

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

**Математическое моделирование
концентрационной зависимости давления
насыщенного пара трехкомпонентных систем
и определение коэффициентов активности**

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

**Mathematical Modeling of Concentration Dependence
of Saturation Pressure of Ternary Systems
and Definition of Activity Coefficients**

Обоснованы уравнения концентрационной зависимости логарифмов коэффициентов активности трехкомпонентных жидких систем. Проведены их вычисления по экспериментальным справочным данным по давлению насыщенного пара трех- и двухкомпонентных жидких систем. При вычислении постоянных коэффициентов моделей использован нелинейный метод наименьших квадратов.

Ключевые слова: жидкие системы, давление насыщенного пара, коэффициенты активности, математическая модель.

При расчете химического равновесия в жидких системах известны две трудности. Это недостаток справочных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных жидкостей и необходимость экспериментального определения коэффициентов активности или их приближенного расчета по эмпирическим уравнениям.

В данной работе рассматриваются другие способы учета неидеальности жидких систем. Целью работы является обоснование перехода от уравнений равновесных свойств двухкомпонентных систем [1, с. 83; 2, с. 136] к уравнениям трехкомпонентных и многокомпонентных систем. Сначала рассмотрим двухкомпонентные системы.

Различают прямые задачи термодинамики жидких систем – это расчет равновесных свойств систем по справочным данным свойств жидкостей и теоретическим уравнениям. Обратные задачи представляют собой математическое моделирование концентрационной зависимости равновесных свойств смесей и вычисление постоянных параметров модели по экспериментальным данным. Известно несколько способов решения обратных задач.

1. Если свойства компонентов известны, то возможно использование уравнения для избыточных тер-

The paper substantiates equations of concentration dependence of logarithms of activity coefficients of ternary liquid systems. Their calculations under the experimental data on saturation pressure of three- and bipropellant liquid systems are made. When calculating constant quotients of models the nonlinear least square method is used.

Key words: liquid systems, saturation pressure, activity coefficients, mathematical model.

модинамических функций [3, с. 116, 129]. На примере анализа давления насыщенного пара таких смесей можно записать для изотермных условий:

$$P = P_{\text{адд}} + P_{\text{изб}} = \sum_{i=1}^2 P_i^0 x_i + x_1 x_2 \sum_{m=0}^m A_m (x_1 - x_2)^m, \quad (1)$$

где $P_{\text{адд}}$ – мольно-аддитивное свойство гипотетического идеального раствора, в случае давления пара вычисляется по закону Рауля, P_i^0 – давление насыщенного пара над i -компонентом, x_i – мольные доли компонентов в жидкой смеси, $P_{\text{изб}} \equiv P^E$ – избыточное давление (верхний индекс E от лат. *excessive*) – это разность между термодинамическим свойством неидеального раствора и значением этого свойства соответствующего гипотетического идеального раствора.

Избыточная функция P^E в уравнении (1) выражена с помощью соотношения Скэтчарда, а также Редлиха и Кистера. В этом уравнении A_m – постоянные коэффициенты, зависящие от температуры (или давления) и знака отклонения от закона Рауля. Ограничиваясь уравнением четвертой степени по суммарному показателю степени концентрации x_i , примем $m = 2$. Уравнения вида (1) пригодны для интерполяции опытных данных по равновесным свойствам.

2. Если свойства предельно разбавленных растворов ($x_i \rightarrow 0$, $x_i \rightarrow 1$) не известны, то для равновесного

свойства при непрерывной и гладкой функции удобно использовать степенной ряд Тейлора [4, с. 169]. Так, для эмпирической константы химического равновесия $K_N A+B \leftrightarrow C+D$, учитывая ее связь с функцией Гиббса $\ln K_N = -\Delta G/RT$, получим

$$\ln K_N = a_0 + \sum_{m=1}^m a_m (x_1 - x_2)^m, \quad (2)$$

где $K_N = (N_3 \cdot N_4)/(N_1 \cdot N_2)$ – концентрационная часть константы равновесия, x_i, N_i – аналитический и равновесный составы, мольные доли, a_m – частные производные разных порядков от некой функции $\ln K_N$ по переменным состава $\Delta_1 = N_1 - N_2 = x_1 - x_2$, $a_0 \equiv \ln K_S$, $K_S \equiv K_N$ при $x_1 = x_2 = 0,5$.

Уравнение (2) применимо для экстраполяции опытных данных по химическому равновесию.

