

Теплофизические основы энергетических процессов

УДК 544.342-13
DOI: 10.33070/etars.3.2019.04

Безуглий В.К., канд. техн. наук
Институт газу НАН України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: bvk-ig@i.ua

Потенціали хімічних елементів газової суміші у контексті термодинаміки

Для «закритої» газової суміші потенціали хімічних елементів виконують роль так званих «невизначених множників Лагранжа», які у математичних алгоритмах знаходження умовного екстремуму функцій багатьох змінних запроваджують евристичним шляхом. За термохімічним змістом потенціал хімічного елементу суміші є парціальною атомною функцією Гіббса. При розбудові термодинамічного контексту запропоновано достатню інтерпретацію ентропії як координати у термічній частині 1-го закону термодинаміки, роль якої є подібною до ролі об'єму в механістичній частині закону. Така, обмежена, інтерпретація ентропії не потребує залучення ідеології 2-го закону і тим самим спрощує процес запровадження термодинамічних методів до аналізу відповідних технологічних систем та процесів. *Бібл. 9.*

Ключові слова: хімічна термодинаміка, газова суміш, множники Лагранжа, ентропія, потенціал хімічного елементу суміші.

Для аналізу процесів масообміну в системі «газова суміш – твердий матеріал» важливо мати значення потенціалів хімічних елементів взаємодіючих частин системи. Склад та потенціали хімічних елементів закритої газової суміші у стані її термохімічної рівноваги можуть бути обчисленими за кінетичним або термодинамічним методом [1]. За кінетичним методом система рівнянь відносно змінних складу містить рівняння закону діючих мас та рівняння збереження кількості хімічних елементів суміші. У термодинамічному методі рівноважний склад «закритої» суміші задовольняє умові екстремуму тієї чи іншої функції стану. В цій роботі потенціали хімічних елементів отримано в контексті

термодинамічного опису хімічної взаємодії між частинами системи.

Певні складнощі із сприйняттям термодинамічних методів інженерно-технологічною спільнотою зумовлені невластивою для прикладних наук високою абстрактністю деяких характеристик термодинамічних об'єктів (наприклад, ентропії). Зокрема, запропонований нами ще 20 років тому метод термодинамічних потенціалів хімічних елементів попри його очевидні можливості для аналізу та моделювання термохімічних (у першу чергу металургійних) процесів [2] не знайшов широкого застосування у прикладних дослідженнях та в навчальній літературі. Чи можна вважати недостатнє сприйняття

тя науково-технічною спільнотою термодинамічних концепцій перешкодою на шляху розвитку науки та технологій? Певною мірою — так, адже взаємне підживлення фундаментальних та прикладних наук передбачає наявність зрозумілої обом сторонам мови спілкування, частиною якої є мова термодинаміки.

Для з'ясування природи «деякої недовіри з боку тих, хто вивчає термодинаміку» ([3], с. 198), до змісту її ключового терміну «ентропія» порівнюємо термодинаміку з класичною механікою.

Класична механіка та термодинаміка

Першим ключовим терміном механіки є «рух», а другим — «тіло», що перебуває у русі чи в спокої. Рух відбувається в часі та просторі; простір складається з двох частин: «вільний» (або зовнішній) простір та «простір всередині тіл» (або «внутрішній простір»); відповідно, розрізняють поступальний рух тіла в цілому (він є «зовнішнім» рухом, або рухом у вільному просторі) та внутрішній рух (або рух одних частин тіла відносно інших — обертальний та коливальний рухи). Стан поступального руху тіла визначається швидкістю, стан коливального та обертального рухів — частотою коливання або обертання. Однією з динамічних характеристик тіла є його маса, просторовими характеристиками тіла є його об'єм та форма.

