РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ БАЗ ДАННЫХ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Начальной стадией современных технологических разработок в области химии и материаловедения является физико-химическое моделирование протекающих в системе процессов, в результате которого оцениваются оптимальные условия осуществления реакций (температура, давление, соотношение количеств реагентов, фазовый состав системы, присутствие инертных добавок и т.д.), скорости процессов, теплообмен и массоперенос. Расчеты химических и фазовых равновесий – важнейшая задача химической термодинамики. Теоретическая база таких расчетов была заложена еще в трудах Дж.В.Гиббса. Им было показано, что условию равновесия отвечает экстремум характеристической функции системы при фиксированных естественных переменных или, что практически эквивалентно, равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Поэтому при всем разнообразии формулировок задач на расчеты равновесий все они сводятся к поиску условного экстремума[1] характеристической функции (обычно, энергии Гиббса системы) либо решению системы нелинейных уравнений. Основная тенденция в развитии современной прикладной химической термодинамики – совершенствование способов решения таких задач с использованием достижений математики, вычислительных методов и программирования. Самые крупные программные комплексы, ориентированные на расчеты фазовых и химических равновесий в многокомпонентных системах и занимающие лидирующие позиции в мире, начинали разрабатывать в 70-80-е годы двадцатого столетия; краткие сведения о них даны в Приложении 3. Использованные при их создании подходы и алгоритмы частично устарели, сейчас развитие вычислительных методов и совершенствова-

[1] Условный экстремум (относительный экстремум) - экстремум функции $f(x_1,..., x_{n+m})$ от $n + m$ переменных в предположении, что эти переменные подчинены ещё m уравнениям связи (условиям): $\varphi_k(x_1,..., x_{n+m}) = 0$, $1 \le k \le m$.

ние компьютерной техники привело к появлению новых вычислительных технологий. В данном издании все расчеты фазовых равновесий выполняются с помощью метода «выпуклых оболочек», реализованного в программном комплексе PhDi, учебная демо-версия которого находятся на сайте лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: http://td.chem.msu.ru/.

Теоретические вопросы, касающиеся моделирования и расчета равновесий, изложены в конспективном виде, так как предполагается, что задачи ориентированы на студентов, имеющих базовые представления, необходимые для проведения таких расчетов. В конце раздела приведен перечень публикаций, в которых эта информация представлена более подробно; при необходимости каждый желающий может ознакомиться с ней самостоятельно.

Термодинамические модели фаз

Первым этапом решения задачи расчета равновесий является получение в аналитическом виде зависимостей энергий Гиббса всех фаз системы от термодинамических переменных – температуры, давления и состава, т.е. построение термодинамической модели системы.

Существует несколько определений понятия «термодинамическая модель фазы». В рамках данного практикума под термодинамической моделью мы будем понимать аналитические зависимости термодинамических функций G, H, F, U от независимых переменных T, p, n_i (или x_i), вид которых удовлетворяет граничным условиям поведения соответствующих свойств и при этом позволяет описать имеющиеся термодинамические данные в пределах погрешностей их экспериментального определения. Свойства конденсированной фазы слабо зависят от давления, поэтому энергию Гиббса жидких и твердых растворов при описании химических процессов в области умеренных давлений принято рассматривать как функцию только двух переменных – температуры и состава. Благодаря тому, что все термодинамические функции связаны между собой определенными соотношениями, для нахождения параметров функции $G(T, p,$

n) может быть использована любая доступная информация о термодинамических свойствах или выражаемых с их помощью условий равновесия.

Если известно термическое уравнение состояния фазы $f(T,p,V,\mathbf{n}) = 0$, то аналитическая зависимость энергии Гиббса от термодинамических переменных может быть получена с помощью выражения:

$$G(T,V,n) = \int_V^{\infty}\left(p - \frac{nRT}{V}\right)dV - \sum RT \cdot n_i \ln\frac{V}{n_i RT} + \sum n_i\left(U_i^o - TS_i^o\right) + pV \qquad \text{(XII.1)}$$

где T – температура, V – объём, p – давление, R – универсальная газовая постоянная, n – число молей, n_i – число молей i-го компонента, U – внутренняя энергия, S – энтропия. За редким исключением, уравнения состояния известны только для индивидуальных веществ, поэтому при описании растворов используют различные правила смешения. С их помощью параметры смесей выражают через состав и свойства чистых компонентов. Уравнения состояния широко используются при расчетах парожидкостных равновесий и очень редко для прогнозирования свойств твердых фаз и равновесий с их участием. Поэтому обычно энергию Гиббса конденсированного (жидкого и твердого) раствора, образованного N компонентами, представляют в виде суммы:

$$G(T, x_i) = \sum_{i=1}^{N} x_i G_i^o - TS_{conf} + G^{ex}. \qquad \text{(XII.2)}$$

где первая группа слагаемых представляет собой энергии Гиббса компонентов, второе слагаемое определяется структурой раствора, последнее учитывает взаимодействие частиц между собой, с его помощью описывают отклонение свойств раствора от идеального поведения. Выражение для конфигурационной энтропии S_{conf} можно получить, используя вероятностные представления о распределении частиц. Обычно исходят из равномерного размещения частиц в объеме фазы, что приводит к известному соотношению:

$$S_{conf} = -R\sum_{i}^{N} x_i \ln x_i\ . \qquad \text{(XII.3)}$$

Следует отметить, что такой способ записи S_{conf} является не единственным, например, при описании твердых растворов широко используют модель под-

решеток[2], в этом случае суммирование проводится отдельно по каждой подрешетке, при этом энтропия раствора рассчитывается по формуле:

$$S_{conf} = -R\left(\sum_{катион} n_i \ln x_i + \sum_{анион} n_j \ln x_j\right), \qquad \text{(XII.4)}$$

где n_i, n_j – число молей частиц данного сорта в подрешетке. По способу выражения $G^{ex}(T,x)$ модели растворов условно можно разделить на три группы – полиномиальные, модели локального состава и групповые.

Полиномиальные модели. Эти модели, по сути, представляют собой разложение избыточной энергии Гиббса в ряд по мольной доле одного или нескольких компонентов. При достаточном числе параметров они позволяют воспроизвести сложные концентрационные зависимости термодинамических свойств, измеряемых экспериментально. Степень полинома, необходимая для адекватного описания экспериментальных данных, определяется формой кривой $G^{ex}(x)$ и точностью измерения аппроксимируемого свойства. В общем случае, избыточная энергия Гиббса записывается в виде произведения $G^{ex} = x(1 - x)Z(x,T)$, где $Z(x,T)$ – некоторый полином. Сомножители $x(1 - x)$ обеспечивают корректное предельное поведение функции G^{ex}.

Наибольшее распространение получили ряды Маргулеса и Редлиха-Кистера. В первом случае для бинарного раствора записывается разложение по степеням x – мольной доле второго компонента

$$Z(x,T)/RT = \sum_{i=0}^{k} g_i x^i , \qquad \text{(XII.5)}$$

во втором – по степеням разности мольных долей

$$Z(x,T)/RT = \sum_{i=0}^{k} g_i (x_1 - x_2)^i = \sum_{i=0}^{k} g_i (1 - 2x_2)^i . \qquad \text{(XII.6)}$$

Обычно ограничиваются уравнениями второго или третьего порядка. Так, классическая модель Маргулеса предполагает следующие зависимости избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности раствора:

$$G^{ex} = RTx(1 - x)[(1 - x)A_{21} + xA_{12}], \qquad \text{(XII.7)}$$

[2] Подрешетка – совокупность структурно-эквивалентных позиций в кристалле

$$\ln\gamma_1 = x^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})(1 - x)], \qquad \text{(XII.7а)}$$

$$\ln\gamma_2 = (1 - x)^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x]. \qquad \text{(XII.7б)}$$

Параметры уравнения (XII.7) – логарифмы предельных коэффициентов активности γ^∞: $A_{12} = \ln\gamma_1^\infty$ и $A_{21} = \ln\gamma_2^\infty$. Остальные термодинамические функции могут быть получены из (XII.7) с помощью тривиальных преобразований. Например, энтальпия смешения раствора рассчитывается по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_{\text{mix}}H = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G^{\text{ex}}}{T}\right)\right). \qquad \text{(XII.8)}$$

Уравнения Редлиха – Кистера для избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности компонентов бинарного раствора записываются в виде:

$$G^{\text{ex}} = RTx(1 - x)[A_1 + A_2(x_1 - x_2) + A_3(x_1 - x_2)^2 + ...], \qquad \text{(XII.9)}$$

$$\ln\gamma_1 = x^2[A_1 + A_2(3x_1 - x_2) + A_3(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) + ...], \qquad \text{(XII.9а)}$$

$$\ln\gamma_2 = (1 - x)^2[A_1 - A_2(3x_2 - x_1) - A_3(x_1 - x_2)(5x_2 - x_1) + ...]. \qquad \text{(XII.9б)}$$

В пределе при $x \to 0$ и $x \to 1$: $\ln\gamma_1^\infty = A_1 - A_2 + A_3 + ...$, $\ln\gamma_2^\infty = A_1 + A_2 + A_3 +$. Оба уравнения (XII.8) и (XII.9) приводимы друг к другу, между их коэффициентами существует однозначная связь:

$$A_{12} = A_1 - A_2 + A_3, \qquad A_{21} = A_1 + A_2 + A_3. \qquad \text{(XII.10)}$$

Несомненным достоинством моделей Маргулеса и Редлиха-Кистера является их гибкость; если не ограничиваться начальными членами ряда, то можно воспроизвести практически любую экспериментально наблюдаемую зависимость коэффициентов активности. К недостаткам можно отнести отсутствие учета влияния температуры, математическую формальность этих моделей и необходимость введения дополнительных параметров при описании систем большей размерности. Первые два недостатка условны; в настоящее время при описании твердых растворов широко используются ряды Маргулеса и Редлиха-Кистера с температурно-зависимыми параметрами, например

$$Z(x,T) = \sum_{i=0}^{k}\left(g_{\text{i}0} + g_{\text{i}1}T + g_{\text{i}2}T\ln T + g_{\text{i}3}/T +\right)x^i . \qquad \text{(XII.11)}$$

При ограниченном числе параметров g_i им удается придать некоторый физический смысл, связав их с энергией межчастичных взаимодействий. Так, равенство нулю всех g_i соответствует модели идеального раствора с нулевой потенциальной энергией взаимодействия. Если все коэффициенты обращаются в нуль, за исключением g_{00}, растворы называют регулярными; можно показать, что g_{00} пропорциональна среднему арифметическому энергий взаимодействия частиц А-А и В-В. При $g_{01} \neq 0$ выражение для избыточной энергии Гиббса совпадает с предложенным для модели атермальных растворов. Для таких растворов характерны нулевые значения теплоты смешения.

На практике стараются использовать ряды невысокого порядка, при этом необязательно, чтобы все предыдущие члены ряда присутствовали в разложении. Повышение степени полинома может привести к осцилляции расчетных зависимостей, появлению необоснованных экстремумов, т.е. получению физически противоречивого результата. Как правило, такие полиномы не годятся и для экстраполяции концентрационных зависимостей. При прочих равных условиях отдается предпочтение той модели, которая включает меньшее число варьируемых параметров. Критерием выбора адекватной модели можно считать описание экспериментальных данных в пределах погрешностей их измерения со статистически значимыми параметрами уравнения (XII.11).

Среди полиномиальных моделей особое место занимает уравнение Ван-Лаара, при выводе которого использовались некоторые физические представления. Образование раствора рассматривается как последовательный процесс испарения чистых компонентов, смешения образовавшихся идеальных газов, сжатия и конденсации смеси до исходного давления. Избыточная энергия Гиббса приравнивается избыточной внутренней энергии:

$$G^{ex} = RTx(1-x)\frac{A_{12}A_{21}}{(1-x)A_{12} + xA_{21}}, \qquad \text{(XII.12)}$$

коэффициенты активности компонентов рассчитываются по формулам

$$\ln\gamma_1 = A_{12}\left(\frac{x}{x + (1-x)A_{12}/A_{21}}\right)^2, \qquad \text{(XII.12a)}$$

$$\ln\gamma_2 = A_{21}\left(\frac{1-x}{(1-x)+xA_{21}/A_{12}}\right)^2. \qquad \text{(XII.12б)}$$

Как и в случае двухпараметрической модели Маргулеса, $A_{12} = \ln\gamma_1^{\infty}$ и $A_{21} = \ln\gamma_2^{\infty}$. Модель Ван-Лаара неплохо описывает системы с небольшими отклонениями от идеальности. Вместе с уравнениями Маргулеса, Вильсона, NRTL и UNIQUAC выражение (XII.12) входит в стандартный набор уравнений при описании парожидкостных равновесий.

