наприклад, пластової нафти) при заданій температурі.

Ці задачі розв'язуються на основі класичних положень термодинаміки фазових рівноваг багатокомпонентних систем. Постановка задач базується на фундаментальному принципі – однаковості хімічних потенціалів кожного компонента суміші у співіснуючих фазах.

Для «сухих» природних газів, що не містять компонентів групи  $C_{5+}$ , експериментальне визначення величини  $z$  при тиску  $p$  і температурі  $T$  полягає у вимірі об'єму стиснутого газу  $V_z$  в камері при зазначених термобаричних параметрах, а також вимірі об'єму газу при стандартних умовах  $V_0$  ( $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$  і  $T_0 = 293,15 \text{ К}$ ). Уважається, що при стандартних умовах газ є ідеальним. Для ідеальних газів  $z = 1$ .

де  $n$  - загальне число компонентів у суміші;  $y_i$  - молярна частка  $i$ -го компоненту в суміші;  $a_i, b_i$  - коефіцієнти для чистого  $i$ -го компоненту. Рівняння Редліха – Квонга є вдалою емпіричною модифікацією рівняння ван дер Ваальса і воно широко використовується для розрахунку властивостей газових фаз чистих речовин і сумішей парафінових вуглеводнів. Але при використанні рівняння для сумішей речовин, молекули яких мають різну будову та при розрахунку властивостей рідкої фази, погрішність розрахунків різко зростає. У цих випадках кращі результати дають рівняння Пенга – Робінсона (при розрахунках густини рідкої фази, а значить і її об'єму) та узагальнене кубічне рівняння стану, яке застосовується для моделювання фазових рівноваг і теплофізичних властивостей природних нафтоконденсатних сумішей при тисках до  $100 \text{ МПа}$  і температурах до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Це рівняння добре описує  $pVT$  – властивості при тисках до  $20 \text{ МПа}$  в діапазоні температур, що відповідають процесам промислової обробки газонафтової сировини.

Для "сухих" природних газів, що не містять компонентів групи  $C_{5+}$ , експериментальне визначення величини  $z$  при тиску  $p$  і температурі  $T$  полягає

у вимірі об'єму  $V_T$  стиснутого газу в камері при зазначених термобаричних параметрах, а також вимірі об'єму газу при стандартних умовах  $V_0$  ( $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$  і  $T_0 = 293,1 \text{ К}$ ). Вважається, що при стандартних умовах газ є ідеальним. Для ідеальних газів  $z = 1$ .

Для характеристики окремих компонентів, нафт і їх фракцій використовують поняття характеристичного фактору. Це відношення кубічного кореня від середньої температури кипіння до густини газу при  $15,6^\circ \text{ C}$ .

### **Приклад розрахунків термодинамічних властивостей багатокомпонентної суміші з використанням рівняння Редліха-Квонга.**

Один із найбільш простих і достатньо точних способів розрахунку густин газових сумішей через їх молярний об'єм базується на застосуванні рівняння Редліха – Квонга

$$\left( p + \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)} \right) (V-b) = RT. \quad (4.1)$$

Це рівняння розв'яжемо відносно  $p$ :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)}, \quad (2)$$

де  $p$  – тиск;

$V$  – молярний об'єм;

$R$  – універсальна газова стала.

Коефіцієнти  $a, b$  у цьому рівнянні одержані з умов у критичній точці й обчислюються для кожного з компонентів за такими виразами:

$$a = 0,42747 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c}; \quad (4.3)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c}. \quad (4.4)$$

Для розрахунку властивостей багатокомпонентних систем Редліх і Квонг запропонували обчислювати ці коефіцієнти за правилом адитивності

$$a_\Sigma = \left( \sum_{i=1}^n y_i a_i^{0,5} \right)^2; \quad (4.5)$$

$$b_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n y_i b_i, \quad (4.6)$$

Густина багатоконпонентної фази визначається так:

$$\rho_{\Sigma} = \frac{M_{\Sigma}}{V}, \quad (4.7)$$

де  $\rho_{\Sigma}$  – густина багатоконпонентної фази;

$M_{\Sigma}$  – молярна маса суміші;

$V$  – об'єм одного моля суміші.

Молекулярна маса фази багатоконпонентної суміші визначається за таким рівнянням:

$$M_{\Sigma}^g = \sum_{i=1}^n M_i y_i; \quad (4.8)$$

$$M_{\Sigma}^p = \sum_{i=1}^n M_i x_i, \quad (4.9)$$

де  $y_i$  – молярна частка  $i$ -го компонента газу;  $x_i$  – рідини.