Відповідно до 2-го закону Ньютона

$$\delta p = F \cdot \delta t,$$

причиною зміни стану слід вважати $F \cdot \delta t$, тобто дію сили F на певному часовому інтервалі δt , та зчепленим з причиною наслідком постає зміна кількості руху δp . Така сила створює прискорення та разом з тим виконує роботу проти сили інерції. Однак сила може виконувати роботу й без прискорення, якщо вона діє проти зустрічної сили. Цю роботу на кожному часовому кроці слід обчислювати за такою формулою:

$$A = F \cdot \delta r$$

(такою є, наприклад, робота по повільному підняттю ваги $P = F$ у полі тяжіння Землі на відстань $\delta h = \delta r$).

Переходячи до термодинамічного об'єкту, маємо наголосити, що простором його існування є лише внутрішній простір тіла у спокої. Отже, станом термодинамічного об'єкту є його внутрішній стан. Внутрішній стан подається двома сукупностями змінних: механістичною та термічною.

Термодинамічні об'єкти

Термодинамічний об'єкт перебуває у стані повної або часткової [внутрішньої] рівноваги; в останньому випадку принаймні одна характеристика змінює свої значення у бік стану повної рівноваги. Як засвідчив досвід, стан повної рівноваги певного тіла визначається значенням двох змінних стану (температури та об'єму). Інші змінні стану визначають як функції цих двох.

На відміну від механістичних об'єктів, для яких співвідношення між характеристиками стану руху є достатньо очевидними, термодинамічний (або термо-механістичний) об'єкт постав досліднику у вигляді «чорної скрині». Досліджувати об'єкт «чорна скриня» можна було лише одним (кібернетичним) шляхом, а саме: здійснювати специфічні впливи на об'єкт та обмірювати його реакції на ці впливи.

Ентропія

Розвиток теплових двигунів створив мотивацію для наукового аналізу циклічних процесів. Як з'ясувалося [4], на кожному циклі квазістатичного двигуна приведена теплота нагрівача дорівнює приведеній теплоті холодильника: $Q_H/T_H = Q_X/T_X$. Rudolf Julius Emanuel Clausius встановив, що dQ/T є зміною («диференціалом») деякої функції стану робочого тіла теплового двигуна; цю функцію він запропонував називати ентропією. Отже, так сталося, що у контексті аналізу циклічних термо-механічних процесів дослідники (припустимо, що Клаузіус був не єдиним таким) натрапили на непомітну для систем сприйняття людини термічну характеристику тіла (і нам не відомі інші контексти, в яких засвітила себе ентропія). У статистичній теорії ентропію сконструювали через розподіл густини мікроскопічних станів «системи» з енергією як параметра розподілу [5]. З моменту появи у мові термодинаміки терміну «ентропія» ця наука стала важкою для сприйняття.

Разом з тим необхідність запровадження ентропії в мову емпіричної термодинаміки впливає з самої логіки термодинамічних розбудов. Дійсно, після встановлення еквівалентності механічної роботи та теплоти їх стали розуміти як два різновиди потоків енергії.

Ентропія ідеальної суміші ідеальних газів

Беручи до розгляду газоподібний об'єкт, можемо записати для порції механічної роботи

δA , яку виконує зовнішня сила, що діє проти внутрішнього тиску p , змінюючи об'єм газу на δV , відомий вираз:

$$\delta A = p \cdot \delta V. \quad (1)$$

У випадку одночасного перенесення (до певного газоподібного об'єкту) порцій механічної роботи (δA) та теплоти (δQ) можна скласти баланс енергії

$$\delta Q = -\delta A + \delta U, \quad (2)$$

в якому δU є балансуючою порцією, яку назвали «змінною внутрішньої енергії».

Отже маємо: термодинамічний опис газоподібного об'єкту складається з двох автономних частин: механістичної та термічної, які поєднані рівнянням збереження енергії (1-го закону) (2). Очевидна та зрозуміла механістична частина (1) містить три характеристики: порцію енергії δA , інтенсивну змінну p та відповідну екстенсивну змінну V . До термічної частини можна віднести поки що лише дві характеристики: порцію теплової енергії δQ та інтенсивну змінну T .