Модели локального состава. В основу моделей локального состава положено предположение, что из-за разности энергий взаимодействия одноименных и разноименных молекулярных пар частицы раствора распределены таким образом, что их средние и локальные концентрации различаются между собой:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i}\exp\left(-\frac{C_{ji}}{RT}\right), \qquad \text{(XII.13)}$$

где x_{ji} – доля молекул сорта j в ближайшем окружении центральной молекулы i, C_{ji} – варьируемый параметр, характеризующий разность энергий взаимодействия пар j-i и i-i. Его численное значение оценивают по экспериментальным данным.

Наиболее распространенными представителями этой группы моделей являются уравнения Вильсона, NRTL (Non-Random Two Liquids equation) и UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical equation).

<u>Модель Вильсона</u> сочетает концепцию локального состава с уравнением Флори для атермальных растворов. В случае бинарного раствора избыточная энергия Гиббса и коэффициенты активности записываются в виде:

$$G^{ex} = -RT[(1-x)\ln(1-x+x\Lambda_{12}) + x\ln(x+(1-x)\Lambda_{21})], \qquad \text{(XII.14)}$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(1-x+x\Lambda_{12}) + x\left(\frac{\Lambda_{12}}{1-x+x\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x+(1-x)\Lambda_{21}}\right), \qquad \text{(XII.14а)}$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x+(1-x)\Lambda_{21}) - (1-x)\left(\frac{\Lambda_{12}}{1-x+x\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x+(1-x)\Lambda_{21}}\right). \qquad \text{(XII.14б)}$$

где $\Lambda_{ij} = V_j/V_i \exp(-C_{ij}/RT)$, V_i, V_j – мольные объемы индивидуальных компонентов. В пределе при $x \to 0$ и $x \to 1$: $\ln\gamma_1^\infty = 1 - \Lambda_{21} - \ln\Lambda_{12}$, $\ln\gamma_2^\infty = 1 - \Lambda_{12} - \ln\Lambda_{21}$. Модель Вильсона позволяет описать зависимость G^{ex} и γ_i от температуры через зависимые от T параметры Λ_{21} и Λ_{12}. Обычно принимают, что C_{ij} = const, однако при аппроксимации экспериментальных данных в широком интервале температур часто используют зависимости вида: $C_{ij} = C_{ij}^{(0)} + C_{ij}^{(1)}(T - 273,.15)$. Основной недостаток модели Вильсона – невозможность описания расслаивающихся систем. Предложенная функциональная зависимость не согласуется с термодинамическим условием неустойчивости ни при каких значениях параметров модели.

<u>Основное уравнение NRTL</u> для избыточной энергии Гиббса выводят, основываясь на представлениях о кластерной структуре жидкости в двухкомпонентной смеси. Энергии взаимодействия молекул типа А и В в кластерах (g_{ij}) входят в конечное выражение избыточной энергии Гиббса раствора:

$$G^{ex} = RTx_1x_2\left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{G_{12}x_1 + x_2}\right] = RTx(1-x)\left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{1 - x + G_{21}x} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{G_{12}(1-x) + x}\right], \quad \text{(XII.15)}$$

где

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT},\ \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT},\ G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}),\ G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}).$$

Параметр α представляет собой коэффициент в распределении Больцмановского типа. Значения α симметричны, т.е. $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$. По физическому смыслу это величина, обратно пропорциональная координационному числу j-ой частицы, ее называют также фактором упорядочения. В большинстве работ этот параметр рассматривают как эмпирический. При ограниченной экспериментальной информации оценка параметра α ненадежна, в этом случае его задают априори. Согласно рекомендациям авторов уравнения NRTL – Ренона и Праусница:

α = 0.2 для смесей насыщенных углеводородов с полярными неассоциированными жидкостями, для систем с малой взаимной растворимостью компонентов;

α = 0.3 для систем с небольшими отклонениями от идеальности (в точке максимума [G^{ex}/RT] < 0.35), для смесей воды с полярными неассоциированными веществами;

α = 0.4 для смесей насыщенных углеводородов с перфторуглеводородами;

α = 0.47 для смесей полярных самоассоциирующих веществ (например, спиртов, пиридина) с неполярными веществами, с водой, для смесей полярных веществ с четыреххлористым углеродом.

Коэффициенты активности получают из выражения для G^{ex}/RT при дифференцировании (XII.15)[3]:

$$\ln\gamma_1 = x^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{1-x+xG_{21}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{12}G_{12}}{(x+(1-x)G_{12})^2}\right)\right], \qquad \text{(XII.15а)}$$

$$\ln\gamma_2 = (1-x)^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{x+(1-x)G_{12}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{(1-x+xG_{21})^2}\right)\right]. \qquad \text{(XII.15б)}$$

Предельные значения коэффициентов активности связаны с параметрами модели NRTL соотношениями: $\ln\gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12}G_{12}$ и $\ln\gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21}G_{21}$ Общее число независимых параметров уравнения, описывающих свойства бинарного раствора, равно трем. При фиксированном значении α остальные параметры находят с помощью метода наименьших квадратов или по таблицам Ренона и Праусница.

Математическая форма уравнений обеспечивает модели NRTL большую гибкость, способность описывать самые различные типы зависимости коэффициентов активности от состава. Сохраняя основные достоинства уравнений Вильсона, уравнения NRTL способны также описывать системы с расслаиванием, благодаря чему их часто используют для расчета равновесий жидкость – жидкость и жидкость – жидкость – пар.

---

[3] $\ln\gamma_1 = \frac{\mu_1^{ex}}{RT} = \frac{1}{RT}\left(G^{ex} - x\left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial x}\right)\right)_{p,T}$, $\ln\gamma_2 = \frac{\mu_2^{ex}}{RT} = \frac{1}{RT}\left(G^{ex} + (1-x)\left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial x}\right)\right)_{p,T}$

Модель UNIQUAC сочетает концепцию локального состава с квазихимической решеточной теорией. В рамках этой модели принимают, что отклонения свойств раствора от идеальных связаны с различием размеров молекул и отличием от нуля энергии межмолекулярных взаимодействий. Оба вклада отражены в выражении избыточной энергии Гиббса и коэффициентах активности. Для бинарного раствора:

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex,comb}} + G^{\text{ex,res}}. \qquad \text{(XII.16)}$$

Комбинаторная составляющая $G^{\text{ex,comb}}$ зависит только от структурных характеристик частиц:

$$G^{\text{ex,comb}} = RT\left[(1-x)\ln\frac{\varphi_1}{1-x} + x\ln\frac{\varphi_2}{x} + \frac{z}{2}\left(q_1(1-x)\ln\frac{\theta_1}{\varphi_1} + q_2 x\ln\frac{\theta_2}{\varphi_2}\right)\right], \qquad \text{(XII.17)}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \ \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j},$$

где q_i и r_i – параметры площади поверхности и объема молекулы, их численные значения приведены в таблицах Бонди; z – координационное число, т.е. число молекул в ближайшем окружении определенной молекулы, непосредственно касающихся ее. Для многих жидкостей при нормальных условиях принимают z = 10, хотя в некоторых случаях лучшее описание получается и с z = 6.

Энергетическая составляющая $G^{\text{ex,res}}$

$$G^{\text{ex,res}} = -RT\left[q_1(1-x)\ln\left(\theta_1 + \theta_2\tau_{21}\right) + q_2 x\ln\left(\theta_2 + \theta_1\tau_{12}\right)\right] \qquad \text{(XII.18)}$$

включает два варьируемых приведенных энергетических параметра $\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{C_{ij}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right)$, т.е. в отличие от NRTL, уравнение UNIQUAC является двухпараметрическим. Вклады в коэффициенты активности компонентов бинарного раствора рассчитываются по формулам:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{comb} + \ln\gamma_i^{res}, \qquad \text{(XII.16a)}$$

$$\ln\gamma_1^{comb} = \ln\frac{\varphi_1}{1-x} + \frac{z}{2}q_1\ln\frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_2\left(l_1 - \frac{r_1}{r_2}l_2\right), \qquad \text{(XII.17a)}$$

$$\ln \gamma_2^{comb} = \ln \frac{\varphi_2}{x} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right), \qquad \text{(XII.17б)}$$

$$\ln \gamma_1^{res} = -q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} \right), \qquad \text{(XII.18а)}$$

$$\ln \gamma_2^{res} = -q_2 \ln(\theta_1 \tau_{12} + \theta_2) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_1 \tau_{12} + \theta_2} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right), \qquad \text{(XII.18б)}$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1).$$

Основное уравнение UNIQUAC применяют для описания различных типов равновесий в бинарных и многокомпонентных системах. Оно позволяет учитывать температурную зависимость термодинамических функций и хорошо работает при моделировании смесей, молекулы которых заметно различаются по размерам. Одним из недостатков этого метода считали более сложную математическую форму используемых выражений, однако этот недостаток перестает играть какую-либо роль по мере развития вычислительной техники.

Основным преимуществом всех моделей локального состава является возможность описания свойств многокомпонентных систем на основе данных только о параметрах бинарных взаимодействий. Погрешность корреляции экспериментальных данных с помощью этих моделей сопоставима с точностью измерений условий фазовых равновесий, Лучше всего описываются парожидкостные равновесия, несколько хуже – жидкофазные; серьезные проблемы возникают при одновременном описании разнородных данных, например, теплот смешения и условий равновесий пар – жидкость и жидкость – жидкость. Как правило, области доверительных значений параметров, рассчитанных по отдельным группам данных, не перекрываются. Например, модель раствора, с помощью которой воспроизводятся условия расслаивания жидкости, может давать неудовлетворительное описание диаграмм кипения. Добиться повышения прогнозирующей способности моделей удается только за счет одновременной обработки всего массива данных и увеличения числа параметров, например, введения их температурных зависимостей.

Дальнейшее развитие модели локального состава получили в групповых моделях растворов, позволяющих предсказывать условия фазовых равновесий по характеристикам чистых веществ. На основе уравнений Вильсона и UNIQUAC разработаны широко используемые в практике инженерных расчетов групповые модели ASOG и UNIFAC. В настоящем издании групповые модели не рассматриваются, так как мы не предлагаем учащимся задачи, решение которых предполагало бы привлечение этих представлений.

Оценка параметров моделей

Прогнозирующая способность описанных выше моделей в значительной степени зависит от качества оценок параметров. Основой для таких оценок являются сведения о парциальных и интегральных свойствах растворов, а также условия равновесия. Получение несмещенных оценок параметров предполагает выполнение ряда требований, как к исходной информации, так и к способам ее статистической обработки. Что касается первичной информации, то результаты измерений не должны быть отягощены систематическими погрешностями. Желательно иметь несколько наборов данных, полученных разными методами и в разных научных коллективах. Расширение температурно-концентрационного диапазона экспериментальных данных также способствует повышению надежности получаемых оценок.

При статистической обработке данных широко используются метод наименьших квадратов и метод максимального правдоподобия. Получить подробную информацию об этих методах можно в специальной литературе, в том числе, приведенной в списке рекомендуемых книг. Метод наименьших квадратов дает хорошие результаты, если данные независимых измерений содержат только случайные ошибки, при этом неопределенность в значениях контролируемых переменных (чаще всего ими являются температура и состав) существенно меньше погрешности измеряемых свойств. В соответствии с принципом наименьших квадратов, оптимальные значения параметров соответствуют минимуму суммы квадратов отклонений рассчитанных и измеренных свойств.

Обычно для нахождения неизвестных параметров термодинамических моделей проводят минимизацию целевой функции вида:

$$W = \sum_{\text{PXY,PX}} \left[\frac{p^{\text{cal}} - p^{\text{exp}}}{p^{\text{exp}}} \right]^2 + \sum_{\text{PXY,TXY}} \left[y^{\text{cal}} - y^{\text{exp}} \right]^2 + \sum_{\text{TXY}} \left[\frac{T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}}{T^{\text{exp}}} \right]^2 + \sum_{\text{LLE}} \sum_{i} \left(x_i^{\text{cal}} - x_i^{\text{exp}} \right)_{\text{I,II}}^2 + \sum_{\text{H, E,...}} \left[\frac{F^{\text{cal}} - F^{\text{exp}}}{F^{\text{exp}}} \right]^2 \quad \text{(XII.19)}$$

где x,y – составы жидкой и газовой фаз, F – измеряемое термодинамическое свойство (например, энтальпия, ЭДС электрохимического элемента и т.п.). Индексы L1 и L2 относятся к равновесно сосуществующим жидкостям, маркировкой PXY, TXY, LLE, H, E обозначены разные типы экспериментальных данных (p-x-y- и T-x-y-диаграммы, кривые расслаивания, термохимические и электрохимические измерения). В записанном выше выражении отсутствуют статистические веса, которые приписывают разным группам измерений по результатам экспертной оценки первичных данных. Выбор весов представляет собой нетривиальную задачу, рассмотрение которой выходит за рамки настоящего издания. В первом приближении их можно принять равными единице или приравнять обратной относительной ошибке измерения соответствующего свойства. В зависимости от используемых при расчете данных, те или иные слагаемые в целевой функции могут отсутствовать или, напротив, добавляться новые. Проще всего задача нахождения минимума решается при расчете коэффициентов полиномиальных моделей, так как в этом случае целевая функция линейна относительно параметров. Это дает возможность использовать метод наименьших квадратов в его классическом варианте, реализованном в стандартных пакетах программ EXCEL, MathCad или ORIGIN. Найти минимум функции W при оценке параметров уравнений локального состава труднее из-за сильной нелинейности расчетных зависимостей. В этом случае при поиске экстремума функции W используют методы Марквардта, Ньютона-Рафсона, Нелдера-Мида и некоторые другие.