При оцінюванні запасів і проектуванні розробки й експлуатації родовищ природних газів використовують поняття коефіцієнта стиснення

$$z = \frac{pV}{RT}, \text{ або } z = \frac{pM_{\Sigma}}{\rho RT}. \quad (4.10)$$

1. Розраховуємо коефіцієнти  $a$  і  $b$  для всіх заданих речовин за формулами (3) і (4):

$$\boxed{a_i = 0,42747 \frac{R^2 T_{Ci}^{2,5}}{P_{Ci}}} ; \quad \boxed{b_i = 0,08664 \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}}}.$$

$$a = 0,42747 \cdot R^2 \frac{T_C^{2,5}}{P_C} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{T_C^{2,5}}{P_C}; \quad b = 0,08664 \cdot R \frac{T_C}{P_C} = 0,42747 \cdot 8,314 \frac{T_C}{P_C}.$$

Критичні температуру  $T_C$  і тиск  $p_C$  беремо з таблиці „Властивості компонентів нафтогазових сумішей”.

2. Обчислимо значення коефіцієнтів рівняння для кожного компонента суміші

$$a_{CO_2} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{(31,05 + 273,15)^{2,5}}{7,29 \cdot 10^6} = 6,5423;$$

$$a_{N_2} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{(-146,95 + 273,15)^{2,5}}{3,35 \cdot 10^6} = 1,5784;$$

$$a_{C_1} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{(-82,57 + 273,15)^{2,5}}{4,606 \cdot 10^6} = 3,2170;$$

$$a_{C_2} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{(32,27 + 273,15)^{2,5}}{4,88 \cdot 10^6} = 9,8715;$$

$$a_{C_3} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{(96,70 + 273,15)^{2,5}}{4,250 \cdot 10^6} = 18,2907;$$

$$a_{C_4} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{(152,00 + 273,15)^{2,5}}{3,798 \cdot 10^6} = 28,9952;$$

$$a_{C_5} = 0,42747 \cdot 8,314^2 \frac{(196,50 + 273,15)^{2,5}}{3,37 \cdot 10^6} = 41,9113.$$

$$b_{CO_2} = 0,08664 \cdot 8,314 \frac{31,05 + 273,15}{7,29 \cdot 10^6} = 0,00003006;$$

$$b_{N_2} = 0,08664 \cdot 8,314 \frac{-146,95 + 273,15}{3,35 \cdot 10^6} = 0,00002714;$$

$$b_{C_1} = 0,08664 \cdot 8,314 \frac{-82,57 + 273,15}{4,606 \cdot 10^6} = 0,00002981;$$

$$b_{C_2} = 0,08664 \cdot 8,314 \frac{32,27 + 273,15}{4,88 \cdot 10^6} = 0,00004508;$$

$$b_{C_3} = 0,08664 \cdot 8,314 \frac{96,70 + 273,15}{4,250 \cdot 10^6} = 0,00006269;$$

$$b_{C_4} = 0,08664 \cdot 8,314 \frac{152,00 + 273,15}{3,798 \cdot 10^6} = 0,00008063;$$

$$b_{C_5} = 0,08664 \cdot 8,314 \frac{196,50 + 273,15}{3,37 \cdot 10^6} = 0,0001004.$$

Знайдемо значення коефіцієнтів рівняння Редліха-Квонга для багатоконпонентної суміші.

$$a_{\Sigma} = \left( \sum_{s=1}^n y_s a_s^{0,5} \right)^2 \quad \text{і} \quad b_{\Sigma} = \sum_{s=1}^n y_s b_s.$$

$$\begin{aligned} a_{\Sigma} &= \left[ \frac{0,9}{100} \sqrt{a_{CO_2}} + \frac{2,8}{100} \sqrt{a_{N_2}} + \frac{73,3}{100} \sqrt{a_{C_1}} + \frac{12,8}{100} \sqrt{a_{C_2}} + \frac{6}{100} \sqrt{a_{C_3}} + \frac{3}{100} \sqrt{a_{C_4}} + \frac{1,2}{100} \sqrt{a_{C_5}} \right]^2 = \\ &= \left[ \frac{0,9}{100} \sqrt{6,5423} + \frac{2,8}{100} \sqrt{1,5784} + \frac{73,3}{100} \sqrt{3,2170} + \frac{12,8}{100} \sqrt{9,8715} + \frac{6}{100} \sqrt{18,2907} + \right. \\ &+ \left. \frac{3}{100} \sqrt{28,9952} + \frac{1,2}{100} \sqrt{41,9113} \right]^2 = [0,02302 + 0,03518 + 1,3147 + 0,4022 + 0,2566 + \\ &+ 0,1615 + 0,07769]^2 = 2,2709^2 = 5,1569; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{\Sigma} &= \frac{0,9}{100} b_{CO_2} + \frac{2,8}{100} b_{N_2} + \frac{73,3}{100} b_{C_1} + \frac{12,8}{100} b_{C_2} + \frac{6}{100} b_{C_3} + \frac{3}{100} b_{C_4} + \frac{1,2}{100} b_{C_5} = \\ &= \frac{0,9}{100} 0,00003006 + \frac{2,8}{100} 0,00002714 + \frac{73,3}{100} 0,00002981 + \frac{12,8}{100} 0,00004508 + \\ &+ \frac{6}{100} 0,00006269 + \frac{3}{100} 0,00008063 + \frac{1,2}{100} 0,0001004 = \\ &= 0,0000002705 + 0,0000007599 + 0,00002185 + 0,00000577 + 0,000003761 + \\ &+ 0,000002419 + 0,000001205 = 0,00003604. \end{aligned}$$