Кожний з цих потоків енергії (δA та δQ) може існувати незалежно від іншого (тобто мати автономне існування) та має задовольняти тій єдиній формі подання, яка є притаманною енергії. Лише за таких умов можна вести мову про перехід теплоти у роботу та роботи у теплоту. За формулою (1) перенесена порція механістичної енергії δA обчислюється як добуток механістичного потенціалу p на зміну механістичної координати δV . Така ж формула має бути дійсною й для перенесеної порції теплової енергії:

$$\delta Q = T \cdot \delta?,$$

де символом « $\delta?$ » позначено зміну невідомої теплової координати « $?$ » газоподібної «чорної скрині». Саме цю координату слід ототожнити з клаузіусовою ентропією S ; отже, маємо

$$\delta Q = T \cdot \delta S.$$

Можна помітити, що в енергетичному балансі

$$\delta U = -p \cdot \delta V + T \cdot \delta S, \quad (3)$$

ентропія S відіграє таку ж роль у теплової частині змінних стану, яку відіграє об'єм V у механістичній частині. Так само, як квазістатичне

виконання механістичної роботи неодмінно супроводжується зміною об'єму:

$$\delta V = \delta A / p,$$

квазістатичне перенесення теплоти супроводжується зміною кількості ентропії:

$$\delta S = \delta Q / T.$$

Тут ентропія постає у ролі термічної координати. Якби вона, як об'єм, піддавалася б безпосередньому обмірюванню, то за значенням δS можна було б визначати кількість перенесеної теплоти; у дійсності все відбувається навпаки: за обміряними значеннями «зрозумілих» δQ та T обчислюють значення втаємниченої δS .

Повна формальна відповідність механістичної та термічної частин потребує термінологічної відповідності, тому термічний внутрішній стан також (як і механістичний) слід розуміти як стан «внутрішніх рухів». Цей уявний внутрішній рух, запроваджений для пояснення процесів у «чорній скрині», має ознаки ієрархічного устрою. Ієрархія внутрішнього руху знайшла відображення у статистичній теорії, де задекларовано такі різномасштабні рухи, як от: рух у масштабі вільного пробігу молекул, обергальний рух молекул навколо їхніх осей, коливальний рух ядер атомів всередині молекул та рух електронів в електронній оболонці навколо ядер.

Використовуючи вираз $\delta U = C_v \cdot \delta T$ та рівняння стану для ідеального газу $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, можна отримати такий вираз для ентропії певного ідеального газу як функції V та T :

$$S = n [C_v \cdot \ln(T) + R \cdot \ln(V/n) + c_{TV}] = n \cdot s(T, V),$$

де n — кількість молей ідеального газу; s — ентропія одного моля ідеального газу; C_v — його мольна теплоємність за $V = \text{const}$; R — газова константа; c_{TV} — константа для певного газу (його хімічний ідентифікатор, коли змінними є T та V).

Ентропія ідеальної суміші ідеальних газів за певних значень змінних T та V складається з ентропій її компонентів:

$$S = \sum n_i \cdot s_i(T, V) = \sum n_i \cdot (C_v^{(i)} \cdot \ln(T) + R \cdot \ln(V/n_i) + c_{TVi}).$$

Схожий вираз отримано у змінних T та p :

$$S = \sum n_i \cdot s_i(T, p) = \sum n_i \cdot (C_p^{(i)} \cdot \ln(T) + R \cdot \ln(p) + c_{Tp_i}). \quad (4)$$

З розгляду того термодинамічного контексту, в якому виявила себе ентропія, впливає, що він розбудований навколо 1-го закону (збереження енергії) та не містить 2-го закону. Інакше кажучи, ентропія є термічною координатою процесу та її поява у термодинамічному контексті ніяким чином не пов'язана із змістом 2-го закону. Усвідомлення цієї обставини має полегшити сприйняття термодинаміки інженерним контингентом.

