

УДК 541.122.6-145:516

В.С. Смородинов, Н.М. Оскорбин, А.Ю. Гриневич

## Математическое моделирование концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем

*Ключевые слова:* равновесные свойства растворов, избыточные термодинамические функции растворов, давление насыщенного пара, температура кипения, конденсации, кристаллизации и плавления, константа химического равновесия.

*Key words:* equilibrium properties of solutions, excessive thermodynamic functions, pressure of saturated vapour, temperature of boiling, condensation, crystallization, fusion, a constant of chemical equilibrium.

В связи с трудностями теории растворов в термодинамику введено понятие избыточных термодинамических функций  $Y^e$  смешения как разности свойств неидеального и гипотетического идеального растворов, удобных для аппроксимации концентрационной зависимости. Таким является уравнение Редлиха-Кистера [1, с. 129; 2, с. 2068]:

$$Y^e = x_1 x_2 \sum_{m=0}^m A_m (x_1 - x_2)^m,$$

где  $Y^e$  – избыточная термодинамическая функция смешения (верхний индекс – от лат. *excessive*),  $x_1, x_2 \equiv (1 - x_1)$  – мольные доли компонентов,  $A_m \equiv A_0, A_1, A_2, \dots$  – постоянные коэффициенты, не зависящие от состава систем и зависящие от температуры (или давления), а также от природы свойства. Предельное значение показателя степени  $m$  зависит от сложности геометрии изотерм  $Y^e$  и часто не превышает двух, в некоторых случаях суммирование проводят до  $m = 8$ .

Целью данной работы явилось использование уравнения Редлиха-Кистера для аппроксимации концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем для случаев фазового или химического равновесия.

### Давление насыщенного пара

Учитывая, что при постоянной температуре общее давление пара над идеальным раствором является мольно-аддитивной функцией состава ( $p_{\text{адд}}$ ) (закон Рауля), полагаем, что для неидеальных растворов справедливо уравнение  $p = p_{\text{адд}} + p^e$  и, следовательно,

$$p = p_2 + (p_1 - p_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (1)$$

где  $p^e$  – избыточное давление;  $p_1, p_2$  – давление насыщенного пара над индивидуальными жидкими компонентами;  $A_m$  – постоянные коэффициенты, не зависящие от состава смесей (впредь такое обозначение коэффициентов  $A_m$  для упрощения сохранится для всех равновесных свойств систем).

Известны три типа изотерм давление пара  $p$  – состав раствора  $x_1$  и пара  $x'_1$  [3; 4, с. 1888]:

1. Первого типа, без экстремума (зеотропия).
2. Второго типа, с максимумом или минимумом (азеотропия).
3. С максимумом и минимумом (биазеотропия).

Экспериментальные данные по равновесию раствор – пар позволяют определить с помощью МНК необходимое число коэффициентов  $A_m$  в (1); критерий выбора в данной работе – минимум среднего по модулю абсолютного отклонения, вычисленного по (1), и экспериментального значения  $p$  (или других равновесных свойств) с учетом числа степеней свободы

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^m |p_{\text{эксп}} - p_{\text{расчет}}|}{n - l},$$

где  $n, l$  – число смесей и постоянных коэффициентов соответственно.

### Температура кипения

Диаграмма температуры кипения  $t_{\text{кин}}$  – состав раствора  $x_1$  при постоянном давлении качественно представляет собой зеркальное отражение диаграммы давления пара  $p$  – состав раствора  $x_1$  при постоянной температуре. Поэтому полагаем возможным по аналогии (1) записать

$$t_{\text{кин}} = t_2 + (t_1 - t_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (2)$$

где  $t_1, t_2$  – температуры кипения компонентов.

Для последующей оценки среднего отклонения  $\varepsilon$  для  $t_{\text{кин}}$  и определения числа коэффициентов  $A_m$  в уравнении (2) множитель  $x_1(1 - x_1)$  удобнее включить в каждое слагаемое суммы:

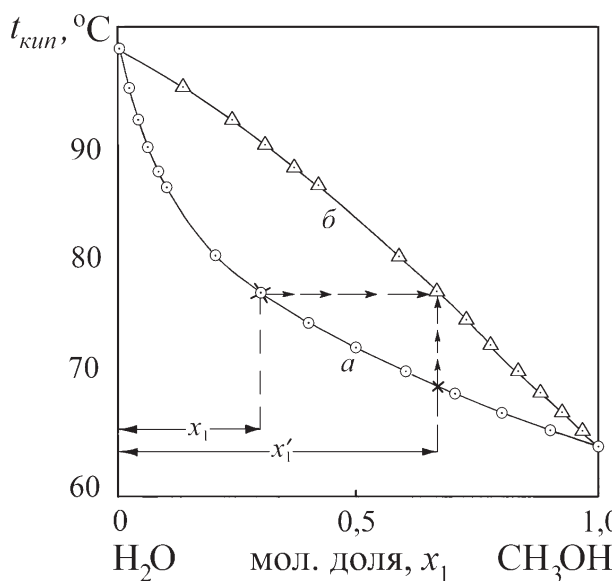
$$t_{\text{кин}} = a_0 + a_1 z_1 + a_2 z_2 + a_3 z_3 + a_4 z_4 + \dots,$$

$$\text{где } a_0 = t_2; a_1 = (t_1 - t_2); a_2 = A_0 x_1 (1 - x_1) \text{ и т.д.}$$

Если в уравнении (2) вместо состава раствора  $x_1$  подставить состав равновесного пара  $x'_1$ , то получим расчетное выражение для температуры конденсации паров:

$$t_{\text{конд}} = t_2 + (t_1 - t_2)x'_1 + x'_1(1 - x'_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x'_1 - 1)^m. \quad (3)$$

Коэффициенты  $A_m$  в уравнениях (2), (3) соответственно одинаковые. Взаимосвязь четырех характеристик равновесия раствор – пар ( $x_1, t_{\text{кин}}, x'_1, t_{\text{конд}}$ )



Изобара температура кипения – состав раствора (а) и пара (б) системы метиловый спирт (1) – вода (2) при 760 мм рт. ст.

показана на рисунке для системы метиловый спирт (1) – вода (2) [4, с. 362].

Полагаем, что взаимосвязь состава пара  $x'_1$  и состава раствора  $x_1$  может определяться уравнением, аналогичным (1), (2), (3):

$$x' = x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (4)$$

где  $A_m$  – постоянные коэффициенты, не зависящие от состава раствора  $x_1$ , но иные, чем в (2), (3).

Из анализа полученных уравнений (2), (3) следует, что по результатам экспериментального определения температуры кипения и температуры конденсации паров раствора известного состава  $x_1$  с помощью уравнений (2), (3) можно аналитически или приближенно графическим путем (см. рисунок) определить состав пара  $x'_1$ , что менее трудоемко, чем опытное определение состава пара. Эффективность определения состава пара  $x'_1$  таким способом зависит от различия значений  $x_1$  и  $x'_1$  и, следовательно, от различия температур кипения раствора и конденсации паров. Так, в системе ацетон (1) – вода (2) эта разность достигает 26° [3, с. 323]. Для таких определений необходимы трехгорловая колба с обратным холодильником, термометр в растворе и в парах.

### Температура кристаллизации твердого раствора

Диаграммы температур кристаллизации двухкомпонентных систем при образовании твёрдых растворов непрерывного ряда и диаграмма температур кипения летучих жидких смесей качественно близки друг другу. Это отражается на сходстве законов

Гиббса-Розебома для кристаллизации твердых растворов и законов Коновалова для перегонки летучих смесей [5, с. 121]. Отсюда для температуры начала кристаллизации твердого раствора по аналогии (2) можно записать:

$$t_{крисст} = t_2 + (t_1 - t_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (5)$$

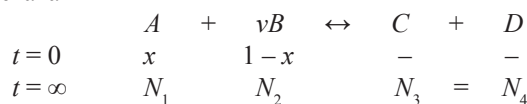
где  $t_1, t_2$  – температуры кристаллизации компонентов;  $x_1$  – состав раствора в начале кристаллизации (линия ликвидуса). Для температур окончания кристаллизации или начала плавления имеем

$$t_{плав} = t_2 + (t_1 - t_2)x'_1 + x'_1(1 - x'_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x'_1 - 1)^m, \quad (6)$$

где  $x'_1$  – состав раствора при окончании кристаллизации (линия солидуса). Коэффициенты  $A_m$  в уравнениях (5), (6) соответственно одинаковы.

### Химические равновесия

По опытным данным химически равновесного состава



вычисляют эмпирическую константу равновесия

$$K_N = \frac{N_3 N_4}{N_1 N_2^\nu} = f(x_i),$$

где  $x_i, N_i$  – аналитический и равновесный состав (мольные доли). Величина  $K_N$  зависит от состава взятой смеси  $A - B$  ( $t = 0$ ).

