

*Групповые модели
многокомпонентных растворов,
их применение для оценки
термодинамических функций
веществ*

Докладчик Лебедев Л.Г.

* Для чего нужны групповые модели?

* Неизвестна система исследования

*Пример: экстракция РЗЭ
экстрагенты: ТБФ, ДЭГФК,
растворители: ортоксилол, гексан, толуол и тд.*

* Экспериментальные исследования слишком затратные (по времени и/или по деньгам) или проведение точного эксперимента невозможно

Пример: образование нестехиометрических фаз при получении синтетических алюмосиликатов

* Что такое метод групповых вкладов?

Определение: Это метод оценки и предсказания термодинамических и других свойств на основе молекулярной структуры веществ

* Как применить метод групповых вкладов?

Надо: представить молекулы в виде совокупностей некоторых химических групп, которые дают вклады в свойства системы

Три составляющих успешного применения этого метода:

- * Выбрать класс молекул, для которых этот метод будет использоваться
- * Удачно выделить химические группы + выбрать математическую модель вклада

* Классический пример модель UNIFAC

* (UNIQUE Functional-group Activity Coefficients)

Объекты: органические молекулы

Группы: Любые «подходящие» структурные единицы, например, $-\text{CH}_3$, $-\text{COCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и тд.

Математическая модель:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res}$$

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_s v_s (\ln \Gamma_s - \ln \Gamma_s^i)$$

$$\left. \begin{matrix} \Gamma_s \\ \Gamma_s^i \end{matrix} \right\} = f(x_1, x_2, \dots, x_s, T)$$

$\ln \gamma_i$ - коэффициент активности i -той молекулы, *comb* и *res* - комбинаторный и остаточный вклады, v_s - кол-во группы S в молекуле i , Γ_s и Γ_s^i остаточные коэффициенты активности группы S в растворе и в чистой жидкости i

Описывает: VLE, SLE, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении, избыточные свойства (избыточная энтальпия и теплоемкость).