Для экстраполяции опытных данных по коэффициентам активности в двухкомпонентных системах применяют специально подобранные соотношения. Одним из них является уравнение Маргулеса [5, с. 198]:

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3x_1^2 D_{12}] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2x_2(A_{12} - A_{21} - D_{12}) + 3x_2^2 D_{12}] \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где A_{12}, A_{21} – это предельные коэффициенты активности γ_i^∞ , а именно $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$ при $x_1 \rightarrow 0$ и $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$ при $x_1 \rightarrow 1$, D_{12} – подгоночный коэффициент.

Согласно анализу закона Рауля для неидеальных жидких систем запишем для давления насыщенного пара

$$\begin{aligned} P &= \sum_{k=1}^2 p_i^0 a_i = \sum_1^2 p_i^0 x_i \gamma_i = \sum_{i=1}^2 p_i^0 x_i e^{\ln \gamma_i} = \\ &= p_1^0 x_1 e^{\ln \gamma_1} + p_2^0 x_2 e^{\ln \gamma_2}, \end{aligned} \quad (4)$$

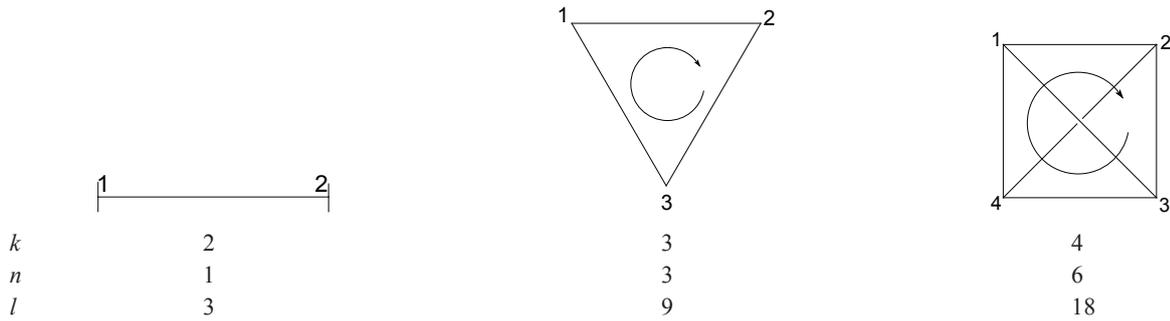
где a_i – активности компонентов.

Для перехода к трех- и многокомпонентным системам необходимо учесть число пар компонентов и соответствующее число постоянных коэффициентов уравнений концентрационной зависимости свойств смесей или отдельных компонентов. Это следует из рисунка 1.

Давление насыщенного пара для трехкомпонентной системы запишется так:

$$P = \sum_{i=1}^k p_i^0 x_i + \sum_{n=1}^n \left[x_i x_j \sum_{m=0}^m A_m (x_i - x_j)^m \right], \quad (5)$$

где x_i, x_j – мольные доли для пары компонентов.



1, 2, 3, 4 – номера компонентов. k – число компонентов системы, n – число их пар, l – число постоянных параметров,

$$n = \frac{1}{2}k(k-1), \quad l = 3 \frac{1}{2}k(k-1).$$

Рис. 1. Схематическое изображение числа пар компонентов в зависимости от числа компонентов системы

Это же соотношение сохранится и для многокомпонентной системы, в частности для рассматриваемого химического равновесия при $k = 4, n = 6$ и $l = 16$.

Чтобы получить уравнения для логарифмов коэффициентов активности в трехкомпонентной системе, сначала надо записать уравнения аналогично (3) для двух других пар компонентов (2 – 3) и (3 – 1). Всего получим шесть уравнений, из которых составляем три искомого уравнения (6).

Уравнения логарифмов коэффициентов активности:

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3x_1^2 D_{12}] + \\ &+ x_3^2 [A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13} - D_{31}) + 3x_1^2 D_{31}] \\ \ln \gamma_2 &= x_3^2 [A_{23} + 2x_2(A_{32} - A_{23} - D_{23}) + 3x_2^2 D_{23}] + \\ &+ x_1^2 [A_{21} + 2x_2(A_{12} - A_{21} - D_{12}) + 3x_2^2 D_{12}] \\ \ln \gamma_3 &= x_1^2 [A_{31} + 2x_3(A_{13} - A_{31} - D_{31}) + 3x_3^2 D_{31}] + \\ &+ x_2^2 [A_{32} + 2x_3(A_{23} - A_{32} - D_{23}) + 3x_3^2 D_{23}] \end{aligned} \right\}. \quad (6)$$

Обозначения постоянных коэффициентов показаны на рисунке 2.