При ограниченном наборе экспериментальных данных для определения неизвестных параметров модели раствора можно использовать условия равно-

весия в виде равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах.

Определение параметров взаимодействия по координатам эвтектической точки. Если компоненты A(1) и B(2) нерастворимы в твердом состоянии и неограниченно смешиваются в жидком, то в точке эвтектики (x_E, T_E) условия равновесия записываются в виде

$$\begin{cases} \mu_1^{\mathrm{o,s}} = \mu_1^{\mathrm{o,L}} + RT\ln a_1 = \mu_1^{\mathrm{o,L}} + RT_E\ln(1-x_E) + \mu_1^{\mathrm{ex,L}}(x_E) \\ \mu_2^{\mathrm{o,s}} = \mu_2^{\mathrm{o,L}} + RT\ln a_2 = \mu_2^{\mathrm{o,L}} + RT_E\ln x_E + \mu_2^{\mathrm{ex,L}}(x_E) \end{cases}, \qquad \text{(XII.20)}$$

Избыточные химические потенциалы компонентов связаны с коэффициентами активности соотношениями:

$$\mu_1^{\mathrm{ex,L}}(x_E) = RT_E\ln\gamma_{1,E}^{\mathrm{L}},\ \mu_2^{\mathrm{ex,L}}(x_E) = RT_E\ln\gamma_{2,E}^{\mathrm{L}}. \qquad \text{(XII.21)}$$

Разность стандартных химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазе представляет собой энергию Гиббса плавления чистого вещества:

$$\Delta_{\mathrm{m}}G_i = \mu_i^{\mathrm{o,L}} - \mu_i^{\mathrm{o,s}} = \Delta_{\mathrm{m}}H_i - T\Delta_{\mathrm{m}}S_i. \qquad \text{(XII.22)}$$

Если пренебречь разностью теплоемкостей обеих фаз, то $\Delta_{\mathrm{m}}G = \Delta_{\mathrm{m}}H(1 - T/T_{\mathrm{m}})$. В этом случае система уравнений (XII.20) преобразуется к виду:

$$\begin{cases} -\Delta_{\mathrm{m}}H_1\left(1-T_E/T_{\mathrm{m},1}\right) = RT_E\ln(1-x_E) + \mu_1^{\mathrm{ex,L}} \\ -\Delta_{\mathrm{m}}H_2\left(1-T_E/T_{\mathrm{m},2}\right) = RT_E\ln x_E + \mu_2^{\mathrm{ex,L}} \end{cases}, \qquad \text{(XII.23)}$$

Решая систему уравнений с фиксированными значениями координат эвтектической точки, можно определить неизвестные коэффициенты любой двухпараметрической модели. Например, если речь идет о субрегулярном растворе, избыточная энергия Гиббса которого описывается выражением

$$G^{ex} = x(1-x)(g_{00} + g_{10}x), \qquad \text{(XII.24)}$$

то система уравнений (XII.23) запишется следующим образом:

$$\begin{cases} g_{00} + (2x_E - 1)g_{10} = -\dfrac{\Delta_{\mathrm{m}}H_1\left(1-T_E/T_{\mathrm{m},1}\right) + RT_E\ln(1-x_E)}{x_E^2} \\ g_{00} + 2x_E g_{10} = -\dfrac{\Delta_{\mathrm{m}}H_2\left(1-T_E/T_{\mathrm{m},2}\right) + RT_E\ln x_E}{(1-x_E)^2} \end{cases}. \qquad \text{(XII.25)}$$

Решая ее, находим значения параметров g_{00} и g_{10}.

Определение параметров взаимодействия по координатам кривой бинодали. Условие равновесия в этом случае записывается в виде системы уравнений:

$$\begin{cases} \mu_1^{o,L} + RT\ln\left((1-x_{L1})\gamma_{1,L1}\right) = \mu_1^{o,L} + RT\ln\left((1-x_{L2})\gamma_{1,L2}\right) \\ \mu_2^{o,L} + RT\ln\left(x_{L1}\gamma_{2,L1}\right) = \mu_2^{o,L} + RT\ln\left(x_{L2}\gamma_{2,L2}\right) \end{cases}, \qquad \text{(XII.26)}$$

где индексами L1 и L2 обозначены свойства растворов, образующихся при расслоении. Так как уровень отсчета один и тот же – индивидуальные A и B в состоянии жидкости, то эта запись эквивалентна равенству активностей компонентов

$$\begin{cases} RT\ln\dfrac{1-x_{L1}}{1-x_{L2}} = RT\ln\gamma_{1,L2} - RT\ln\gamma_{1,L1} \\ RT\ln\dfrac{x_{L1}}{x_{L2}} = RT\ln\gamma_{2,L2} - RT\ln\gamma_{2,L1} \end{cases}, \qquad \begin{cases} \dfrac{1-x_{L1}}{1-x_{L2}} = \dfrac{\gamma_{1,L2}}{\gamma_{1,L1}} \\ \dfrac{x_{L1}}{x_{L2}} = \dfrac{\gamma_{2,L2}}{\gamma_{2,L1}} \end{cases}, \qquad \text{(XII.27)}$$

Для субрегулярного раствора, например, параметры взаимодействия находят при решении системы уравнений с известными значениями T, x_{L1} и x_{L2}:

$$\begin{cases} RT\ln\dfrac{1-x_{L1}}{1-x_{L2}} = x_{L2}^2(g_{00} + (2x_{L2}-1)g_{10}) - x_{L1}^2(g_{00} + (2x_{L1}-1)g_{10}) \\ RT\ln\dfrac{x_{L1}}{x_{L2}} = (1-x_{L2})^2(g_{00} + 2g_{10}x_{L2}) - (1-x_{L1})^2(g_{00} + 2g_{10}x_{L1}) \end{cases}. \text{(XII.28)}$$

Рассмотренные выше и некоторые другие способы нахождения параметров моделей предлагается использовать при выполнении задач расчетного практикума. В условии задач, по аналогии со справочным изданием DECHEMA, бинарные параметры обозначены как A_{12} и A_{21}. Соотнесение их с параметрами моделей Маргулеса, Ван-Лаара, Вильсона, NRTL и UNIQUAC приведено в таблице XII.1.

Таблица XII.1

Соотнесение бинарных параметров с параметрами моделей Маргулеса, Ван-Лаара, Вильсона, NRTL и UNIQUAC

Тип уравнения	A_{12}	A_{21}
Маргулес	A_{12}	A_{21}

Ван-Лаар	A_{12}	A_{21}
Вильсон	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$
NRTL	$g_{12} - g_{22}$	$g_{21} - g_{11}$
UNIQUAC	$u_{12} - u_{22}$	$u_{21} - u_{11}$

2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример XII.1.

Рассчитайте и сравните с экспериментом изобарное сечение фазовой диаграммы системы Cr – W, если известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж·моль$^{-1}$)

$$\Delta_m G(\mathrm{Cr, s} \to \mathrm{L}) = 24339{,}995 - 11{,}420225 \cdot T + 2{,}37615 \cdot 10^{-24} T^7,$$

$$\Delta_m G(\mathrm{W, s} \to \mathrm{L}) = 52160{,}584 - 14{,}10999 \cdot T + 2{,}713468 \cdot 10^{-24} T^7,$$

и результаты экспериментального определения термодинамических свойств, приведенные в таблицах XII.2, XII.3.

Таблица XII.2

Избыточные энергии Гиббса жидких растворов Cr – W

x / T, К	G^{ex}, Дж моль$^{-1}$						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
3400	2196	3616	4368	4560	4300	3696	2856
3000	1836	2976	3528	3600	3300	–	–
2600	1476	2336	2688	–	–	–	–

Таблица XII.3

Относительный химический потенциал вольфрама в твердом растворе при 2000 К

x(W)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7

$-\Delta\mu_W$, Дж моль$^{-1}$	13390	6760	4450	3600	3315	3155	2880

Точность определения значений парциальных энергий Гиббса не выше 1 % от абсолютного значения функции, интегральных – около 2%. Согласно данным [Gustafson P. A Thermodynamic Evaluation of the Cr-Ni-W System. Calphad, 1988, 12, 3, 277-292], твердый раствор расслаивается, координаты верхней критической точки составляют $T_{рассл}$ = 1931 К и $x_{рассл}$ = 0,531

Решение:

Для расчета фазовой диаграммы воспользуемся программой PhDi. Для этого необходимо в аналитическом виде записать энергии Гиббса твердой фазы и расплава. Так как термодинамические свойства твердых растворов известны при одной температуре, то из опытных данных можно восстановить только концентрационную зависимость избыточных функций.

Избыточная энергия Гиббса жидкой фазы, как видно из таблицы XII.2, зависит от температуры и состава, поэтому можно будет восстановить вид зависимости $G(T,x)$. Для нахождения параметров взаимодействия g_i компонентов жидкой фазы (L) воспользуемся выражением

$$G^{ex}(\mathrm{L}) = (1-x)x\left((g_{00}+g_{01}T)+(g_{10}+g_{11}T)x+(g_{20}+g_{21}T)^2x+....\right).$$

Составляем вспомогательную таблицу XII.2 а.

Таблица XII.2 а

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Функция	T = 3400 К						
G^{ex}(L)	2200	3610	4370	4560	4300	3700	2850
$G^{ex}(\mathrm{L})/(x(1-x))$	24444	22562	20810	19000	17200	15417	13571
	3000						
G^{ex}(L)	1842	2980	3530	3610	3305	–	–
$G^{ex}(\mathrm{L})/(x(1-x))$	20467	18625	16810	15042	13220		
	2600						

$G^{\text{ex}}(\text{L})$	1473	2328	2680	–	–	–	–
$G^{\text{ex}}(\text{L})/(x(1-x))$	16367	14550	12762				

Строим графики зависимостей $G^{\text{ex}}(\text{L})/(x(1-x)) = f(x)$ при различных значениях *T*. Как видно из графиков рис.XII.1 *а*, эти зависимости линейны, в пределах погрешностей коэффициент при *x* постоянен, а свободный член зависит от температуры:

$$T = 3400\ \text{К},\ G^{\text{ex}}(\text{L})/(x(1-x)) = -(18043 \pm 54)x + (26218 \pm 24),$$

$$T = 3000\ \text{К},\ G^{\text{ex}}(\text{L})/(x(1-x)) = -(18077 \pm 68)x + (22256 \pm 23),$$

$$T = 2600\ \text{К},\ G^{\text{ex}}(\text{L})/(x(1-x)) = -(18025 \pm 83)x + (18165 \pm 16).$$

Таким образом, получаем следующую температурно-концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса расплава:

$$G^{\text{ex}}(\text{L}) = (1-x)x((-7985{,}8 + 10{,}066 \cdot T) - 18048{,}3x).$$

Для твердого раствора экспериментально измерены значения относительного химического потенциала второго компонента (W). Если воспользоваться рядом Маргулеса для описания избыточной энергии Гиббса твердого раствора

$$G^{\text{ex}}(\text{s}) = (1-x)x(g_{00} + g_{10}x),$$

то выражение для $\Delta\mu_{\text{W}}(\text{s})$ запишется в виде:

$$\Delta\mu_{\text{W}}(x,T) = G + (1-x)\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,T} = RT\ln x + (1-x)^2(g_{00} + 2g_{10}x + ...).$$

Составляем вспомогательную таблицу XII.3 а.

