

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

Математические модели концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем: интерполяция и экстраполяция

A.Yu. Grinevich, V.S. Smorodinov, N.M. Oskorbin

Mathematical Models of Concentration Dependence of Equilibrium Properties of Two-component Systems: Interpolation and Extrapolation

Уравнения концентрационной зависимости параметров химического или фазового равновесия разделены на две группы. Интерполяционные уравнения применяют тогда, когда свойства компонентов или их предельные значения известны. Такие зависимости можно описать с помощью уравнения Редлиха–Кистера. Экстраполяционные уравнения используют, если предельные значения свойств компонентов или растворов не известны заранее. Такие зависимости можно описать с помощью степенного ряда Тейлора. Приведены шесть соответствующих уравнений и примеры математического описания экспериментальных данных.

Ключевые слова: жидкие системы, математическая модель, приведенная ошибка.

The equations of concentration dependence of chemical or phase balance parameters are divided into two groups. The interpolation equations apply when properties of components or their limiting values are known. Such dependences are described by the Redlich–Kister equation. The extrapolation equations are used if limiting values of components or solutions properties were unknown beforehand. Such dependences can be described by means of Taylor's sedate number. Six corresponding equations and examples of the mathematical description of experimental data are resulted.

Key words: liquid systems, mathematical model, given mistake.

Вопрос о выборе и построении математических моделей концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных (а также трехкомпонентных) систем появился при математическом моделировании химических равновесий реакций обменного взаимодействия в жидких системах [1, с. 967; 2, с. 973]. Это реакции типа



Примеры реакций: этерификации (1) и образования ацеталей (2). К равновесным свойствам таких систем отнесены: N – выход реакции, или мольная доля продукта С или D в равновесной смеси; K_N – эмпирическая константа равновесия; ξ_A , ξ_B – степень превращения компонента в равновесной смеси. С помощью математического анализа пределов K_N и ξ_i было показано, что пределы ξ_i^∞ при $x_i \rightarrow 0$ зависят от стехиометрического коэффициента данного компонента [3, с. 2072].

Целью данной работы является выбор и обоснование уравнений концентрационной зависимости равновесных свойств при математическом моделировании химического равновесия.

Более всего изучено описание термодинамических свойств растворов при помощи избыточных термодинамических функций G^E (верхний индекс E от лат. *excessive*). Это разность между термодинамической функцией неидеального раствора и значением этой функции соответствующего гипотетического идеального раствора, она является мольно-аддитивной функцией состава раствора. Скэтчардом, а также Редлихом и Кистером [4, с. 129] было применено разложение функции $G^E/x_1 \cdot x_2$ в ряд по степеням $x_1 - x_2 = 2x_1 - 1$

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{m=0}^m A_m (x_1 - x_2)^m = x_1 (1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m,$$

где A_m – функция температуры (или давления).

Сюда относятся теплоты смешения жидкостей H^E , избыточная энтропия S^E и другие функции.

На основе уравнения Редлиха – Кистера можно для любого равновесного свойства записать:

$$y = y_{\text{аод}} + y^E = \sum x_i y_i + x_1 (1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m,$$

где $y_{\text{аод}} = x_1 y_1 + x_2 y_2$ – мольно-аддитивное значение свойства; $y_i \equiv y_1, y_2$ – свойства индивидуальных

компонентов; y^E – избыточное значение свойства. К таким свойствам отнесены критические температуры смесей, давление насыщенного пара, температура кипения, температура плавления твердых растворов непрерывного ряда, состав пара x_i (как функция состава раствора x_i) и др. [5, с. 2068, 6, с. 83].

Многие уравнения для избыточной энергии Гиббса g^E и рациональных коэффициентов активности γ_i в растворах неэлектролитов представлены в виде полинома. Наибольшее применение нашли уравнения Маргулеса и Редлиха – Кистера [7, с. 198]. Лишь уравнение Ван-Лаара выведено с помощью физических представлений о свойствах растворов. Все эти уравнения различаются по числу постоянных коэффициентов и точности, используются для аппроксимации $\ln \gamma_i$.

При построении математической модели химического равновесия авторами [8, с. 169] предложено разложение непрерывной и гладкой функции Гиббса $\ln K_N = -\Delta G/RT = f(\Delta_1, \Delta_3)$ в кратный степенной ряд Тейлора [9, с. 145], где $\Delta_1 = x_1 - x_2 = N_1 - N_2$, и $\Delta_3 = x_3 - x_4 = N_3 - N_4$, x_i, N_i – аналитический (неравновесный) и равновесный состав, мольные доли соответственно; $K_N = \frac{N^2}{N_1 N_2}$.