### 1. Обчислимо середню молярну масу для суміші газів

$$M_{\Sigma}^{\Gamma} = \sum_{i=1}^n M_i y_i$$

$$\begin{aligned} M_{\Sigma} &= M_{CO_2} \frac{0,9}{100} + M_{N_2} \frac{2,8}{100} + M_{C_1} \frac{73,3}{100} + M_{C_2} \frac{12,8}{100} + M_{C_3} \frac{6,0}{100} + M_{C_4} \frac{3,0}{100} + M_{C_5} \frac{1,2}{100} = \\ &= \frac{44,010}{1000} \cdot \frac{0,9}{100} + \frac{28,016}{1000} \cdot \frac{2,8}{100} + \frac{16,043}{1000} \cdot \frac{73,3}{100} + \frac{30,070}{1000} \cdot \frac{12,8}{100} + \frac{44,097}{1000} \cdot \frac{6,0}{100} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{58,124}{1000} \cdot \frac{3,0}{100} + \frac{72,151}{1000} \cdot \frac{1,2}{100} = 0,0003961 + 0,0007844 + 0,01176 +$$

$$+ 0,003849 + 0,002646 + 0,001744 + 0,0008658 = 0,02204 \frac{\hat{e}\tilde{a}}{\hat{v}\tilde{v}\tilde{u}}$$

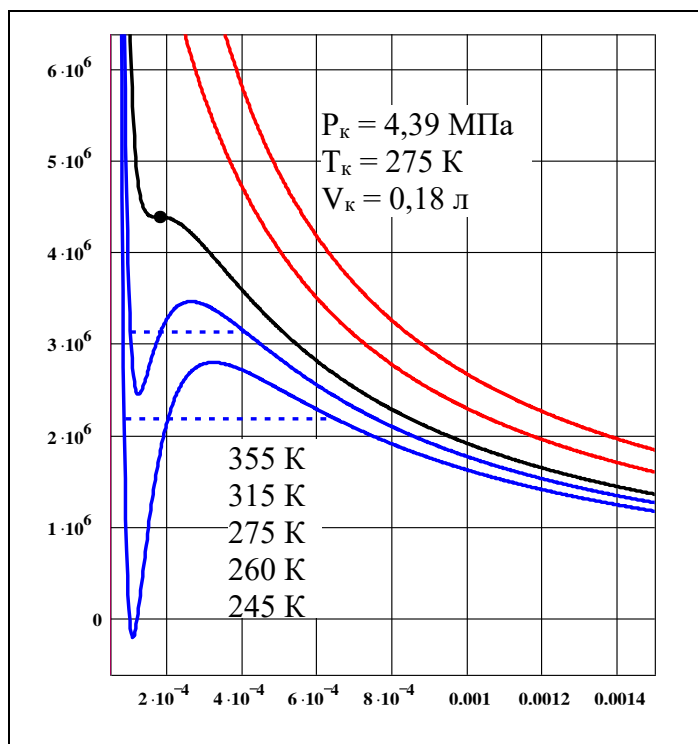
При дослідженні за допомогою рівнянь стану паро-рідинної рівноваги в багатокомпонентних системах часто можна істотно полегшити роботу попередньо розрахувавши псевдокритичні параметри цієї системи, користуючись відомими значеннями критичних сталих індивідуальних компонентів суміші. Це псевдо критичні температура  $T_{PK}$ , тиск  $p_{PK}$ , та ацентричний фактор  $\omega_{PK}$ . Розраховуються псевдокритичні параметри суміші за формулами:

$$T_{i\hat{E}} = \sum_{i=1}^n x_i T_C ;$$

$$\delta_{i\hat{E}} = \sum_{i=1}^n x_i \delta_C ;$$

$$\omega_{i\hat{E}} = \sum_{i=1}^n x_i \omega_C .$$

Після цього для суміші можна використати одне із узагальнених рівнянь стану, так же як і для окремої чистої речовини.



**3. Звіт про виконану роботу.** У звіті про виконану роботу потрібно вказати: мету роботи, коротку теоретичну частину, результати експериментів і їх обробку відповідно до методичних рекомендацій.

Мета роботи повинна відображати експериментальний метод (методику) проведення дослідів та величини, які слід визначити. У теоретичній частині необхідно привести основні поняття і визначення. Експериментальні дані оформити відповідно до методичних рекомендацій. Спочатку проводяться чорнову обробку даних експериментів. Після перевірки правильності результатів викладачем вони заносяться до звіту. Всі отримані величини слід приводити зі зазначеннями розмірностей.