По аналогии с уравнением (4) для трехкомпонентных неидеальных систем запишем

$$\begin{aligned} P &= \sum_{i=1}^3 p_i^0 a_i = \sum_{i=1}^3 p_i^0 x_i \gamma_i = \sum_{i=1}^3 p_i^0 x_i e^{\ln \gamma_i} = \\ &= p_1^0 x_1 e^{\ln \gamma_1} + p_2^0 x_2 e^{\ln \gamma_2} + p_3^0 x_3 e^{\ln \gamma_3}. \end{aligned} \quad (7)$$

После подстановки (6) в (7) при заданном составе жидкой фазы (x_1, x_2, x_3) и равновесном давлении (P) с помощью нелинейного метода наименьших квадратов вычисляем 9 постоянных коэффициентов уравнения (6): $A_{12}, A_{21}, A_{23}, A_{32}, A_{31}, A_{13}, D_{12}, D_{23}, D_{31}$ и, следовательно, коэффициенты активности $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ и их предельные значения.

Для оценки качества модели можно найти приведенную ошибку:

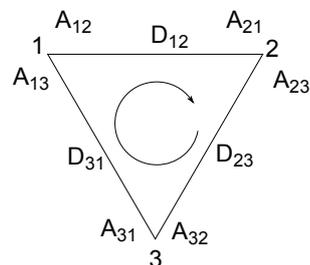
$$\gamma_{\text{привед}} = \frac{\frac{1}{n-l} \sum_{i=1}^n |\bar{y}_{i,\text{эксп}} - y_{i,\text{расчет}}|}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{i,\text{эксп}}|} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где n – количество экспериментальных данных, l – число постоянных коэффициентов, $(n - l)$ – число степеней свободы при заданном значении l . Выбор среднего значения $P_{\text{эксп}}$ в знаменателе формулы (8) можно проводить разными способами.

Оценка ошибки вычисления коэффициентов активности в трехкомпонентных системах пока невозможна из-за отсутствия их справочных данных.

Далее приводятся результаты расчетов для двух- и трехкомпонентных систем по уравнениям (4), (5) и (7) на основании справочных экспериментальных

данных давления насыщенного пара в изотермических условиях [6], а также [7]. Предельные коэффициенты активности γ_i^∞ в двухкомпонентных системах иногда можно сравнивать с их справочными значениями [8, с. 181].



1, 2, 3 – номера компонентов
Рис. 2. Постоянные коэффициенты уравнений (6) для трехкомпонентных жидких систем

Таблица 1

К определению коэффициентов активности по давлению насыщенного пара в двухкомпонентных жидких системах по уравнению (4)

Номер системы	Число данных	Температура, °С	Постоянные коэффициенты уравнения (3)			Ошибка P , %
			A_{12}	A_{21}	D_{12}	
1	12	39,9	0,552	0,362	-0,281	0,3
	11	54,9	0,677	0,413	-0,069	0,1
2	9	30	1,575	1,823	0,256	0,9
3	15	50	0,989	2,035	0,930	1,1
4	14	50	0,754	0,784	0,578	0,5
5	24	49,99	0,277	0,362	0,144	0,2
6	9	20	0,632	0,962	0,049	0,5
	12	40	1,037	0,665	0,161	0,8
	12	55	1,130	0,666	0,276	0,5
	12	75	1,151	0,777	0,623	0,5
7	11	50	0,295	0,505	0,321	0,4
	11	60	0,301	0,501	0,314	0,3
	11	70	0,311	0,507	0,347	0,3
8	6	30,3	2,679	2,251	2,888	0,7
	9	49,9	2,633	1,496	1,644	0,5
	9	65,9	2,622	1,444	1,654	0,6
	9	79,8	2,598	1,360	1,580	0,5

Таблица 2

Математическое моделирование давления насыщенного пара в трехкомпонентных жидких системах по уравнению (5)