Таблица XII.3 а

x(W)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$\Delta\mu_{\text{W}}(\text{s})$	–13390	–6760	–4450	–3600	–3315	–3155	–2880
$\mu_{\text{W}}^{\text{ex}}(\text{s})$	24900	20000	15570	11630	8210	5340	3050
$\mu_{\text{W}}^{\text{ex}}(\text{s})/(1-x)^2$	30741	31250	31776	32306	32840	33375	33889

Строим график в координатах $\mu_{\text{W}}^{\text{ex}}(\text{s})/(1-x)^2 = f(x)$:

Как видно из графика XII.1 *а*, мы получили линейную зависимость, поэтому можно записать $\mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{ex}}(\mathrm{s}) = (1-x)^2(30202 + 5271x)$ или с учетом взаимосвязи G^{ex} и $\mu_{\mathrm{W}}^{\mathrm{ex}}(\mathrm{s})$:

$$G^{\mathrm{ex}}(\mathrm{s}) = (1-x)x(30202 + 2635{,}5x).$$

Следующий шаг в расчетах – <u>выбор уровня отсчета свойств</u>. Если принять за уровень отсчета свойств растворов гетерогенную смесь твердых компонентов, то энергия Гиббса твердых растворов запишется в виде

$$G(s) - (1-x)\mu_{\mathrm{Cr}}^{o,s} - x\mu_{\mathrm{W}}^{o,s} = RT\left((1-x)\ln(1-x) + x\ln x\right) + x(1-x)(30202 + 2635{,}5x)$$

Для расплава необходимо учесть параметры стабильности компонентов. Образование расплава из твердых компонентов можно представить как последовательность двух процессов – плавления компонентов Cr и W и смешение взятых в соответствующих количествах расплавленных Cr и W:

$$\Delta_{\mathrm{m}}G(\mathrm{Cr}, \mathrm{s} \to \mathrm{L}) = 24339{,}995 - 11{,}420225 \cdot T + 2{,}37615 \cdot 10^{-24}T^7,$$

$$\Delta_{\mathrm{m}}G(\mathrm{W}, \mathrm{s} \to \mathrm{L}) = 52160{,}584 - 14{,}10999 \cdot T + 2{,}713468 \cdot 10^{-24}T^7,$$

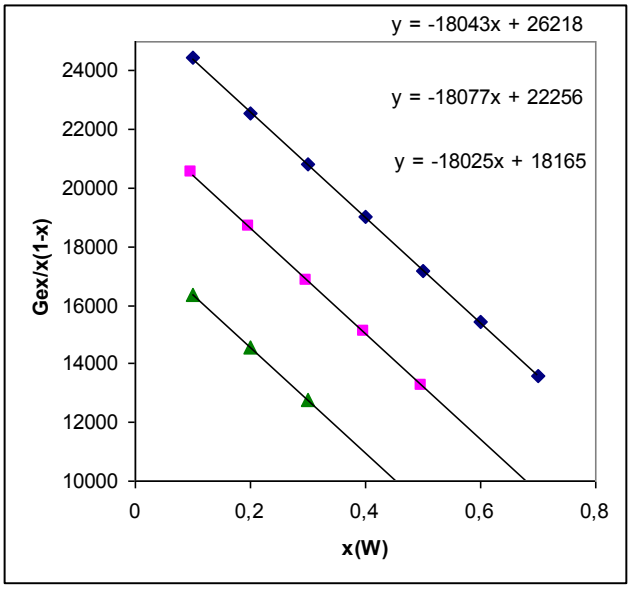
$$\Delta_{\mathrm{mix}}G(\mathrm{L}) = RT\left((1-x)\ln(1-x) + x\ln x\right).$$

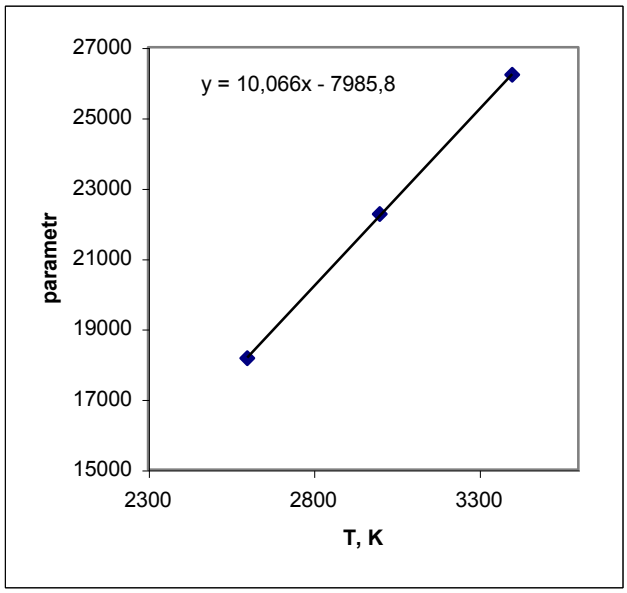
Суммирование энергий Гиббса на каждой стадии и избыточной энергии Гиббса приводит к выражению:

$$\begin{aligned} G(\mathrm{L}) - (1-x)\mu_{\mathrm{Cr}}^{o,s} - x\mu_{\mathrm{W}}^{o,s} = {} & (1-x)\left(24339{,}995 - 11{,}420225 \cdot T + 2{,}37615 \cdot 10^{-24}T^7\right) + \\ & + x\left(52160{,}584 - 14{,}10999 \cdot T + 2{,}713468 \cdot 10^{-24}T^7\right) + \\ & + RT\left((1-x)\ln(1-x) + x\ln x\right) + \\ & + x(1-x)(-7985{,}8 + 10{,}066 \cdot T - 18048{,}3x) \end{aligned}.$$

После того, как получены аналитические выражения, описывающие энергии Гиббса всех фаз системы, можно приступать к расчету фазовой диаграммы. Для этого активируем окно «Название задачи» программы PhDi, нажимая кнопку «+». Далее вводим в окно «Выражения для расчета энергии Гиббса» соответ-

ствующие функции для всех фаз[4]. При этом выражения можно упростить, так как в программе произведение $RT((1-x)\ln(1-x)+x\ln x)$ обозначено как –*T*·Sid. Выбираем координаты, в которых строится график (Y – это температура), интервал температур (600÷3800 К), давление (1), устанавливаем число точек (400 по оси X и столько же - по оси Y) и кнопкой F9 запускаем программу. Рассчитанная диаграмма представлена на рис.XII.1 *б*:





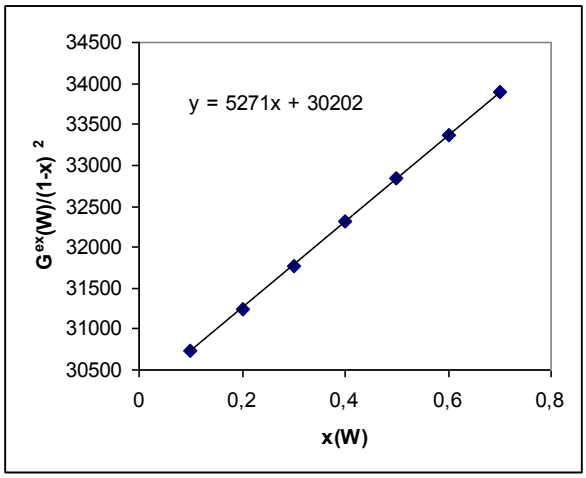


Рис.XII.1 *а*. Вспомогательные графики при определении параметров моделей растворов системы Cr - W

[4] Вводить в рабочее окно программы исходные данные необязательно. Если Вы хотите иметь их перед глазами, не забудьте в начале строки поставить знак %/

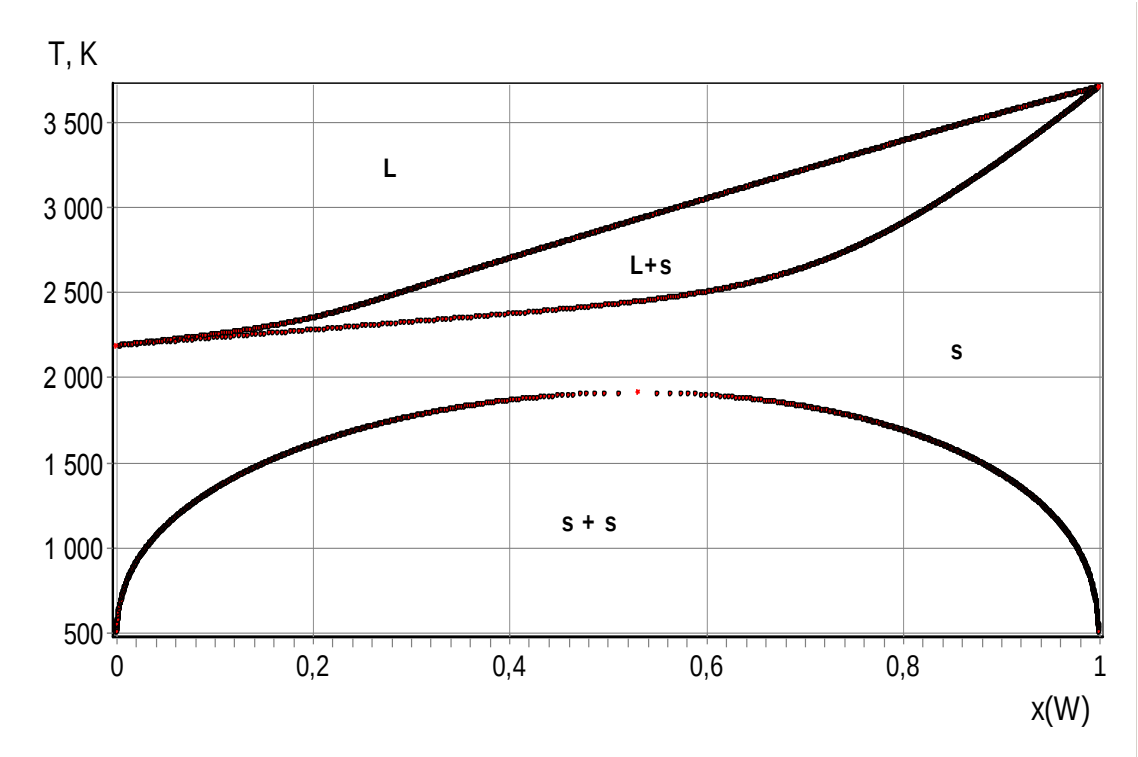


Рис.XII.1 б. Фазовая диаграмма системы с расслаиванием в твердой фазе (Cr-W).

Координаты купола расслаивания твердого раствора можно посмотреть, нажав кнопку «Особые точки»:

$$T = 1900 \text{ K}, \; x(\text{W}) = 0.531.$$

Пример XII.2.

В работе [Othker O.F. // Ind.Eng. Chem 1952, 44, 1872] при описании парожидкостных равновесий в системе ацетон (1) – вода (2) при 1,013 бар были получены следующие наборы параметров моделей Маргулеса, NRTL и UNIQUAC (табл.XII.4):

Таблица XII.4.

Тип уравнения	A_{12}	A_{21}	α
Маргулес	2,3051 [безразм]	1,3096 [безразм]	-
NRTL	704,5491 [кал·моль$^{-1}$]	1349,2938 [кал·моль$^{-1}$]	0,5462
UNIQUAC	455,0515 [кал·моль$^{-1}$]	57,9631 [кал·моль$^{-1}$]	-

Параметры r и q для ацетона и воды составляют 2,5735, 0,92 (r) и 2,3360, 1,40 (q), соответственно. Рассчитайте и сравните с экспериментом диаграмму кипения этой системы при 1,013, 0,267 и 3,447 бар (см. табл.XII.5). Температурные зависимости давления пара компонентов описываются уравнением Антуана:

$$\lg p_1(\text{мм рт.ст.}) = 7{,}11714 - 1210{,}595/(229{,}664 + t)),$$

$$\lg p_2(\text{мм рт.ст.}) = 8{,}07131 - 1730{,}630/(233{,}426 + t)).$$

Проверьте, можно ли с помощью этих моделей воспроизвести p-x-y-диаграмму системы при 45°С, полученную в работе [Taylor A. J.Phys.Chem. 1900, 4, 290] (табл.XII.6).

Таблица XII.5.

Парожидкостные равновесия в системе $(CH_3)_2CO$ – H_2O

t,°С	x	y	t,°С	x	y	t,°С	x	y
p = 1 бар			p = 0,267 бар			p = 3,447 бар		
87,80	0,99	0,665	48,10	0,966	0,399	122,50	0,983	0,651
76,50	0,959	0,415	41,50	0,945	0,285	120,00	0,976	0,602
61,80	0,736	0,198	33,20	0,845	0,208	112,00	0,945	0,482
60,00	0,556	0,168	27,60	0,689	0,138	102,80	0,706	0,330
59,50	0,462	0,160	25,90	0,532	0,124	99,90	0,612	0,282
58,50	0,339	0,140	24,80	0,388	0,115	98,60	0,222	0,120
57,10	0,150	0,083	22,30	0,037	0,018	98,20	0,050	0,049

Таблица XII.6.