С учетом известной формулы Гиббса  $\Delta G = -RT \ln K$  для двухкомпонентной системы  $A - B$  по аналогии (1)–(6) запишем:

$$\ln K_N = \ln K_2 + (\ln K_1 - \ln K_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (7)$$

где  $x_1$  – мольная доля компонента  $A$  при  $\nu = 1$ ; в случае  $\nu = 2$ , например в реакции образования ацеталей  $A + 2B \leftrightarrow C + D$ , используем понятие эквивалентной доли, в которой две молекулы  $B$  рассматриваются как одна частица:

$$x_1 = (x/\nu_A) \sum_{i=1}^2 (x_i/\nu_i) = \nu x / [1 + (\nu - 1)x] = 2x / (1 + x);$$

$K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} K_N$ ;  $K_2 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} K_N$  – предельные константы равновесия, определяются только расчетным путем на основе экстраполяции (7).

Отличие (7) от предыдущих формул (1)–(6) состоит в том, что свойства «компонентов»  $K_1$  и  $K_2$  (предельно разбавленных растворов) не известны, что приводит к неустойчивости решения. В этом случае полезно коэффициент  $A_0$  выразить через другие величины  $K_1, K_2$  и  $K_S \equiv K_N$  при  $x_1 = 0,5$  (стехиометрическая смесь).

Полагая величину  $K_S$  приближенно известной из опы-

$$\text{та, из (7) получим } \ln K_S = \frac{1}{2} \ln(K_1, K_2) + \frac{1}{4} A_0$$

и далее находим  $A_0 = 4 \ln K_S - 2 \ln(K_1, K_2)$ . После под-

$$\text{становки этого выражения } A_0 \text{ в (7) получим}$$

$$\ln K_N = 4x_1(1-x_1) \ln K_S + [-x_1(1-2x_1)] \ln K_1 +$$

$$+ [(1-x_1)(1-2x_1)] \ln K_2 + x_1(1-x_1) \sum_{m=1}^m A_m (2x_1-1)^m.$$

При выпуклой изотерме  $\ln K_N$  – состав (реакция этерификации) величина  $A_0 > 0$ , а при наличии минимума  $\ln K_N$  (реакция образования ацеталей) величина  $A_0 < 0$ .

Для проведения расчетов по формулам (1)–(7) использовали опубликованные и справочные данные

по равновесным свойствам двухкомпонентных систем [3, 4, 6–9]. Нумерация систем в перечне (таблица 1) и в последующей таблице 2 совпадает. Особенности диаграмм свойство – состав условно обозначены:  $p_{mm}$ ,  $t_{mm}$  – диаграмма с максимумом и минимумом (биазеотропия);  $t_{min}$ ,  $t_{max}$ ,  $\ln K_{min}$  – диаграмма с минимумом или максимумом.

На основании содержащихся в таблицах 1, 2 расчётных данных необходимо сделать вывод о возможности применения уравнения Редлиха–Кистера для математического описания концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем. Аппроксимация исследуемых свойств позволяет компактно хранить большую базу данных по равновесным свойствам двухкомпонентных систем и проводить их анализ.

Таблица 1

Перечень двухкомпонентных систем и исследуемых свойств

п/п	Системы	Условие, источник
Давление пара, мм рт. ст.		
1	Бензол (1) – перфторбензол (2), $p_{mm}$	$t = 50^\circ\text{C}$ [4]
Температура кипения, $^\circ\text{C}$		
2	Бензол (1) – перфторбензол (2), $t_{mm}$	$p = 760$ мм [4]
3	Бензол (1) – перфторбензол (2), $t_{mm}$	$p = 500$ мм [4]
4	Бензол (1) – перфторбензол (2), $t_{mm}$	$p = 300$ мм [4]
5	Четыреххлористый углерод (1) – толуол (2)	$p = 760$ мм [3]
6	Ацетон (1) – вода (2)	$p = 760$ мм [3]
7	Метиловый спирт (1) – вода (2)	$p = 760$ мм [3]
8	Этиловый спирт (1) – вода (2), $t_{min}$	$p = 760$ мм [3]
9	Метиловый спирт (1) – четыреххлористый углерод (2), $t_{min}$	$p = 760$ мм [3]
10	Этиловый спирт (1) – бензол (2), $t_{min}$	$p = 750$ мм [3]
11	Этилацетат (1) – вода (2), $t_{min}$	$p = 760$ мм [3]
12	Этилацетат (1) – этиловый спирт (2), $t_{min}$	$p = 760$ мм [3]
13	Вода (1) – муравьиная кислота (2), $t_{max}$	$p = 760$ мм [3]
Состав пара, $x'_1$		
14	Бензол (1) – перфторбензол (2)	$p = 760$ мм [4]
15	Четыреххлористый углерод (1) – толуол (2)	$p = 760$ мм [3]
16	Ацетон (1) – вода (2)	$p = 760$ мм [3]
Температура начала кристаллизации, $^\circ\text{C}$		
17	Хлористый свинец (1) – хлористый цинк (2), $t_{min}$	[6]
18	Хлористый натрий (1) – хлористый литий (2), $t_{min}$	[6]
19	Углекислый калий (1) – углекислый натрий (2), $t_{min}$	[7]
Этерификация $A + B \leftrightarrow C + D$		
20	Капроновая кислота (1) – этиловый спирт (2)	$50^\circ\text{C}$ [8]
21	Молочная кислота (1) – этиловый спирт (2)	$50^\circ\text{C}$ [8]
Образование ацеталей $A + 2B \leftrightarrow C + D$		
22	Масляный альдегид (1) – этиловый спирт (2)	$25^\circ\text{C}$ [9]
23	Бензальдегид (1) – изоамиловый спирт (2)	$25^\circ\text{C}$ [9]