Експериментальні результати мають відображати для вказаних умов наступне:

- точні координати точок на лініях кипіння і конденсації (прив'язані до температур кипіння бінарних сумішей заданого складу при заданому сталому тиску);

- відповідь на питання чи можуть зазначені речовини утворювати азеотропну суміш;

- зроблений висновок про наявність або відсутність у даної бінарної системи азеотропу має бути підтвердженим відповідною фазовою діаграмою. На діаграмі обов'язково вказуються координати азеотропної точки. За даними, отриманим в роботі, необхідно зробити висновки. У них слід відобразити, який метод використовувався в роботі, що дають одержані експериментальні експериментально результати. Звіт виконується на аркушах А4 (текст і графіки). Якщо графіки зроблено вручну, то обов'язково потрібно використовувати папір з міліметровою сіткою. На графіках мають бути відображеними експериментальні точки. У звіті не повинно бути виправлень, закреслення тексту і обчислень. Недбало оформлений звіт не приймається.

***Варіанти завдань для комп'ютерного моделювання і дослідження термодинамічних властивостей багатокомпонентних вуглеводневих систем.***

Варіант	Молярні частки компонентів, %						
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
1	0,10	1,29	69,07	6,93	10,98	7,55	4,08
2	0,33	0,99	35,88	2,82	31,98	18	10
3	0,1	11,5	39,0	20,0	18,5	6,2	4,8
4	2,5	0,4	34	25,0	20,6	19,8	0,2
5	0,1	7,1	42,0	21,0	18,4	6,8	4,7
6	1,5	6,8	30,1	20,2	23,6	14,5	4,8
7	0,1	1,0	98,2	0,35	0,15	0,12	0,08
8	0,1	0,2	98,0	0,31	0,44	0,05	1,0
9	0,1	2,5	92,8	3,2	0,9	0,47	0,13



10	0,1	4,3	74,9	8,7	3,9	6,8	1,4
11	0,2	0,23	94,4	3,27	0,8	0,64	0,66
12	0,6	4,8	85,2	5,0	1,7	0,8	2,5
13	0,35	0,3	80,24	2,98	1,13	14	1
8	0,2	0,1	98,0	0,31	0,44	0,05	1,0
15	0,5	2,1	92,8	3,2	0,9	0,47	0,13
16	0,6	3,8	74,9	8,7	3,9	1,8	0,4
17	0,35	0,3	65,24	2,98	20,63	10	0,5
18	0,2	0,23	94,4	3,27	0,8	0,64	0,66
19	0,1	11,5	39,0	20,0	18,5	6,2	4,8
20	0,6	5,0	85,2	4,8	1,7	0,8	2,5
21	0,1	7,1	42,0	18,4	21,0	6,8	4,7
22	1,4	2,3	64,3	6,4	18	6	1,6
23	1,8	4,4	58,8	8,6	21	4	1,4
24	2,2	3,7	46,1	2,5	34	11	0,5
25	0,9	2,8	73,3	12,8	6	3	1,2

#### 4 Контрольні питання.

1. Дати визначення понять: гетерогенна система, компонент, фаза, ступінь свободи. У чому відмінність понять «двокомпонентна система» і «двофазна система»?

2. Записати правило фаз Гіббса, пояснити фізичний смисл назв параметрів і привести приклад використання цього правила для перевірки правильності побудови діаграми стану.

3. У чому полягає суть методу проведення термічного аналізу?

4. Пояснити поняття «діаграма стану» і принцип її побудови.

5. Як змінюється область гетерогенності двокомпонентної системи з ростом тиску?

6. У чому полягають відмінності моно- та полі-компонентних систем? Поясніть причини виникнення відмінностей.

7. Яким є порядок побудови діаграми стану двокомпонентної системи?

8. Яке значення поверхонь, ліній і точок на діаграмі стану двокомпонентної системи?

9. Що таке азеотроп, азеотропні концентрація та температура?

10. Які особливості спостерігаються на лініях кипіння і конденсації у випадку утворення азеотропної суміші?