Данные о парожидкостных равновесиях при 318,15 К

x	y	p, мм рт.ст.
0,9667	0,439	177,0
0,9280	0,267	262,0
0,8830	0,207	319,0
0,764	0,159	391,0

0,580	0,138	428,0
0,263	0,096	468,0

Решение:

Так как параметры моделей известны, можно сразу же приступать к расчетам фазовой диаграммы. Для этого активируем окно «Название задачи» программы PhDi, нажимая кнопку «+», и вводим название системы «ацетон – вода». Далее в окне «Выражения для расчета энергии Гиббса» необходимо записать формулы для расчета относительной энергии Гиббса газовой и жидкой фаз системы в численно-символьном виде. Для этого, так же как и в предыдущей задаче, следует определиться с выбором уровня отсчета свойств. Если за таковой взять чистые жидкие компоненты, то в выражении для энергии Гиббса паровой фазы появятся дополнительные слагаемые – параметры стабильности чистых компонентов. Изменение энергии Гиббса при переходе из жидкости в пар описывается выражением:

$$\Delta_{\mathrm{v}} G_i = \mu_i^{\mathrm{o,g}} - \mu_i^{\mathrm{o,L}} = -RT \ln p_i^{\mathrm{s}},$$

где p_i^{s} – давление насыщенного пара i-го компонента. Если воспользоваться уравнением Антуана в форме

$$\lg p_i^{\mathrm{s}} = A_i - B_i / (T - C_i),$$

то параметр стабильности можно записать в виде:

$$\Delta_{\mathrm{v}} G_i = -RT \ln p_i^{\mathrm{s}} = -2.303RT\left(A_i - B_i / (T - C_i)\right).$$

В зависимости от того, в каких единицах выражено давление в этом уравнении (мм рт.ст. или бар), суммарное изменение энергии Гиббса при испарении жидких компонентов с их последующим смешением будет описываться выражением:

$$G_{\mathrm{v}} - G_{\mathrm{L}} =$$

$$RT\left[\ln(760p) - 2{,}303(1-x)\left(7{,}11714 - \frac{1210{,}595}{T - 43{,}486}\right) - 2{,}303x\left(8{,}07131 - \frac{1730{,}630}{T - 39{,}724}\right)\right] - TS^{\mathrm{id}}$$

или

$$G_{\mathrm{v}} - G_{\mathrm{L}} =$$
$$RT\left[\ln p - 2{,}303(1-x)\left(4{,}42448 - \frac{1312{,}253}{T-32{,}445}\right) - 2{,}303x\left(4{,}65430 - \frac{1435{,}264}{T-64{,}848}\right)\right] - TS^{\mathrm{id}}$$

соответственно. Так как для жидкости предполагается использовать несколько моделей, все они могут быть введены в рабочее окно одновременно. Но при этом только одно из выражений для энергии Гиббса жидкости должно быть активным. Блокировка проводится с помощью символа «%», который ставится в начале каждой строки. Формулы можно набрать самостоятельно либо воспользоваться дополнительной опцией «Выбрать модель». В последнем случае достаточно ввести в рабочее окно параметры, перечисленные в условии задачи (см. вкладку на рис.XII.2) и скопировать появившееся выражение для энергии Гиббса жидкости. Обратите внимание, что это выражение является безразмерным, т.е. деленным на произведение *R*T*. Поэтому для записи энергии Гиббса жидкости необходимо помножить его на универсальную газовую постоянную и температуру.

После того, как записаны температурно-концентрационные зависимости энергий Гиббса жидкости и пара, выбираем координаты, в которых строится график (Y – это температура), интервал температур (300÷400 К), давление (1,013), устанавливаем число точек (800 по оси X и столько же - по оси Y) и кнопкой F9 запускаем программу. После окончания расчета диаграммы необходимо нанести на нее экспериментальные данные. Для этого активируем опцию «Эксп. точки». Заполняем появившуюся на экране таблицу, затем, при необходимости, редактируем график (рис.XII.3 *б*). Диаграммы, рассчитанные с помощью моделей Маргулеса, NRTL и UNIQUAC, представлены на рис. XII.3 *а-в*.

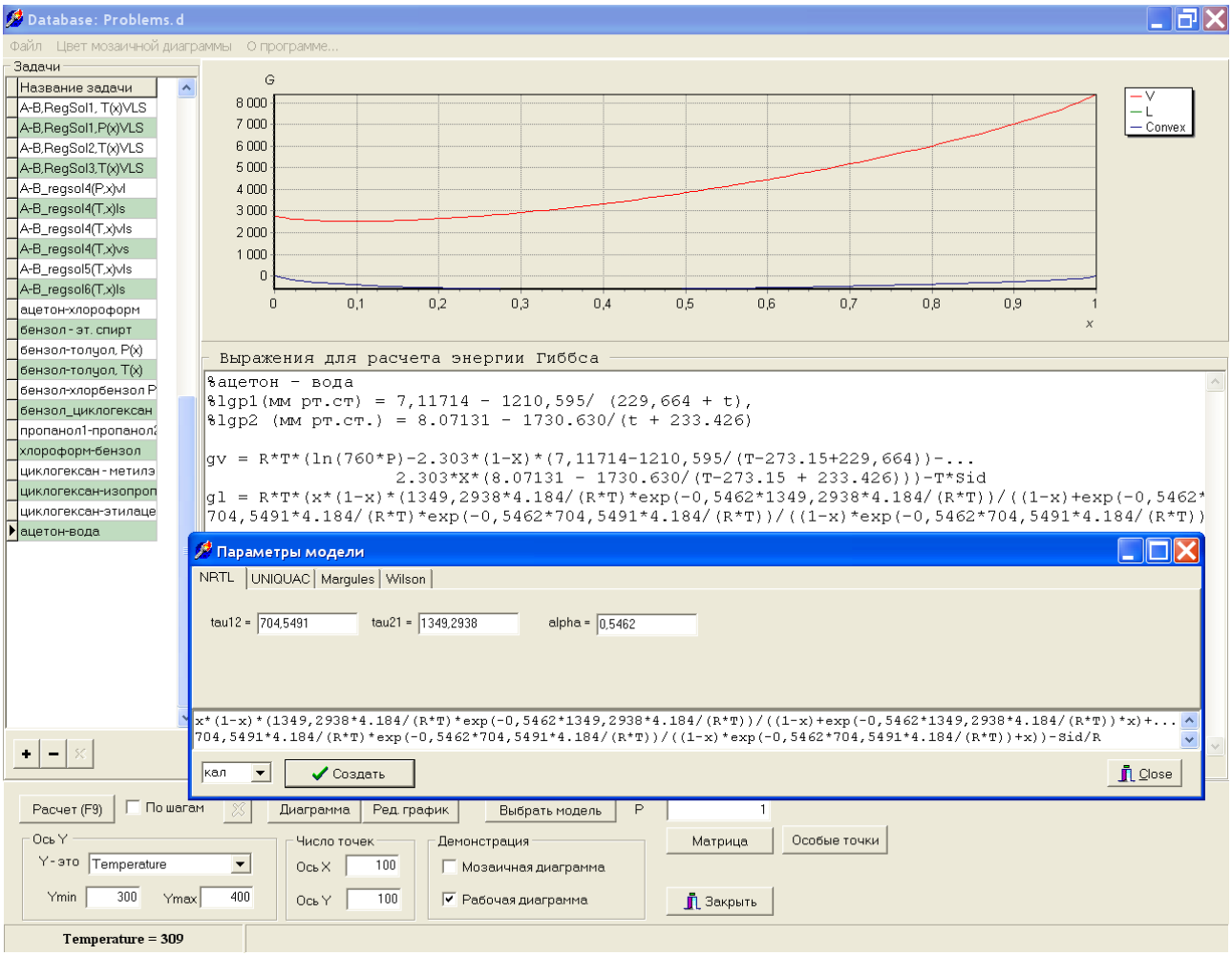
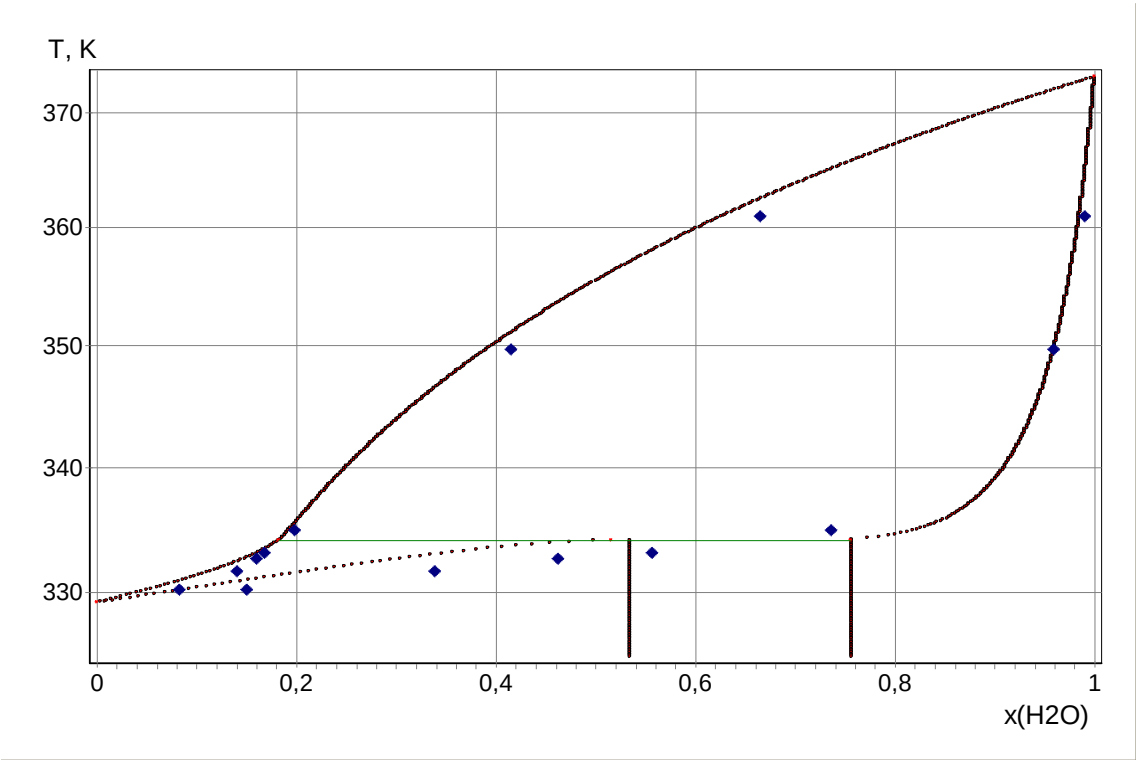
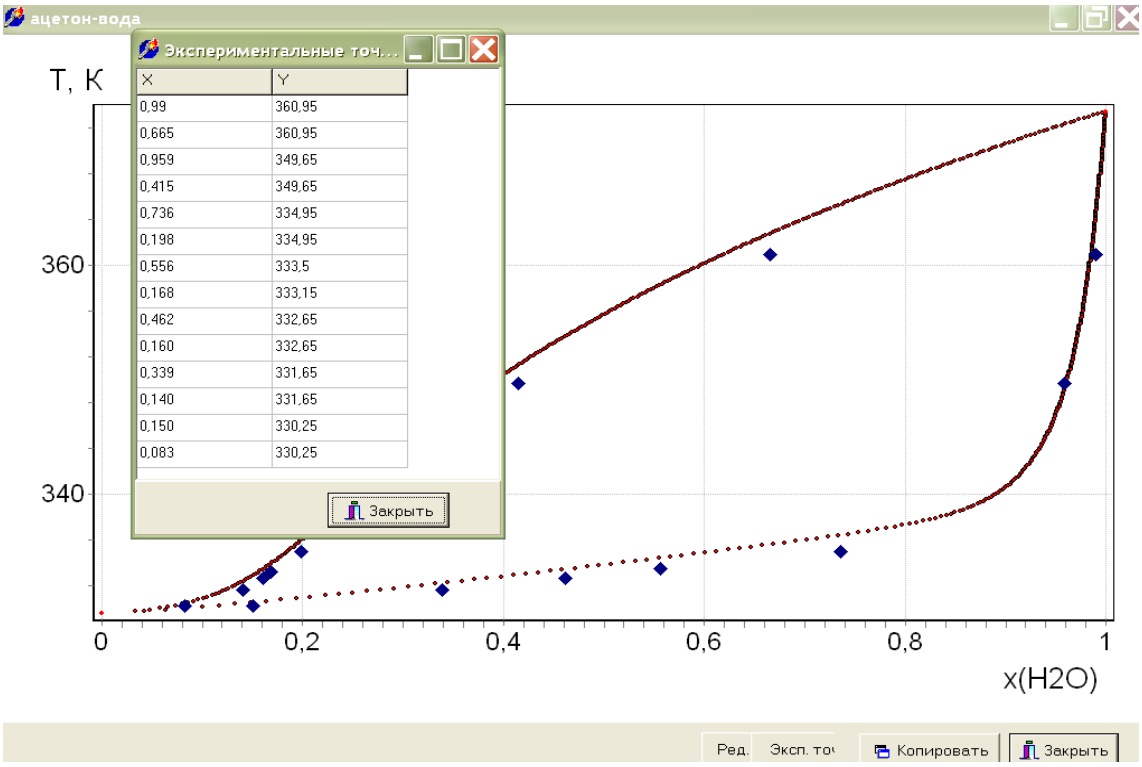