Механічна, термічна та хімічна роботи

Баланс енергії для певного газоподібного об'єкту (3) складається з двох частин: механістичної та термічної, а кожна енергетична складова утворена двома множниками, а саме: своїм потенціалом та зміною відповідної координати. Отже, обидві складові приросту внутрішньої енергії мають однакову структуру, що дає підстави назвати другу складову «термічною роботою». Оскільки йдеться про газову суміш, то, окрім роботи механістичної та роботи термічної, до уваги слід взяти ще й роботу «хімічних сил», наслідком якої є зміна складу:

$$\delta U = -p \cdot \delta V + T \cdot \delta S + \sum \mu_i \cdot \delta n_i, \quad (5)$$

де множник

$$\mu_i = (\delta U / \delta n_i)_{V,S,\{k \neq i\}},$$

який називають хімічним потенціалом і-го компонента, подає реакцію δU суміші на вплив δn_i , віднесено до розміру цього впливу, за умов теплоізоляції, фіксованого об'єму та незмінного складу суміші (за винятком і-го компонента).

Отже, якщо газова суміш піддається одночасним впливам δV , δS та $\{\delta n_i\}$, то характерною реакцією системи на такі впливи стає, як засвідчує (5), зміна її внутрішньої енергії δU . Звідси випливає, що сукупність характеристик V , S та $\{n_i\}$ можна вважати природними змінними для функції U :

$$U = U(V, S, \{n_i\}).$$

У термодинаміці виникають і інші, окрім $U(V, S, \{n_i\})$, екстенсивні функції стану. Для них природними стають інші набори змінних стану; скажімо, для вільної енергії Гіббса

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (6)$$

таким змінними постають T , p та $\{n_i\}$:

$$\delta G = V \cdot \delta p - S \cdot \delta T + \sum \mu_i \cdot \delta n_i. \quad (7)$$

Хімічна рівновага газової суміші

Серед впливів на стан газоподібної суміші можна виявити зовнішні (або фізичні) та внутрішні (або хімічні) впливи. Для оборотних хімічних впливів за певних значень тиску та температури ($\delta p = 0$ та $\delta T = 0$ у (7)) зміна вільної енергії Гіббса визначає квазістатичну роботу хімічних сил:

$$\delta G = \sum \mu_i \cdot \delta n_i.$$

Підставляючи у (6) вираз (4), для хімічного потенціалу ідеального газу з номером i отримуємо залежність від його парціального тиску:

$$\mu_i(T, p) = g_i^0(T) + R T \cdot \ln(p_i).$$

Значення вільної енергії Гіббса g_i^0 1 моля речовини з номером i в її стандартній модифікації у залежності від температури при $p = 1$ наведені у довідниках, зокрема у [6].

Другий закон, якщо його дещо узагальнити, стверджує, що у виведеному з рівноваги термодинамічному об'єкті виникає сила, що спонукає об'єкт повернутися у стан рівноваги. (В механіці існують пружні тіла, які поводять себе таким саме чином; тому, до речі, наведене тут формулювання 2-го закону видається нам зрозумілим. Звичайно, існують також непружні тіла (та відповідні їм типи термодинамічних об'єктів), для яких закон Гука та, відповідно, 2-й закон не діє.) Інакше кажучи, нерівновагу можна вважати причиною процесів релаксації. Щодо формального подання змісту 2-го закону в контексті нашого розгляду, то він стверджує таке: відхилення від рівноваги за рахунок зміни складу закритої системи за постійних значень об'єму та внутрішньої енергії зменшує ентропію об'єкту; отже, в стані рівноваги за означених умов ентропія має максимальне значення; або таке: за постійних значень температури та тиску закритої системи значення вільної енергії Гіббса у рівновазі має бути мінімальним для всіх варіацій складу біля стану рівноваги. Тобто умови рівноваги є умовами екстремуму функції $S(U, V, \{n_i\})$ або функції $G(p, T, \{n_i\})$ та виглядають так:

$$\delta S(U, V, \{n_i\}) = \delta G(p, T, \{n_i\}) = 0.$$

Віддаємо перевагу умові $\delta G(p, T, \{n_i\}) = 0$. Знаходження того складу суміші, що задовольняє умові екстремуму функції $G(\{n_i\})$, потребує врахувати також умову закритості системи з