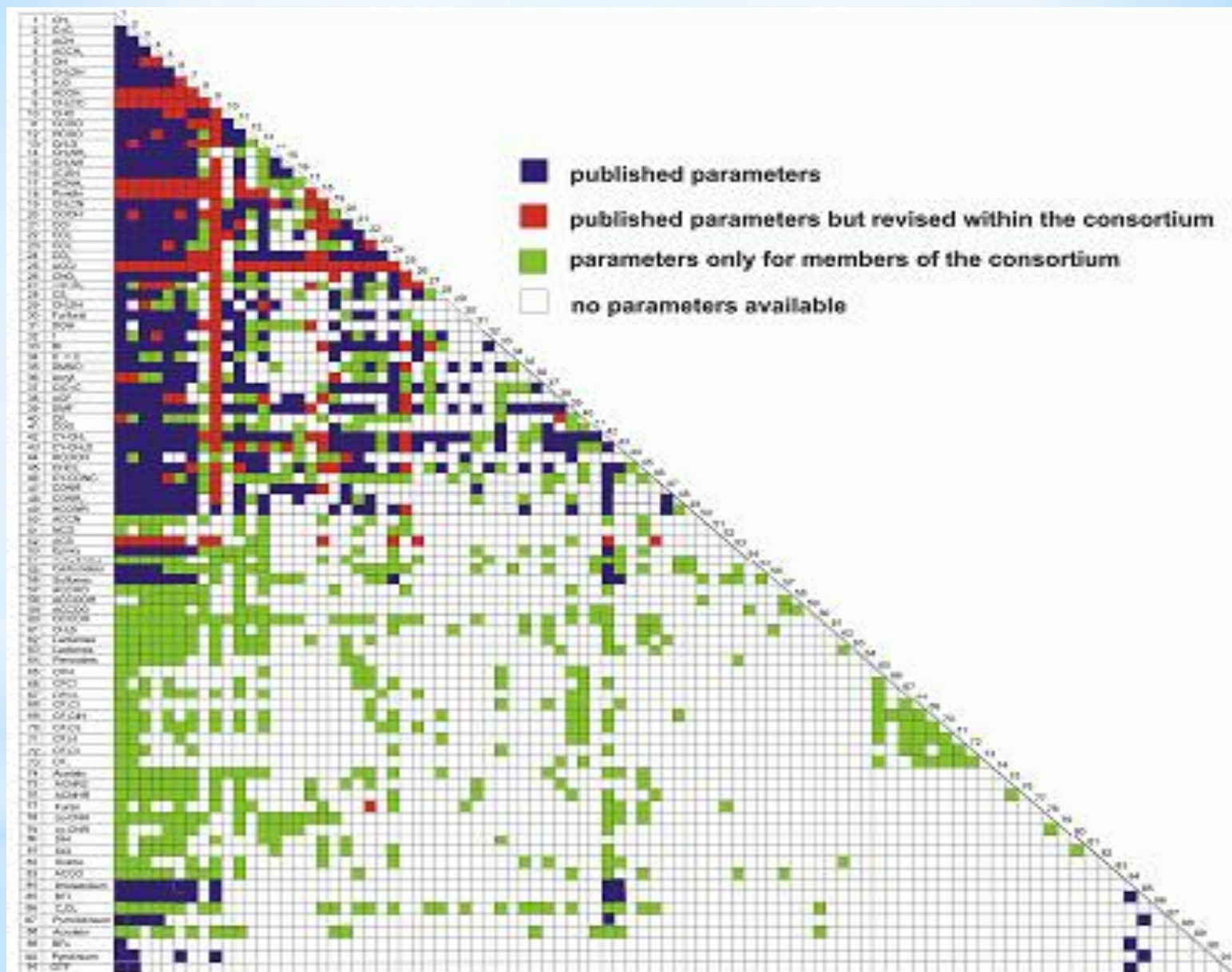


Fig.1: Availability of group interaction parameters for Modified UNIFAC (Dortmund)

* Модель LIQUAC

Объекты: растворы электролитов

Группы: парные взаимодействия, например $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$

Описывает: VLE, SLE, среднеионные коэффициенты активности осмотические коэффициенты

Математическая модель:

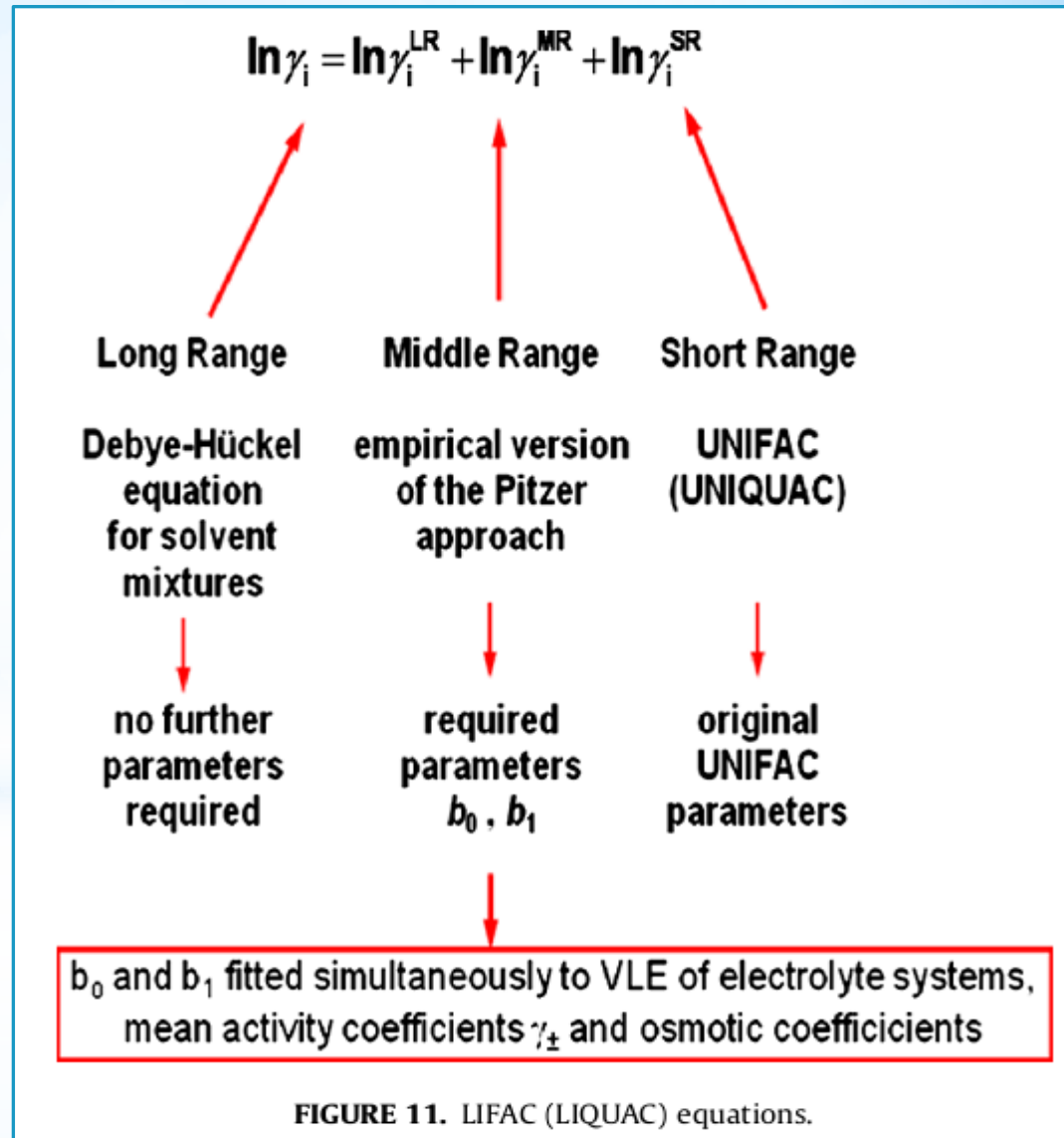


FIGURE 11. LIFAC (LIQUAC) equations.