## Література

1. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
2. А.А. Герасимов, И.С. Александров, Б.А. Григорьев, Д.В. Люгай. Анализ точности расчета термодинамических свойств природных углеводородов и сопутствующих газов по обобщенным кубическим уравнениям состояния. Математическое моделирование пластовых систем, уравнения состояния и фазовые равновесия пластовых флюидов и их компонентов. Научно-технический сборник · Вести газовой науки № 4 (24) / 2015
3. R. Privat and J.-N. Jaubert. PPR78, a thermodynamic model for the prediction of petroleum fluid phase behavior. Article published by EDP Sciences and available at <http://www.jeep-proceedings.org> or <http://dx.doi.org/10.1051/jeep/201100011> (2011).
4. J.C. de Hemptinne and E. Béhar. Thermodynamic Modelling of Petroleum Fluids. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 61 (2006), No. 3, pp. 303-317 Copyright ©2006, Institut français du pétrole.
5. Abdollahi-Demneh F. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state. P. I. Saturated thermodynamic properties of 102 pure substances / F. Abdollahi-Demneh, M.A. Moosavian, M.M. Montazer-Rahmati et al. // Fluid phase equilibria. – 2010. – V. 288. – P. 67–82.
6. Xia Wu, Changjun Li, Yufa He and Wenlong Jia. Dynamic Modeling of the Two-Phase Leakage Process of Natural Gas Liquid Storage Tanks. Energies 2017, 10,1399; doi:10.3390/en10091399
7. Stankus S.V., Khairulin R.A. Properties of perfluorobenzene near the critical point // Int. J. Thermophysics. 2006. Vol. 27, № 4. P. 1110–1122. Stankus S.V., Khairulin R.A. Properties of perfluorobenzene near the critical point // Int. J. Thermophysics. 2006. Vol. 27, № 4. P. 1110–1122.
8. Lemmon E.W. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties – REFPROP, Version 9.1: standard reference data program / E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden; National Institute of Standards and Technology. – Gaithersburg, 2013.
9. Александров И.С. Термодинамические свойства технически важных углеводородов. Нормальный нонан / И.С. Александров, А.А. Герасимов // Известия КГТУ. – 2013. – № 29. – С. 231–240.
10. Александров И.С. Применение фундаментальных уравнений состояния для расчета термодинамических свойств нормального ундекана / И.С. Александров, А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев // Теплоэнергетика. – 2011. – № 8. – С. 67–74.
11. Григорьев Б.А. Фундаментальные уравнения состояния н-додекана и н-тридекана / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2012. – № 2 (267). – С. 101–119.
12. Александров И.С. Фундаментальное уравнение состояния этилбензола в диапазоне температур от тройной точки до начала термической диссоциации при давлениях до 100 МПа / И.С. Александров // Известия КГТУ. – 2011. – № 21. – С. 127–136.
13. Александров И.С. Фундаментальные уравнения состояния о-м-п-ксилолов / И.С. Александров, А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2012. – № 1. – С. 48–62.
14. Redlich O. On the thermodynamics of solutions: V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions / O. Redlich, J.N.S. Kwong // Chem. review. – 1949. – V. 44, № 1. – P. 233–244.

## ДОДАТКИ

Таблиця 1. Переведення одиниць вимірювання тиску.

Для того, щоб перевести тиск в одиницях:	В одиниці:					
	Па (Н/м <sup>2</sup> )	МПа	bar	atmosphere	мм рт. ст.	м в.ст.
	Слід помножити на:					
Па (Н/м <sup>2</sup> )	1	1×10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	9.87×10 <sup>-6</sup>	0.0075	10 <sup>-4</sup>
МПа	1×10 <sup>6</sup>	1	10	9.87	7.5×10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>
бар	10 <sup>5</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	0.987	750	10.197
атм	1.01×10 <sup>5</sup>	1.01×10 <sup>-1</sup>	1.013	1	759.9	10.332
мм рт. ст.	133.3	133.3×10 <sup>-6</sup>	1.33×10 <sup>-3</sup>	1.32×10 <sup>-3</sup>	1	0.013
мм в.ст.	10	10 <sup>-5</sup>	0.000097	9.87×10 <sup>-5</sup>	0.075	0.001
м в.ст.	10 <sup>4</sup>	10 <sup>-2</sup>	0.097	9.87×10 <sup>-2</sup>	75	1
кгс/см <sup>2</sup>	9.8×10 <sup>4</sup>	9.8×10 <sup>-2</sup>	0.98	0.97	735	10
фунтів на кв. фут / pound square feet (psf)	47.8	4.78×10 <sup>-5</sup>	4.78×10 <sup>-4</sup>	4.72×10 <sup>-4</sup>	0.36	4.78 10 <sup>-3</sup>
фунтів на кв. дюйм / pound square inches (psi)	6894.76	6.89476×10 <sup>-3</sup>	0.069	0.068	51.7	0.690
Дюймів рт.ст. / inches Hg	3377	3.377×10 <sup>-3</sup>	0.0338	0.033	25.33	0.337
Дюймів в.ст. / inches H <sub>2</sub> O	248.8	2.488×10 <sup>-2</sup>	2.49×10 <sup>-3</sup>	2.46×10 <sup>-3</sup>	1.87	0.0249

Дюйми <i>inches</i>	Фути <i>feet</i>	Ярди <i>yards</i>	Метри <i>meter</i>
1	0.08333	0.02778	0.0254

Таблиця 2. Переведення одиниць вимірювання тиску.

Для того, щоб перевести тиск в одиницях:	В одиниці:			
	фунтів на кв. фут / round square feet ( <i>psf</i> )	фунтів на кв. дюйм / round square inches ( <i>psi</i> )	Дюймів рт.ст. / inches Hg	Дюймів в.ст. / inches H <sub>2</sub> O
	Слід помножити на:			
<i>Па (Н/м<sup>2</sup>)</i>	0.021	$1.450326 \times 10^{-4}$	$2.96 \times 10^{-4}$	$4.02 \times 10^{-3}$
<i>МПа</i>	$2.1 \times 10^4$	$1.450326 \times 10^2$	$2.96 \times 10^2$	$4.02 \times 10^3$
<i>бар</i>	2090	14.50	29.61	402
<i>атм</i>	2117.5	14.69	29.92	407
<i>мм рт. ст.</i>	2.79	0.019	0.039	0.54
<i>мм в.ст.</i>	0.209	$1.45 \times 10^{-3}$	$2.96 \times 10^{-3}$	0.04
<i>м в.ст.</i>	209	1.45	2.96	40.2
<i>кгс/см<sup>2</sup></i>	2049	14.21	29.03	394
фунтів на кв. фут / round square feet ( <i>psf</i> )	1	0.0069	0.014	0.19
фунтів на кв. дюйм / round square inches ( <i>psi</i> )	144	1	2.04	27.7
Дюймів рт.ст. / inches Hg	70.6	0.49	1	13.57
Дюймів в.ст. / inches H <sub>2</sub> O	5.2	0.036	0.074	1