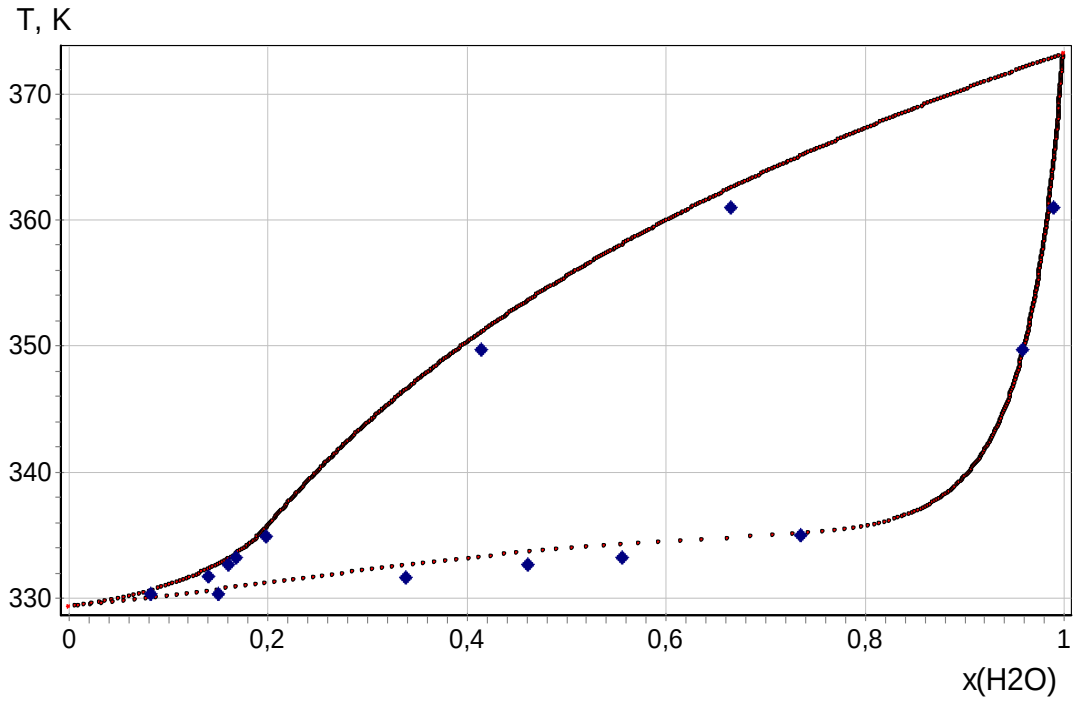
Рис.XII.2. Рабочее окно программы при выборе модели жидкой фазы



(*a*)



(*б*)



(*в*)

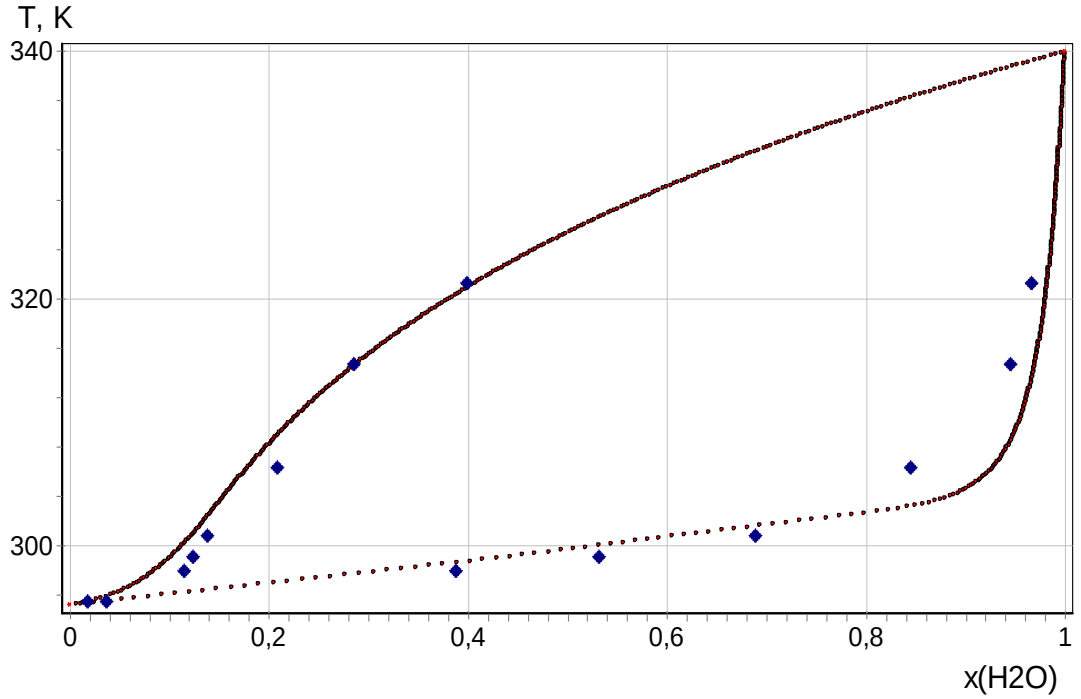
Рис.XII.3. Фазовые диаграммы системы ацетон – вода, рассчитанные с помощью разных моделей жидкой фазы: (*а*) Модель Маргулеса, (*б*) NRTL, (*в*) UNIQUAC.

Как видно из рисунков, результаты расчета несколько отличаются между собой. Визуально модели NRTL и UNIQUAC практически одинаково описывают экспериментальные данные. При этом, в отличие от модели Маргулеса, при их использовании не появляется расслаивание, которое при стандартном давлении в указанном температурном интервале экспериментально обнаружено не было.

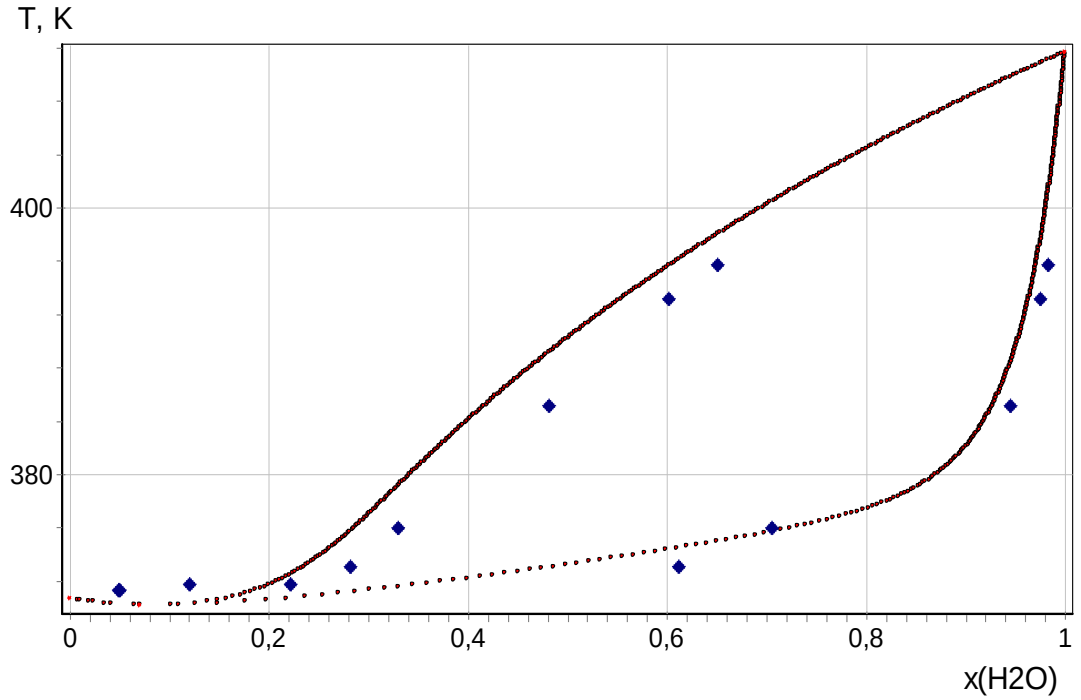
Диаграммы кипения при меньшем и большем давлении строятся аналогично, изменяется значение *P* и температурный интервал. Результаты расчета при 0,267 и 3,447 бар с использованием уравнения NRTL изображены на рис.XII.4. В обоих случаях отклонения рассчитанных значений от экспериментальных больше, чем при 1,013 бар: при пониженном давлении исходные значения параметров лучше описывают состав паровой фазы, а при повышенном – температуру кипения жидкости.

Для того, чтобы построить *p-x-y*-диаграмму с помощью одной их выбранных моделей жидкой фазы, достаточно изменить координаты, в которых строится график (Y – это давление), интервал давлений (0÷0,7 бар), температура (318,15 К). Устанавливаем число точек (800 по оси X и столько же - по оси Y) и кнопкой F9 запускаем программу. После окончания расчета диаграммы наносим на нее экспериментальные данные. Результат расчета представлен на рис.XII.5.

В результате решения задачи можно сделать вывод, что модели NRTL и UNIQUAC с заданным набором параметров позволяют удовлетворительно описать сечения *T-p-x-y*- диаграммы системы ацетон – вода при разных температурах и давлениях.



(*а*)



(*б*)

Рис.XII.4. Диаграммы кипения системы ацетон – вода при давлении 0,267 (*а*) и 3,447 бар (*б*). Расчет выполнен с помощью модели NRTL. Символами обозначены экспериментальные данные.

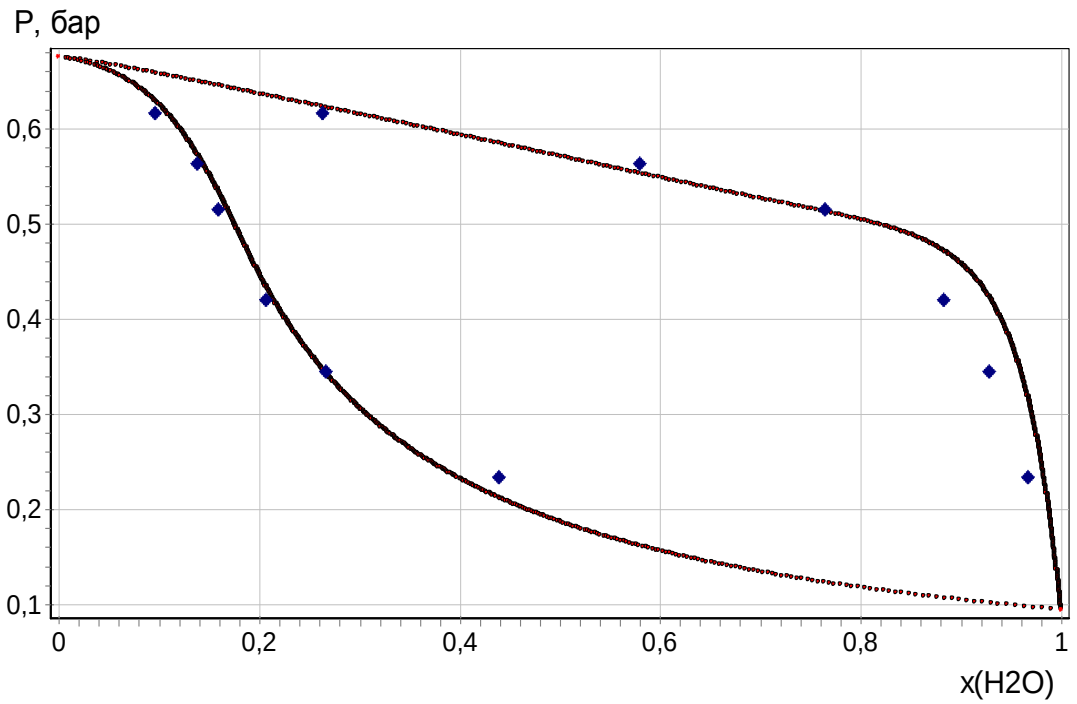


Рис.XII.5. Парожидкостные равновесия в системе ацетон – вода при температуре 318,15 К. Расчет выполнен с помощью модели NRTL. Символами обозначены экспериментальные данные.

Пример XII.3.

Экспериментально определены температура и состав азеотропа при 1 бар в системе пиридин (1) – вода (2): x = 0,53, T = 370,3 К[5]. Используя эти данные, определите значения параметров модели Маргулеса. Рассчитайте:

1) T-x-y-диаграмму системы в интервале температур 200 – 400 К при 1 бар, используя сведения о фазовых переходах индивидуальных веществ:

$\lg p_1$(бар) = 4,16273 – 1371,358 / (T – 58,496),

$\lg p_2$(бар) = 4,65430 – 1435,264/ (T – 64.848),

$T_{m,1}$ = 231,45 К, $\Delta_m H_1$ = 8280 Дж·моль$^{-1}$.