Для химического равновесия в двухкомпонентной системе А – В ($\Delta_3 = 0$) на основе ряда Тейлора [9, с. 145] имеем:

$$\ln K_N = A_0 + \sum A_m (2x_1 - 1)^m,$$

где A_m – частные производные разных порядков от искомой функции $\ln K_N$ по переменным состава $\Delta_1 = 2x_1 - 1$; коэффициент $A_0 = \ln K_S$ относится к смеси стехиометрического состава, которая рассматривается по Гиббсу как независимый компонент S ; для такой смеси $\Delta_1 = 2x_1 - 1 = 0$.

Проведенный авторами анализ уравнений концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем (значения x_i изменяются от нуля до единицы) показал, что эти уравнения можно разделить на две группы:

I. Интерполяционные формулы применяют, если свойства компонентов известны, в том числе равны единице или нулю (свойства раствора не зависят от свойства компонентов). Это давление насыщенного пара над раствором, температура кипения или плавления, избыточные термодинамические свойства растворов, степень равновесного превращения компонента со стехиометрическим коэффициентом $\nu_i = 1$. Такие уравнения можно записать на основе формулы Редлиха – Кистера. Два искомых уравнения имеют следующий вид:

$$N = x_1 (1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (3)$$

$$\xi_1 = \frac{N}{x_1} = (1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (4)$$

$$\xi_2 = \frac{N}{(1 - x_1)} = x_1 \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m. \quad (5)$$

II. Экстраполяционные формулы применяют тогда, когда предельные свойства растворов (при $x_1 \rightarrow 0$ или $x_1 \rightarrow 1$) неизвестны для обоих или одного предела. Сюда можно отнести предельные константы равновесия $K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} K_N$, $K_2 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} K_N$, а также предельную степень превращения компонента В в реакции типа 2 при $\nu_2 = 2$.

Чтобы свести реакцию II типа к реакции типа 1, формально вместо понятия «мольная доля x_i » используем понятие «эквивалентная доля \bar{X}_1 », в которой две молекулы В рассматриваются как одна частица:

$$\begin{aligned} \bar{X}_1 &= (x/\nu_1) / \sum (x_i/\nu_i) = \\ &= xv / [1 + (v - 1)x] = 2x / (1 + x), \end{aligned}$$

где x – мольная доля компонента А.

При отсутствии информации о функции и ее пределах авторами рекомендуется ряд Тейлора [9, с. 145], который для исследуемых функций имеет вид:

$$\ln K_N = A_0 + \sum_{m=1}^m A_m (2\bar{X}_1 - 1)^m, \quad (6)$$

$$\xi_2 = A_0 + \sum_{m=1}^m A_m (2\bar{X}_1 - 1)^m. \quad (7)$$

Особенностью уравнений (3)–(7) является то, что постоянный коэффициент A_0 всегда достаточно известен и относится к смеси стехиометрического состава $x_1 = 0,5$. Следует отметить, что при этом степени превращения компонентов одинаковы $\xi_1 = \xi_2$, как следует из расчетных формул [3, с. 2072].

Учитывая связь логарифмов коэффициентов активности с избыточной парциальной функцией Гиббса $\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$, можно по аналогии с формулами (6) и (7) записать

$$\ln \gamma_1 = A_0 + \sum_{m=1}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (8)$$

$$\ln \gamma_2 = A_0 + \sum_{m=1}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (9)$$

полагая, однако, что в одной и той же системе при $x_1 = 0,5$ коэффициенты активности компонентов различны, а именно $\ln \gamma_1 \neq \ln \gamma_2$.

На основе известных формул

$$K_a = K_N \Pi \gamma, \quad \ln K_N = \ln K_a - \ln \Pi \gamma,$$

с учетом уравнений для логарифмов коэффициентов активности (8)–(9) получим для эмпирической константы равновесия приведенное ранее выражение (6); здесь обозначены: K_a – термодинамическая константа равновесия, выраженная через активности; $\Pi \gamma$ – произведение коэффициентов активности, записанное аналогично K_N и с учетом стехиометрических коэффициентов.

Необходимое число постоянных коэффициентов уравнений (3)–(9) определяют по минимуму абсолютной ошибки (или среднего модуля ошибки), скоррелированной с учетом числа определяемых постоянных коэффициентов уравнения, которые обозначим через l . Оценку качества математической модели проводят по приведенной (безразмерной) ошибке:

$$\gamma_{\text{привед}} = \frac{\frac{1}{n-l} \sum_{i=1}^n |\bar{y}_{i,\text{эксп}} - y_{i,\text{расчет}}|}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{i,\text{эксп}}|} \cdot 100\%$$

где n – число экспериментальных данных; $(n - l)$ – число степеней свободы при заданном значении l .

Постоянные параметры интерполяционных и экстраполяционных уравнений для равновесных свойств двухкомпонентных систем.

Коэффициенты активности.