Число данных	Номер системы в перечне						
	9	10	11	12	13	14	
	24	39	39	39	39	13	13
t , °С	70	50	25	25	25	38,5	55
A_0	299,43	585,01	-145,79	767,23	-153,74	348,35	352,91
A_1	20,43	2,67	-75,31	-30,39	-135,63	-625,77	-2308,3
A_2	157,06	699,28	-140,98	175,02	-102,11	-89,32	-2390,3
B_0	-3,67	523,93	637,62	84,67	524,54	571,93	1052,2
B_1	-39,88	-57,19	149,66	-9,35	-89,17	-130,21	179,17
B_2	-37,04	496,97	332,71	-99,75	186,10	591,82	1108,1
C_0	193,24	220,89	133,66	-169,20	104,83	823,35	1942,9
C_1	-8,77	-61,75	-128,89	192,16	-76,26	-513,81	-1750,0
C_2	2,80	40,31	166,56	46,15	167,16	1514,8	5026,3
Ошибка P , %	0,23	0,49	0,86	0,57	0,34	0,35	0,58

К определению коэффициентов активности по давлению насыщенного пара трехкомпонентных жидких систем по уравнению (7)

Число данных	Номер системы в перечне						
	9	10	11	12	13	14	
	24	39	39	39	39	13	13
$t, ^\circ\text{C}$	70	50	25	25	25	38,5	55
A_{12}	1,543	0,619	-0,68	-0,08	-0,270	1,004	0,496
A_{21}	0,507	2,473	-1,990	-0,312	-1,046	-0,577	-3,498
A_{13}	2,366	-0,333	0,438	-0,282	0,421	2,648	2,399
A_{31}	0,339	0,095	0,727	-1,017	0,448	4,361	6,053
A_{23}	1,788	1,956	1,643	0,263	1,127	0,210	1,078
A_{32}	-2,437	1,087	1,115	-0,055	0,874	0,318	0,693
D_{12}	2,215	-0,541	-3,725	2,632	-0,969	-7,437	-12,15
D_{23}	-0,306	-2,303	-1,925	-0,201	-1,085	-9,286	-7,345
D_{31}	0,189	-4,248	-0,798	0,455	-0,749	0,128	2,369
Ошибка $P, \%$	0,5	1,3	1,2	0,5	0,7	0,5	0,1

Отметим, что в двухкомпонентных жидких системах спирты – вода наблюдаются заниженные значения предельных коэффициентов активности, вычисленных по давлению пара, по сравнению со справочными. Для повышения точности расчетов требуется увеличение степени исходных полиномов и соответственно числа постоянных коэффициентов, что усложняет вычисления в случае многокомпонентных систем.

Перечень жидких систем, использованных для моделирования давления насыщенного пара и определения коэффициентов активности:

Двухкомпонентные системы

1. Метанол (1) – вода (2) [7, с. 470].
2. Метилловый спирт – нитрометан [6, с. 447].
3. Четыреххлористый углерод – бутиловый спирт [6, с. 402].
4. Четыреххлористый углерод – метилэтилкетон [6, с. 402].

5. Четыреххлористый углерод – этилацетат [6, с. 401].

6. Этанол – вода [7, с. 470].

7. Метилловый спирт – изобутиловый спирт [6, с. 488].

8. Пропанол-1 – вода [7, с. 471].

Трехкомпонентные системы

9. Бензол (1) – гексан (2) – циклогексан (3) [6, с. 1263].

10. Четыреххлористый углерод – этиловый спирт – бензол [6, с. 1141].

11. Хлороформ – ацетон – сероуглерод [6, с. 1120].

12. Хлороформ – ацетон – метилаль [6, с. 1155].

13. Хлороформ – метилаль – сероуглерод [6, с. 1131].

14. Метилловый спирт – бензол – циклогексан [6, с. 1194].

Примечание: названия жидкостей взяты из двух разных источников, поэтому различаются.

Библиографический список

1. Смородинов В.С., Оскорбин Н.М., Гриневич А.Ю. Математическое моделирование концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем // Известия АлтГУ. – 2009. – №3(63).
2. Гриневич А.Ю., Смородинов В.С., Оскорбин Н.М. Математическое моделирование концентрационной зависимости равновесных свойств двухкомпонентных систем: интерполяция и экстраполяция // Известия АлтГУ. – 2011. – №3/2 (71).
3. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов : учебное пособие. – М., 1987.
4. 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 АлтГУ. – 2010. – №3/2(67).
5. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. – Л., 1989.
6. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М.; Л., 1966. – Кн. 1, 2.
7. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. – СПб., 2007. – Т. 4.
8. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашов И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л., 1982.