хімічними перетвореннями; ця умова вимагає збереження кількості ядер хімічних елементів, які присутні у складі сполук суміші, при здійсненні кожної варіації складу $\{\delta n_i\}$:

$$\sum n_i \cdot \beta_{ij} = N_j, \quad j = 1 \dots J, \quad (8)$$

де β_{ij} — кількість j -го хімічного елементу в 1 молі i -ї сполуки; N_j — загальна кількість молей j -го хімічного елементу в сполуках суміші.

Отже, маємо перейти від абсолютного екстремуму функції $G(\{n_i\})$ до умовного екстремуму деякої іншої функції, яку слід утворити з певних міркувань.

Оскільки алгоритм пошуку екстремуму продукує $\{\delta n_i\}$ без урахування умови закритості, він порушує умову (8); інакше кажучи, внаслідок варіацій складу $\{\delta n_i\}$ склад хімічних елементів $\{N_j\}'$ стає іншим. Для дотримання умови закритості на кожному кроці функціонування алгоритму слід провести через межу поверхню суміші коригуючі порції хімічних елементів:

$$\delta^{\text{кор}} N_j = \sum n_i \cdot \beta_{ij} - N_j, \quad j = 1 \dots J.$$

Поновивши баланс для хімічних елементів, маємо врахувати вплив цих корекцій на значення вільної енергії Гіббса таким чином:

$$\Phi(\{n_i\}) = G(\{n_i\}) - \sum \pi_j (\sum n_i \cdot \beta_{ij} - N_j). \quad (9)$$

Саме скореговану таким чином вільну енергію Гіббса $\Phi(\{n_i\})$ слід мінімізувати для встановлення складу в стані хімічної рівноваги. Коefіцієнти π_j є тут реакцією системи на перенесення 1 моля j -го хімічного елементу через межі газової суміші; дійсно, з (9) випливає, що

$$\pi_j = (\partial \Phi / \partial N_j)_{p, T, \{k \neq j\}}.$$

Далі маємо записати звичайні умови екстремальності $\Phi(\{n_i\})$:

$$\partial \Phi / \partial n_i = \mu_i - \sum \pi_j \cdot \beta_{ij} = 0$$

або

$$\mu_i = \sum \pi_j \cdot \beta_{ij}, \quad i = 1 \dots I. \quad (10)$$

Рівняння (10) (кількість I дорівнює кількості компонентів газової суміші) є рівняннями рівноваги для реакцій утворення сполук з хімічних елементів, отже вони складають систему лінійно незалежних рівнянь відносно парціальних тисків $\{p_i = p \cdot n_i / n\}$. Ця система однак містить ще J невідомих значень потенціалів π_j , для визначення яких слід до рівняння (10) додати такі рівняння:

$$\partial \Phi / \partial \pi_j = \sum n_i \cdot \beta_{ij} - N_j = 0, \quad (11)$$

які є умовами закритості газової суміші (8).

Далі така система нелінійних рівнянь потребує розв'язку з використанням спеціальних алгоритмів та комп'ютерних програм. Вони в нас є.