Таблиця 3. Переведення в/з градусів температури Кельвіна

	Із градусів Кельвіна ( <i>Kelvin</i> )	В градуси Кельвіна ( <i>Kelvin</i> )
Цельсій ( <i>Celsius</i> )	$[^{\circ}C] = [^{\circ}K] - 273.15$	$[K] = [^{\circ}C] + 273.15$
Фаренгейт ( <i>Fahrenheit</i> )	$[^{\circ}F] = [^{\circ}K] \times 9/5 - 459.67$	$[K] = ([^{\circ}F] + 459.67) \times 5/9$
Ранкін ( <i>Rankine</i> )	$[^{\circ}R] = [^{\circ}K] \times 9/5$	$[K] = [^{\circ}R] \times 5/9$
Делісле ( <i>Delisle</i> )	$[^{\circ}De] = (373.15 - [^{\circ}K]) \times 3/2$	$[K] = 373.15 - [^{\circ}De] \times 2/3$
Ньютон ( <i>Newton</i> )	$[^{\circ}N] = ([^{\circ}K] - 273.15) \times 33/100$	$[K] = [^{\circ}N] \times 100/33 + 273.15$
Реамюр ( <i>Reaumur</i> )	$[^{\circ}Re] = ([^{\circ}K] - 273.15) \times 4/5$	$[K] = [^{\circ}Re] \times 5/4 + 273.15$
Ромер ( <i>Romer</i> )	$[^{\circ}Ro] = ([^{\circ}K] - 273.15) \times 21/40 + 7.5$	$[K] = ([^{\circ}Ro] - 7.5) \times 40/21 + 273.15$

Таблиця 4. Позначення одиниць вимірювання величини сили.  
Фунт-сила, кілограм-сила, Ньютон, дина, паундаль.

	Фунт-сили ( <i>lbf</i> )	кілограм сили ( <i>kgf</i> )	(СИ) Ньютон ( <i>N</i> )	дина ( <i>dyn</i> )	паундаль ( <i>pdl</i> )
1 фунт сили ( <i>lbf</i> )	1 ( <i>lbf</i> )	0,4536	4,448	444822	32,174
1 кілограм сили ( <i>kgf</i> ):	2,205	1 ( <i>κΓ</i> )	9,807	980665	70,932
1 Ньютон ( <i>N</i> ):	0,2248	0,1020	1 ( <i>κζ × м/с²</i> )	10 <sup>5</sup>	7,2330
1 дина ( <i>dyn</i> ):	2,248 × 10 <sup>-6</sup>	1,020 × 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	1 ( <i>ε × см/с²</i> )	7,233 × 10 <sup>-5</sup>
1 паундаль ( <i>pdl</i> )	0,03108	0,014098	0,138255	13825	1 ( <i>lbf × ft/s²</i> )

- 
- **Фунт-сила** позначення : *lbf*
- **Грам-сила** позначення : *гс, Г, gf, G gram-force* (великі букви *Г, G*, на відміну від грама маси *г, g*)
- **Кілограм-сила** позначення: *кгс, κΓ, kgf, kG, kilogram-force* (велика буква "*κΓ, kG*", на відміну від кілограма - маси *кг, kg*)
- **Тона-сила** позначення: *тс, T, tf, T, ton-force* (велика буква *T*, на відміну від тони - маси *т, t*)
- **Ньютон** позначення: *Н, N, newton - одиниця СИ*
- **Дина** позначення: *дин, dyn*
- **Паундаль** позначення: *poundal, pdl*

<https://www.dpva.ru/Guide/GuideUnitsAlphabets/GuideUnitsAlphabets/PressureVacuumFile/PressureConversionTable/>

15. Soave G.S. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state / G.S. Soave // Chem. eng. science. – 1972. – V. 27. – P. 1197–1203.

16. Peng D.-Y. A new two-constant equation of state / D.-Y. Peng, D.B. Robinson // Ind. eng. chem. fundamen. – 1976. – V. 15. – P. 59–64.

Stankus S.V., Khairulin R.A. Properties of perfluorobenzene near the critical point // Int. J. Thermophys. 2006. Vol. 27, № 4. P. 1110–1122. Stankus S.V., Khairulin R.A. Properties of perfluorobenzene near the critical point // Int. J. Thermophys. 2006. Vol. 27, № 4. P. 1110–1122.

A.S. Basin, A.V. Baginsky, Ya.L. Kolotov, and S.V. Stankus, Gamma-Ray Attenuation Technique in Metallurgical Research (Inst. Thermophys., Sib. Branch, USSR Acad. Sci. Novosibirsk, 1981), pp. 11 – 22.