$T_{m,2}$ = 273,15 К, $\Delta_m H_2$= 6008 Дж·моль$^{-1}$,

Сравните результаты расчета кривой ликвидуса с экспериментальными данными по растворимости пиридина в воде.

[5] точность определения состава азеотропа не лучше 0.02 мольной доли

2) *p-x-y*-диаграмму системы при 300, 320 и 340 К; определите положение азеотропа и проверьте выполнение второго закона Вревского.

Решение:

Для определения параметров модели воспользуемся условием равновесия в точке азеотропа:

$$\begin{cases} \mu_1^{o,L} + RT\ln((1-x)\gamma_1) = \mu_1^{o,g} + RT\ln(1-y) + RT\ln p \\ \mu_2^{o,L} + RT\ln(x\gamma_2) = \mu_2^{o,g} + RT\ln y + RT\ln p \end{cases}.$$

Особенностью этой точки является равенство значений x и y. С учетом этого и равенства 1 бар суммарного давления, упрощаем записанные выражения:

$$\begin{cases} RT\ln\gamma_1 = \mu_1^{o,g} - \mu_1^{o,L} = -RT\ln p_1^s \\ RT\ln\gamma_2 = \mu_2^{o,g} - \mu_2^{o,L} = -RT\ln p_2^s \end{cases}.$$

Параметры модели Маргулеса находим, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} A_{12} + 2(1-x)(A_{21} - A_{12}) = -\dfrac{2{,}303}{x^2}\left(A_1 - \dfrac{B_1}{T - C_1}\right) \\ A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x = -\dfrac{2{,}303}{(1-x)^2}\left(A_2 - \dfrac{B_2}{T - C_2}\right) \end{cases}.$$

При заданных температурных зависимостях логарифма давления пара получаем следующие значения A_{12} = 0,529, A_{21} = 1,926. Выбираем за уровень отсчета компоненты в жидком состоянии. Записываем энергии Гиббса газовой и твердой фаз, отсчитанных относительно жидких пиридина и воды:

$$G_v - G_L = RT\left[\ln p - 2{,}303(1-x)\left(4{,}16273 - \frac{1371{,}358}{T - 58{,}496}\right) - 2{,}303x\left(4{,}65430 - \frac{1435{,}264}{T - 64{,}848}\right)\right] - TS^{id}$$

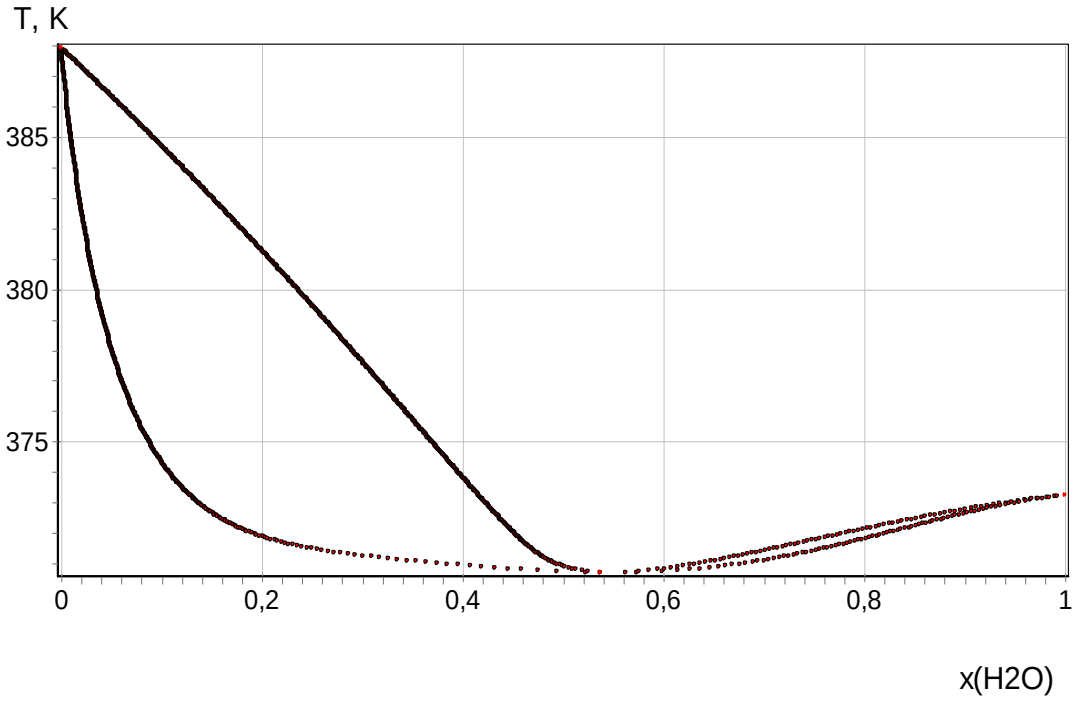
$$G_s - G_L = -(1-x)\cdot 8280(1 - T/231{,}45) - x\cdot 6008(1 - T/273{,}15).$$

Относительная энергия Гиббса жидкости включает конфигурационный и избыточный члены:

$$\Delta G_L = -TS^{id} + x(1-x)RT(1{,}926(1-x) + 0{,}529x).$$

После того, как записаны выражения для относительных энергий Гиббса всех фаз, выбираем координаты, в которых строится график (Y – это температура), интервал температур разбиваем на два: 365÷395 и 200÷280 К (если выбрать ин-

тервал 200÷400 К, то масштаб графиков будет слишком мелким). Устанавливаем число точек (1000 по оси X и столько же – по оси Y) и кнопкой F9 запускаем программу[6]. Результаты расчета представлены на рис.XII.6.



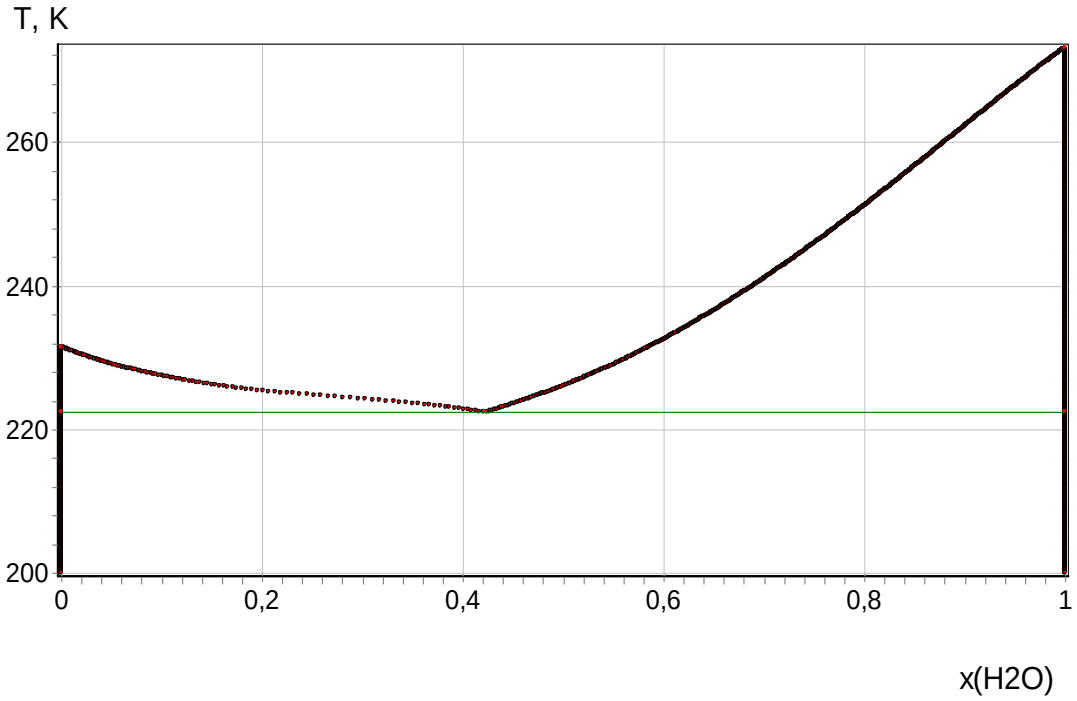


Рис.XII.6. Фазовые равновесия в системе пиридин – вода при 1 бар.

[6] для выбора подходящего интервала изменения переменных, сначала укажите достаточно широкий интервал и малое число узлов точек

Координаты эвтектики: x_E = 0,439, T_E = 222,5 К.

Для расчета *p-x-y*-диаграмм изменяем координаты (Y – это давление), интервал давлений (0÷1 бар), температура (300 К). Устанавливаем число точек (100 по оси X и столько же - по оси Y) и кнопкой F9 запускаем программу. Для более точного определения координат азеотропа необходимо выбирать более узкий интервал температур с большим числом точек, при этом желательно, чтобы отношение значения ΔT к числу точек было одним и тем же. Проводим расчет с 200 точками при 300 К в интервале давлений 0,04÷0,05 бар; при 320 К – в интервале 0,12÷0,13 бар, при 340 К – в интервале 0,31÷0,32 бар. Координаты азеотропа, которые можно посмотреть при активации опции «Особые точки», заносим в табл.XII.7.

Таблица XII.7.

Положение азеотропа в системе пиридин – вода при фиксированной температуре

T, К	*x* = *y*	*p, бар*
300	0,415	0,0450
320	0,460	0,1282
340	0,490	0,3146

Согласно второму закону Вревского (см. рис.XII.7), если давление системы раствор – пар имеет максимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная мольная теплота испарения которого больше. Обычно компонент, имеющий меньшую температуру кипения в чистом состоянии, обладает и меньшей теплотой испарения. Состав азеотропа смещается в сторону компонента с меньшей температурой кипения.

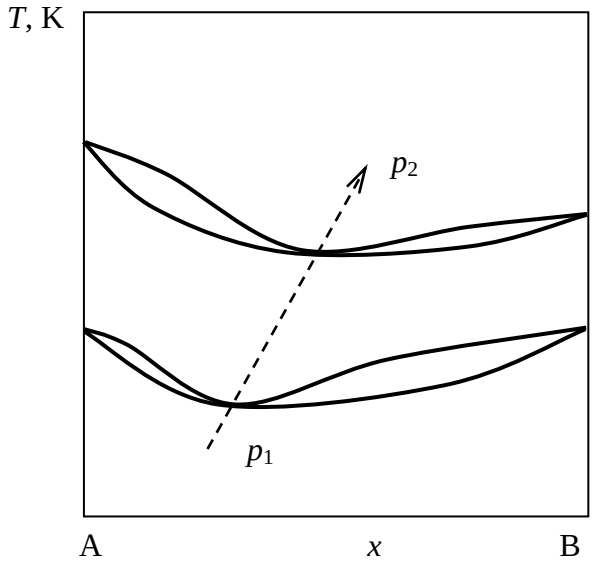


Рис.XII.7. Равновесие жидкость – пар в системе с нижним азеотропом (иллюстрация второго закона Вревского); $p_1 < p_2$.

3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача XII.1.

Варьируя вид выражения избыточной энергии Гиббса, получите различные типы фазовых диаграмм бинарной системы А – В из диаграммы с простой «сигарой» (все растворы в системе – идеальные). Примите, что газовая фаза идеальна, разность энергий Гиббса пара и жидкости может быть записана в виде:

$$G_{\mathrm{v}} - G_{\mathrm{L}} = (1-x)(2000-3\cdot T) + x(600-2\cdot T).$$

Температура и энтальпия плавления компонентов А и В равны 250, 280 К и 8000, 6000 Дж·моль$^{-1}$, соответственно.

Задача XII.2.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы $BaCl_2$ – $MgCl_2$ по известным значениям энергии Гиббса плавления компонентов (Дж моль$^{-1}$):

$\Delta_m G(\alpha\text{-}BaCl_2) = 33610{,}24 + 8{,}77\,(T - 1216) - T\,(27{,}64 + 8{,}77\cdot\ln(T/1216))$

$\Delta_m G(\gamma\text{-}BaCl_2) = 15993{,}25 - 15{,}06\,(T - 1235) - T\,(12{,}95 + 15.06\cdot\ln(T/1235))$

$\Delta_m G(MgCl_2) = 43092{,}42 + 7{,}07\,(T - 987) - T\,(43{,}66 + 7.07\cdot\ln(T/987))$

и избыточной энергии Гиббса расплава (табл.XII.8)

Таблица XII.8.