Приклад: газова суміш $\text{CO}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$

Рівняння (10):

$$\mu_{\text{CO}} = g_{\text{CO}}^0(T) + R T \cdot \ln(p \cdot n_{\text{CO}}/n) = \pi_{\text{C}} + \pi_{\text{O}};$$

$$\mu_{\text{H}_2} = g_{\text{H}_2}^0(T) + R T \cdot \ln(p \cdot n_{\text{H}_2}/n) = 2\pi_{\text{H}};$$

$$\mu_{\text{CO}_2} = g_{\text{CO}_2}^0(T) + R T \cdot \ln(p \cdot n_{\text{CO}_2}/n) = \pi_{\text{C}} + 2 \pi_{\text{O}};$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = g_{\text{H}_2\text{O}}^0(T) + R T \cdot \ln(p \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}/n) = 2\pi_{\text{H}} + \pi_{\text{O}};$$

$$\mu_{\text{CH}_4} = g_{\text{CH}_4}^0(T) + R T \cdot \ln(p \cdot n_{\text{CH}_4}/n) = \pi_{\text{C}} + 4 \pi_{\text{H}};$$

$$\text{де } n = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_4}.$$

Рівняння (11):

$$N_{\text{C}} = n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4};$$

$$N_{\text{O}} = n_{\text{CO}} + 2 n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$N_{\text{H}} = 2 n_{\text{H}_2} + 2 n_{\text{H}_2\text{O}} + 4 n_{\text{CH}_4}.$$

Розв'язок цієї системи рівнянь дає, окрім складу $\{n_i\}^p$ у стані рівноваги (для заданих значень T , p та $\{N_j\}$), ще й значення потенціалів вуглецю π_{C} , кисню π_{O} та водню π_{H} . Отримані таким чином потенціали можна використовувати для аналізу процесів перенесення хімічних елементів між газовою сумішшю та твердим матеріалом у реакторах, а також використовувати для термодинамічної інтерпретації сигналів сенсорів у системах контролю [7].

Слід зазначити, що про термодинамічний зміст формальних множників Лагранжа деякі дослідники вже повідомляли [8, 9], щоправда вони не розглядали парціальні атомні функції Гіббса саме в ролі потенціалів хімічних елементів, тобто у ролі характеристик масопереносу в системі «газова суміш — твердий матеріал».

Висновки

Для полегшення просування термодинамічних методів у середовищі спеціалістів енергетичної, хімічної та металургійної галузей слід виявляти ключові перешкоди, що заважають успішній асиміляції прикладними науками здобутків термодинамічної науки. Однією з таких перешкод є спосіб запровадження ентропії. За-

звичай ентропію асоціюють із 2-м законом термодинаміки. У цій роботі запропоновано таку логічну схему запровадження ентропії, яка виявляє потребу в ентропії у контексті опису термо-механістичної системи у межах 1-го закону термодинаміки (закону збереження та перетворення енергії), тобто без залучення складної ідеології 2-го закону.

Термодинамічний аналіз процесів перенесення речовини у системах певного типу зручно проводити з використанням потенціалів хімічних елементів. У роботі коротко викладено розроблений нами спосіб обчислення складу сполук системи та потенціалів її хімічних елементів. При тому відома з математики евристична схема невизначених множників Лагранжа складена тут з термодинамічних міркувань, що дало можливість надати саме «невизначеним множникам» змісту потенціалів хімічних елементів.

Список літератури

1. Smith William R. The Computation of Chemical Equilibria in Complex Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980. Vol. 19, № 1. P. 1–10.

2. Бондаренко Б.І., Безуглий В.К. Потенціали компонентів фізико-хімічних систем. Київ: Академперіодика, 2002. 125 с.
3. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М. : Химия, 1970. 440 с.
4. Clausius R. Die mechanische Waarmetheorie. Braunschweig, 1887.
5. Лоренц Г.А. Статистические методы в термодинамике. Ижевск : Науч.-исслед. центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 192 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : Справ. / Под ред. Гурвича Л.В., Бергмана Г.А. и др. М. : Наука. 1979.
7. Бондаренко Б.И., Безуглый В.К., Дубок В.А. Изучение кинетики гетерогенных реакций с помощью кислородного зонда. *Порошковая металлургия*. 1996. № 9–10. С. 44–46.
8. Валландер С.В., Нагнибеда Е.А., Рыдалевская М.А. Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующих смесей газов. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. 280 с.
9. White W.B. Numerical Determination of the Chemical Equilibrium and Partitioning of Free Energy. *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, № 11. P. 4171–4175.