Xia Wu, Changjun Li, Yufa He and Wenlong Jia. Dynamic Modeling of the Two-Phase Leakage Process of Natural Gas Liquid Storage Tanks. *Energies* 2017, 10,1399; doi:10.3390/en10091399

5. Jun-Wei Qian, Romain Privat, Jean-Noël Jaubert, Christophe Coquelet, Deresh Ramjugernath Fluid phase equilibria prediction of fluorocompound-containing binary systems with the predictive E-PPR78 model. HALId:hal-01387444 <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01387444> Submitted on 25 Oct 2016

J.C. de Hemptinne and E. Béhar. Thermodynamic Modelling of Petroleum Fluids. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 61 (2006), No. 3, pp. 303-317 Copyright ©2006, Institut français du pétrole.

R. Privat and J.-N. Jaubert. PPR78, a thermodynamic model for the prediction of petroleum fluid phase behavior. Article published by EDP Sciences and available at <http://www.jeep-proceedings.org> or <http://dx.doi.org/10.1051/jeep/201100011> (2011).

А.А. Герасимов, И.С. Александров, Б.А. Григорьев, Д.В. Люгай. Анализ точности расчета термодинамических свойств природных углеводородов и сопутствующих газов по обобщенным кубическим уравнениям состояния. Научно

Fig.13. Typical pressure-temperature phase diagram for a multicomponent system. The quality lines can be more evenly spaced for other systems.

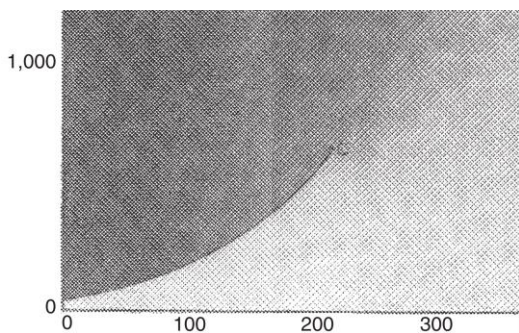


Fig. 2.6—Continuity of vapor and liquid states for a single component along the vapor-pressure curve and at supercritical conditions (after Katz and Kurata 27).

## 5 НЕОБХІДНІ МАТЕРІАЛИ І ПРИЛАДИ ДЛЯ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Термометр до 100 ° С - 7 шт.
2. Пробірки з різними складами компонентів у вибраній бінарній системі - 7 шт.
3. Електроплитка - 1 шт.
4. Водно-гліцеринова баня - 1 шт.
5. Підставка для охолодження - 1 шт.
6. Персональний комп'ютер - 1 шт.

**Аналітична модель:  
рівняння стану Пенга-Робінсона**

$$P = \frac{RT}{V - b_{\Sigma}} - \frac{a_{\Sigma}}{V^2 + 2b_{\Sigma}V - b_{\Sigma}^2}$$

де  $P$  – тиск досліджуваної суміші, МПа;  
 $R$  – універсальна газова стала,  $\text{м}^2 \times \text{кг} / (\text{с}^2 \times \text{К} \times \text{моль})$ ;  
 $T$  – температура суміші, К;  
 $V$  – об'єм одного моля суміші,  $\text{см}^3 / \text{моль}$ ;  
 $a_{\Sigma}, b_{\Sigma}$  – імпіричні параметри суміші.

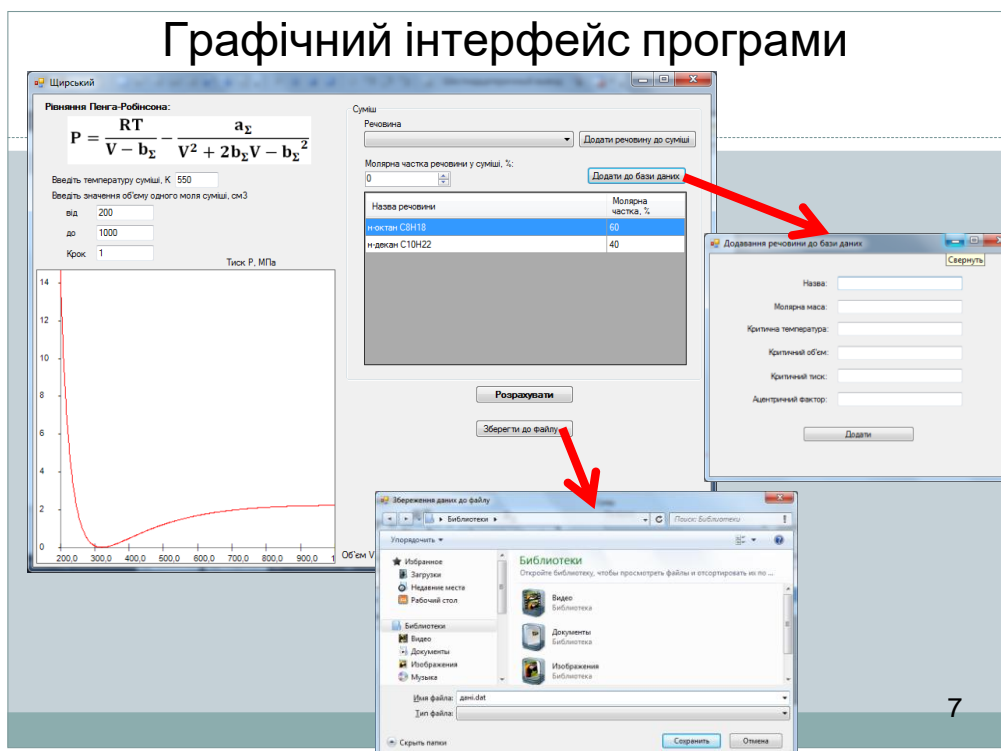
$$a_{\Sigma} = \left( \sum_{i=1}^n y_i \cdot a_i^{1/2} \right)^2 \quad b_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot b_i$$