1. Ацетон (1) – гептан (2), 50 °С.
 2. Ацетонитрил (1) – четыреххлористый углерод (2), 45 °С.
- Этерификация.
3. Капроновая кислота (1) – этиловый спирт (2), 50 °С.
 4. Молочная кислота (1) – этиловый спирт (2), 50 °С.

| Система | Свойство | Число данных | Уравнения | Постоянные коэффициенты | | | | | Пределы при | | Ошибка, % |
|---------|--|--------------|-----------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|---------------------|---------------------|-----------|
| | | | | A_0 | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 | $x_1 \rightarrow 0$ | $x_1 \rightarrow 1$ | |
| 1 | $\ln \gamma_1$ $\ln \gamma_2$ | 8 | 5 | 0,419 | -0,727 | 0,273 | -0,058 | 0,128 | 1,57 | 0 | 0,74 |
| | | | 6 | 0,440 | 0,754 | 0,410 | 0,156 | 0,080 | 0 | 1,86 | 1,26 |
| 2 | $\ln \gamma_1$ $\ln \gamma_2$ | 10 | 5 | 0,389 | -0,776 | 0,500 | -0,339 | 0,226 | 2,23 | 0 | 0,19 |
| | | | 6 | 0,485 | 0,830 | 0,266 | 0,039 | 0,118 | 0 | 1,73 | 0,54 |
| 3 | N ζ_1 ζ_2 $\ln K_N$ | 10 | 1 | 1,269 | 0,269 | -0,610 | -0,395 | 0,470 | 0 | 0 | 0,83 |
| | | | 2 | 1,266 | 0,244 | -0,509 | -0,295 | 0,203 | 1 | 0 | 0,43 |
| | | | 2a | 1,270 | 0,251 | -0,601 | -0,310 | 0,390 | 0 | 1 | 0,45 |
| | | | 3 | 1,101 | 1,293 | -0,416 | -0,143 | 0,119 | -0,346 | 1,954 | 1,76 |
| 4 | N ζ_1 ζ_2 $\ln K_N$ | 10 | 1 | 1,330 | 0,240 | -0,786 | -0,358 | 0,619 | 0 | 0 | 0,50 |
| | | | 2 | 1,318 | 0,282 | -0,479 | -0,464 | -0,016 | 1 | 0 | 1,14 |
| | | | 2a | 1,328 | 0,215 | -0,716 | -0,250 | 0,423 | 0 | 1 | 0,53 |
| | | | 3 | 1,376 | 1,223 | -0,594 | 0,112 | -0,107 | -0,661 | 2,010 | 1,09 |

В таблице приведены результаты расчетов по формулам (8) и (9) с помощью метода наименьших квадратов для двух систем.

1. Ацетон (3) – гептан (4), значения $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ были получены по данным о равновесии жидкость – пар [10, с. 132];

2. Ацетонитрил (3) – четыреххлористый углерод (4), коэффициенты активности компонентов получены на основании данных о релеевском рассеянии света [4, с. 116].

Отметим, что полученные численные значения предельных коэффициентов активности $\ln \gamma_1^\infty$ и $\ln \gamma_2^\infty$ достаточно точно совпадают с опубликованными

ранее данными для системы ацетонитрил (3) – четыреххлористый углерод (4) [11, с. 184, 181].

В таблице приведены также результаты расчетов по (3)–(7) для двух систем с химическим равновесием типа 1 [1, с. 967]. Данная работа в конечном итоге направлена на определение термодинамической константы равновесия K_a по четырем предельным константам равновесия K_A , K_B , K_C и K_D , относящимся к частным стандартным состояниям [8, с. 169].

Экспериментальные данные и результаты математического моделирования химического равновесия типа 2 подготовлены для следующего сообщения.

Библиографический список

1. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Реакции этерификации // Журнал общей химии. – 1966. – Т. 36. – №6.
2. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Образование ацеталей // Журнал общей химии. – 1966. – Т. 36. – №6.
3. Смородинов В.С. Влияние стехиометрии химических реакций на предельную степень превращения реагента в двойных системах // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. – №11.
4. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов : учебное пособие. – М., 1987.
5. Назмутдинов А.Г., Алексин Е.В., Нестерова Т.Н. Концентрационные зависимости критических температур бинарных смесей с неводными компонентами // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – №11.
6. Смородинов В.С., Оскорбин Н.М., Гриневич А.Ю. Математическое моделирование концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем // Известия Алт. ун-та. – 2009. – №3 (63).
7. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровский Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. – Л., 1989.
8. Смородинов В.С., Оскорбин Н.М., Гриневич А.Ю. Оценка качества математической модели химического равновесия $A + B \leftrightarrow C + D$ в жидких системах произвольного состава // Известия Алт. ун-та. – 2010. – 3/2 (67).
9. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике: для научных сотрудников и инженеров. – М., 1974.
10. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. О расчете термодинамических функций растворов неэлектролитов на основании данных о равновесии жидкость – пар // Химия и термодинамика растворов. – Л., 1964.
11. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашов И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л., 1982.