Постоянные коэффициенты  $A_m$  для различных свойств двухкомпонентных систем, вычисленные по уравнениям (1)–(7)

Система	Постоянные коэффициенты $A_m$								$\varepsilon$
	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	$A_7$	
1	-9,25	43,37	-10,17	21,51	46,14				0,140
2	-0,12	-4,75	0,26	-1,74	-10,06	-1,51	11,11		0,022
3	-0,28	-3,64	4,57	-3,74	-10,93				0,034
4	0,393	-3,56	7,30	-3,21	-27,90	0,312	20,59		0,030
5	-11,7	-6,8	4,71						0,207
6	-72,37	77,4,8	-98,42	90,11	77,35	-41,16	-287,5	237,8	0,248
7	-36,3	31,22	-34,16	4,62	32,67	30,01	-61,06		0,149
8	-37,25	23,41	-30,31	82,46	-11,73	-152,1	-52,85	184,5	0,181
9	-58,8	18,5	-119,9	154,9	294,3	-517,5	-496,2	652,5	0,550
10	-44,01	4,31	-28,64	22,93	-35,48				0,104
11	-72,3	38,74	-67,80	99,61	-125,5				0,572
12	-23,8	3,37	-1,83	33,44	-8,36	-22,36			0,038
13	30,05	-12,46	-10,00	17,58					0,091
14	0,067	0,0329	-0,243	-0,062	0,139	-0,016	-0,098		0,0006
15	0,834	-0,315	0,178						0,0048
16	1,38	-1,57	2,949	-5,872	-7,595	15,28	14,68	-20,25	0,0164
17	-293	-17,97	899,9	993,4	-1564	-1746			1,059
18	-400	411,4	-198,8	-338,0	341,5				1,444
19	-630	252,4	8,77	-26,27	194,6				0,733
	$A_0$	$A_1$	$A_2$			$4\ln K_s$	$K_1$	$K_2$	$\varepsilon$
20	1,003	0,6671	-0,9985			4,447	7,338	0,763	0,055
21	2,659	-0,3602	0,0296			5,535	5,510	0,176	0,093
22	-1,754	0,2598				2,671	3,095	2,953	0,012
23	-4,917	-0,3759				-11,23	0,198	0,215	0,034

Концентрационные зависимости равновесных растворов определяются различием в энергиях молекулярного взаимодействия между молекулами одного и разных

сортов, образованием локальных структур, а также ориентационной корреляцией молекул [1, с. 122], что и отражается на геометрии диаграмм свойство – состав.

### Библиографический список

1. Дуров, В.А. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов : учеб. пособие / В.А. Дуров, Е.П. Агеев. – М., 1987.
2. Назмутдинов, А.Г. Концентрационные зависимости критических температур бинарных смесей с неводными компонентами / А.Г. Назмутдинов, Е.В. Алексин, Т.Н. Нестерова // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, №11.
3. Коган, В.Б. Равновесие между жидкостью и паром : справ. пособие / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М. ; Л., 1966. – Кн. 1, 2.
4. Коган, И.В. Равновесие жидкость – пар в системе перфторбензол – бензол (образование двух азеотропов) / И.В. Коган, А.Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. – 1972. – №8.
5. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М., 1976.
6. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1 : Двойные системы / под ред. Н.К. Воскресенской. – М. ; Л., 1961.
7. Справочник химика. Т. III / под ред. Б.П. Никольского. – М. ; Л., 1964.
8. Фиалков, Ю.Я. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Реакции этерификации / Ю.Я. Фиалков, Г.Н. Фенерли // Журнал общей химии. – 1966. – Т. 36, №6.
9. Фиалков, Ю.Я. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Образование ацеталей / Ю.Я. Фиалков, Г.Н. Фенерли // Журнал общей химии. – 1966. – Т. 36, №6.