де  $y_i$  – мольна частка речовини у суміші;  
 $a_i = 1.487 \times T_{c,i} \times v_{c,i} \times R \times \alpha_i$ ;  
 $\alpha_i = (1 + (0.375 + 1.54\omega_i - 0.27\omega_i^2)(1 - \sqrt{T/T_{c,i}}))^2$ ;  
 $b_i = 0.253 \times v_{c,i}$ ;  
 $T_{c,i}, v_{c,i}$  – критичні температура і об'єм  $i$ -тої складової суміші,  
 $\omega_i$  – ацентричний фактор Пітцера  $i$ -тої складової суміші.

4

Для створення необхідної для проведення досліджень віртуальної моносистеми використовуйте інтерфейс програми, показаний на рис. 1.

Програма дозволяє вибирати тип рівняння стану, вводити у базу даних інформацію про індивідуальні речовини і зберігати цю інформацію в базі даних.



**Таблиця 1.** Основні характеристичні константи деяких речовин [21–26]

	Речовина	M, г/моль	T <sub>c</sub> , К	p <sub>c</sub> , МПа	ρ <sub>c</sub> , моль/л	T <sub>tr</sub> , К	ω
1	Водень [21]	2,0159	33,145	1,2964	15,508	13,957	-0,219
2	Аргон [21]	39,948	150,69	4,863	13,407	83,806	-0,0022
3	Кисень [21]	31,999	154,58	5,043	13,630	54,361	0,0222
4	Азот [21]	28,013	126,19	3,3958	11,184	63,15	0,0372
5	Диоксид вуглецю [21]	44,01	304,13	7,3773	10,625	216,59	0,22394
6	Сірководень [21]	34,081	373,10	9,00	10,19	187,7	0,1005
7	Диоксид сірки [21]	64,064	430,64	7,884	8,195	197,7	0,2557
8	Вода [21]	18,015	647,10	22,064	17,874	273,16	0,3443
9	Метан [21]	16,043	190,56	4,5992	10,139	90,634	0,01142
10	Етан [21]	30,069	305,32	4,8722	6,8569	90,368	0,0995
11	Пропан [21]	44,096	369,89	4,2512	5,000	85,525	0,1521
12	н-Бутан [21]	58,122	425,13	3,796	3,9228	134,90	0,201
13	Ізобутан [21]	58,122	407,81	3,629	3,8798	113,73	0,184
14	н-Пентан [21]	72,149	469,6	3,370	3,2156	143,47	0,251
15	Ізопентан [21]	72,149	460,35	3,378	3,271	112,65	0,2274
16	Неопентан [21]	72,149	433,74	3,196	3,270	256,60	0,1961
17	н-Гексан [21]	86,175	507,82	3,034	2,7059	177,83	0,299



18	н-Гептан [21]	100,20	540,13	2,736	2,3153	182,55	0,349
19	н-Октан [21]	114,23	569,32	2,497	2,0564	216,37	0,395
20	н-Нонан [22]	128,26	594,55	2,281	1,810	219,7	0,4433
21	н-Декан [21]	142,28	617,7	2,103	1,640	243,5	0,4884
22	н-Ундекан [23]	156,31	638,8	1,9904	1,5149	247,54	0,539
23	н-Додекан [24]	170,33	658,1	1,817	1,330	263,6	0,574
24	н-Тридекан [24]	184,36	675,2	1,6996	1,2822	267,78	0,623
25	Бензол [21]	78,112	562,02	4,9073	3,901	278,67	0,2110
26	Толуол [21]	92,138	591,75	4,1263	3,169	178,00	0,2657
27	Етилбензол [25]	106,165	617,10	3,6099	2,7315	178,19	0,3025
28	о-Ксилол [26]	106,165	630,26	3,7423	2,6986	247,99	0,31204
29	м-Ксилол [26]	106,165	617,0	3,5502	2,6835	225,31	0,3266
30	п-Ксилол [26]	106,165	616,17	3,5440	2,6939	286,41	0,32489
31	Циклопентан [21]	70,133	511,72	4,5712	3,820	179,7	0,2010
32	Циклогексан [21]	84,161	553,64	4,075	3,2438	279,47	0,20926
33	Метилциклогексан [21]	98,186	572,2	3,470	2,720	146,7	0,2340