Надійшла до редакції 06.02.19

Безуглий В.К., канд. техн. наук
Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: bvk-ig@i.ua

Потенциалы химических элементов газовой смеси в контексте термодинамики

Для «закрытой» газовой смеси потенциалы химических элементов исполняют роль так называемых «неопределенных множителей Лагранжа», которые в математических алгоритмах нахождения условного экстремума функций множества переменных внедряются эвристически. По термохимическому содержанию потенциал химического элемента смеси является парциальной атомной функцией Гиббса. При создании термодинамического контекста предложена достаточная интерпретация энтропии как координаты в термической части 1-го закона термодинамики, роль которой подобна роли объема в механистической части закона. Такая, ограниченная, интерпретация энтропии не требует привлечения идеологии 2-го закона и тем самым упрощает процесс применения термодинамических методов для анализа соответствующих технологических систем и процессов. *Бібл. 9.*

Ключевые слова: химическая термодинамика, газовая смесь, множители Лагранжа, энтропия, потенциал химического элемента смеси.

Bezuglyi V.K., Candidate of Technical Sciences
The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
39, Degtyarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: bvk-ig@i.ua

The Potentials of the Chemical Elements of Gaseous Mixture in the Thermodynamical Context

It was found out that the partial atomic function of Gibbs of mixture may be considered in the chemical thermodynamics context as transfer characteristic of the chemical element of mixture. This characteristic was named in our previous works as «the potential of the mixture chemical element». It was shown that chemical elements potentials play a role of so-called «undefined Lagrange multipliers» in the system of equations for calculation of states equilibrium properties of gaseous mixture by certain values of temperature, pressure and chemical elements composition. *Ref. 9.*

Key words: chemical thermodynamics, gaseous mixture, Lagrange multipliers, entropy, potential of the mixture chemical element.

References

1. Smith William R. The Computation of Chemical Equilibria in Complex Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980. 19 (1). pp. 1–10.
2. Bondarenko B.I., Bezuglyi V. K. [Component's Potentials of physicochemical Systems. Kyiv : Aca-demperiodyka], 2002. 125 p. (Ukr.)
3. Krychevskiy I.R. [The concepts and fundamentals of thermodynamics]. Moscow : Khimiya, 1970. 440 p. (Rus.)
4. Clausius R. Die mechanische Waurmetheorie. Braunschweig, 1887. (De)
5. Lorentz H. A. [Statistical methods in thermodynamics]. Izhevsk : Nauchno-issledovatel'skiy centr «Reguliarnaya i haoticheskaya dinamika», 2001. 192 p. (Rus.)
6. [Thermodynamic properties of individual substances]. Ed. L.V.Gurvich, I.V.Veiz, V.A. Medvedev and oth. Moscow : Nauka, 1979. Vol. 1–4. (Rus.)
7. Bondarenko B.I., Bezuglyi V.K., Dubok V.A. [Study of the heterogen Studying the kinetics of heterogeneous reactions using an oxygen probe]. *Poroshkovaya metallurgiya.* 1996. No. 9–10. pp. 44–46. (Rus.)
8. Vallander S.V., Nagnibeda E A., Rydalevskaya M A. [Some questions of the kinetic theory of chemically reacting gas mixtures]. Leningrad : Izdatelstvo Leningradskogo universiteta, 1977. 280 p. (Rus.)
9. White W. B. Numerical Determination of the Chemical Equilibrium and Partitioning of Free Energy. *J. Chem. Phys.* 1967. 46 (11). pp. 4171–4175.

Received February 6, 2019