Избыточная энергия Гиббса расплава системы $BaCl_2$ – $MgCl_2$ при 1300 К

$x(MgCl_2)$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$-G^{ex}$(L), Дж·моль$^{-1}$	2803	3403	3361	3186	2513	1858	1055	389

Погрешность определения избыточной энергии Гиббса составляет не более 2 %. В твердом состоянии компоненты взаимно нерастворимы. Для описания избыточной энергии Гиббса используйте ряд Редлиха-Кистера. Сравните результаты расчета с литературными данными: T_E = 842,8, x_E = 0.482, $T_m(BaCl_2)$ = 1215,0 K, $T_m(MgCl_2)$ = 986,7 K [van Ekeren P.J., van Genderen C.G., Jacobs M.H.G., et al. CALPHAD, 1988, 12, 3, 303-310].

Задача XII.3.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы LiCl – $SrCl_2$. Известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж моль$^{-1}$)

$\Delta_m G(LiCl) = 4420{,}2 + 197{,}318T + 0{,}016435T^2 - 31{,}966T\cdot\ln T$.

$\Delta_m G(\alpha\text{-}SrCl_2) = -10002{,}1 + 203{,}288T + 5{,}1045\cdot10^{-3}T^2 - 28{,}451T\cdot\ln T$

$\Delta_m G(\beta\text{-}SrCl_2) = -3726{,}1 + 197{,}03077\cdot T + 5{,}1045\cdot10^{-3}T^2 - 28{,}451T\cdot\ln T$

и значения избыточного химического потенциала одного из компонентов (см. табл.XII.9)

Таблица XII.9.

Избыточная парциальная энергия Гиббса хлорида лития при 1200 К.

$x(SrCl_2)$	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9
$\overline{G}^{ex}_{LiCl}$, Дж·моль$^{-1}$	12,8	52,9	224,6	353,9	732,5	1001,9	1300,8

Погрешность определения $\overline{G}^{ex}_{LiCl}$ составляет не более 1,5 %. В твердом состоянии компоненты взаимно нерастворимы. Сравните результаты расчета с литературными данными, приведенными в таблице XII.10 [Zhiyu Q., Sangster J., Pelton A.D. CALPHAD, 1987, 11, 2, 277-286]

Таблица XII.10.

Координаты особых точек диаграммы состояний системы $LiCl – SrCl_2$

Равновесие	T, К	$x_{лев}$	$x_{эвт}$	$x_{прав}$
LiCl = L	883,5	0	-	-
α-$SrCl_2$ = L	1146,5	-	-	1
L + β-$SrCl_2$ = α-$SrCl_2$	1102,0	0,794	-	1
β-$SrCl_2$ + α-$SrCl_2$ = L	758,0	0	0,34	1

Задача XII.4.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы $CaCl_2 – MgCl_2$, если известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж моль$^{-1}$)

$\Delta_m G(CaCl_2) = 28538{,}95 + 15{,}44\,(T – 1045) – T\,(27{,}31 + 15{,}44\cdot\ln(T/1045))$

$\Delta_m G(MgCl_2) = 43092{,}42 + 7{,}07\,(T – 987) – T\,(43{,}66 + 7{,}07\cdot\ln(T/987))$,

энергии Гиббса смешения жидких растворов при 1050 К и избыточные энергии Гиббса твердых растворов при 880 К (см. табл.XII.11, XII.12).

Таблица XII.11.

Энергии Гиббса смешения расплава $CaCl_2 – MgCl_2$.

$x(MgCl_2)$	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9
$-\Delta_{mix}G$(L), кДж моль$^{-1}$	3,13	4,62	6,11	6,39	6,11	5,24	2,81

Таблица XII.12.

Избыточные энергии Гиббса твердых растворов

$x(MgCl_2)$	0,01	0,04	0,07	0,1	0,13	0,16
G^{ex}(s), Дж моль$^{-1}$	40,3	210,6	422,8	740,3	1099,1	1408,5

Точность определения значений энергий Гиббса не лучше 3 % от абсолютного значения функции. Сравните результаты расчета с литературными данными,

приведенными в таблице XII.13 [van Ekeren P.J., van Genderen C.G., Jacobs M.H.G., et al. CALPHAD, 1988, 12, 3, 303-310].

Таблица XII.13 .

Координаты особых точек диаграммы состояний системы $CaCl_2$ – $MgCl_2$

Равновесие	T, K	$x_{лев}$	x_E	$x_{прав}$
$CaCl_2$ = L	1045,25	0	-	-
$MgCl_2$ = L	986,75	-	-	1
$CaCl_2$(s) + $MgCl_2$ = L	886,0	0,169	0,527	1

Задача XII.5.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы LiCl - $BaCl_2$, если известны энергии Гиббса плавления компонентов и значения энтальпии смешения при 1100 К.

$\Delta_m G$(LiCl) / Дж·моль$^{-1}$ = 4420,2 + 197,318T + 0,016435T^2 – 31,966T·ln$T$,

$\Delta_m G$(γ-$BaCl_2$) / Дж·моль$^{-1}$ = 5357,1 + 217,618T + 0,0069875T^2 – 32,458T·ln$T$,

$\Delta_m G$(α-$BaCl_2$) / Дж·моль$^{-1}$ = 25261,2 – 69,5957·T + 6,903T·ln$T$

Таблица XII.13.

Энтальпия смешения расплава системы LiCl - $BaCl_2$

x($BaCl_2$)	0,1	0,2	0.3	0,4	0,5	0.6	0,7
–$\Delta_{mix}H$(L), Дж·моль$^{-1}$	290,2	515,8	677,0	773,8	806,0	773,8	677,0

Погрешность определения энтальпии смешения составляет не более 5 %. В твердом состоянии компоненты взаимно нерастворимы. Сравните результаты расчета с литературными данными, приведенными в таблице XII.14.

Таблица XII.14

Координаты особых точек диаграммы состояний системы LiCl - $BaCl_2$

Равновесие	T, K	$x_{лев}$	$x_{эвт}$	$x_{прав}$
LiCl = L	883,5	0	-	-

α-$BaCl_2$ = L	1234,8	-	-	1
L + γ-$BaCl_2$ = α-$BaCl_2$	1194,4	0,946	-	1
γ-$BaCl_2$ + α-$BaCl_2$ = L	787,3	0	0,256	1

Задача XII.6.

В работе [A.D.Pelton, A.Gabriel, J.Sangster. J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1985, 81, 1167] было предложено описывать температурно-концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса твердых растворов хлоридов калия и натрия следующим выражением:

$$G^{ex} = x(1 - x)\,(14333 + 32.796T - 5.593T\cdot\ln T + 3287x).$$

Используя приведенные в таблице XII.15 энтальпии смешения расплавов KCl – NaCl, определите значения параметров взаимодействия субрегулярного раствора. Рассчитайте фазовую диаграмму системы; укажите область устойчивости твердого раствора при 700 К. Для описания энергий Гиббса плавления компонентов воспользуйтесь выражениями:

$\Delta_m G(\mathrm{KCl}) = 4755 + 215.399T + 12.734\cdot10^{-3}T^2 - 33.581T\cdot\ln T + 1.82\cdot10^5/T$,

$\Delta_m G(\mathrm{NaCl}) = 7735 + 202.091T + 11.925\cdot10^{-3}T^2 - 31.824\,T\cdot\ln T$.

Таблица XII.15

Энтальпии смешения расплавов системы KCl – NaCl при 873 К

x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$-\Delta_{mix}H$(L), Дж·моль$^{-1}$	187,0	447,4	546,7	470,2	206,5

Задача XII.7.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы Cd – Zn. Известны энергии Гиббса плавления компонентов (кал моль$^{-1}$)

$\Delta_m G(\text{Cd}) = 1460 - 2.46\ T$,

$\Delta_m G(\text{Zn}) = 1765 - 2.55\ T$,

активности кадмия в расплаве и активности обоих компонентов твердых растворов (табл. XII.16, XII.17).

Таблица XII.16.

Активность цинка в расплаве при 680 К

x(Zn)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
a(Cd)	0,915	0,845	0,796	0,753	0,709	0,664	0,597	0,493	0,313

Таблица XII.17.

Активности цинка и кадмия в твердом растворе при 540 К

x(Zn)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
a(Cd)	0,990	0,981	0,973	0,965	0,958

x(Zn)	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99
a(Zn)	0,959	0,966	0,973	0,981	0,990

Погрешность определения активности составляет около 2 %. Сравните результаты расчета с результатами работы [Bhansali A.S., Mallik A.K. CALPHAD, 1988, 12, 3, 303-310], приведенными в таблице XII.18. Символом s обозначены первичные твердые растворы.

Таблица XII.18

Координаты особых точек диаграммы состояний системы Cd - Zn

Равновесие	T, К	$x_{лев}$	$x_{эвт}$	$x_{прав}$
Cd = L	594,25	0	-	-
Zn = L	692,7	-	-	1
Cd(s) + Zn(s) = L	539,25	0,044	0,264	0,988

Задача XII.8.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы Ge – As, если известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж·моль$^{-1}$):

$$\Delta_m G(\text{Ge}) = 36945 - 30.54\ T,$$

$$\Delta_m G(\text{As}) = 24874 - 23.01\ T,$$

и энтальпии смешения жидких растворов при 1150 К (табл.XII.19):

Таблица XII.19

Энтальпии смешения расплавленных германия и мышьяка при 1150 К

x(As)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$-\Delta_{mix}H$(L), Дж моль$^{-1}$	767	1462	1882	2172	2284	2066	1919	1462

В твердом состоянии компоненты взаимно нерастворимы. Точность определения значений энтальпий смешения не лучше 5% от абсолютного значения функции. Стандартные энергии Гиббса образования фаз GeAs (**I**) и $GeAs_2$ (**II**), рассчитанные в Дж на моль соответствующего соединения, равны:

$$\Delta_f G^o(0.5\ \mathbf{I}) = -3036 - 18{,}02\ T - 4{,}314\cdot10^{-3}T^2 + 7{,}57\cdot10^{-7}T^3 - 87456/T + 2.91T\cdot\ln T,$$

$$\Delta_f G^o(1/3\mathbf{II}) = -705{,}3 - 37{,}81\ T - 5{,}527\cdot10^{-3}T^2 + 5{,}046\cdot10^{-7}T^3 - 62174/T + 5.666T\cdot\ln T.$$

Сравните результат расчета с литературными данными [Ansara XII., Dutartre D. CALPHAD, 1984, 8, 4, 323-342], приведенными в таблице XII.20.

Таблица XII.20

Координаты особых точек фазовой диаграммы системы Ge – As

Равновесие	T, К	$x_{лев}$	x_E	$x_{прав}$
Ge = L	1209,25	0	-	-
As = L	1090,5	-	-	1
GeAs = L	1024,75	0,5	-	-
$GeAs_2$ = L	1020,75	0,667	-	-
Ge + GeAs = L	1017,75	0	0,407	0,5

$GeAs + GeAs_2 = L$	1016,75	0,5	0,599	0,667
$As + GeAs_2 = L$	995,50	0,667	0,817	1

Задача XII.9.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы Pd – W, если известны энергии Гиббса плавления компонентов (Дж·моль$^{-1}$)

$\Delta_m G(\alpha\text{-Pd}) = 15230{,}9 - 8{,}36864\,T$, $\Delta_m G(\beta\text{-Pd}) = 9607{,}2 - 11.71610\,T$;

$\Delta_m G(\alpha\text{-W}) = 20061{,}0 - 8.99629\,T$, $\Delta_m G(\beta\text{-W}) = 30545{,}0 - 8.36864\,T$.

При давлении 1 бар устойчивыми являются структуры α-Pd и β-W. Значения избыточных энергий Гиббса жидких и твердых растворов при разных составах и температурах приведены в табл. XII.21 и XII.22.

Таблица XII.21

Избыточные энергии Гиббса расплавов системы Pd – W

x(W) / T, K	G^{ex}(L), Дж моль$^{-1}$							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
3300	4495	7991	10488	11987	12486	11987	10488	7991
3100	4298	7641	10029	11462	11940	-	-	-
2900	4102	7292	-	-	-	-	-	-

Таблица XII.22

Избыточные энергии Гиббса твердых растворов на основе палладия

x(W) / T, K	G^{ex}(s), Дж моль$^{-1}$			
	0,05	0,1	0,15	0,2
1700	723,1	1370,1	1941,0	2435,8
1500	564,6	1069,8	1515,5	1901,8

1300	406,1	769,4	1090,0	1367,8

Сравните результат расчета с литературными данными [Lee S.K., Lee D.N. CALPHAD, 1986, 10, 1, 61-76], приведенными в табл. XII.23.

Таблица XII.23

Координаты особых точек фазовой диаграммы системы Pd – W

Равновесие	T, K	$x_{лев}$	x_E	$x_{прав}$
Pd = L	1819,6	0	-	-
W = L	3649,6	-	-	1
Pd(s) + W(s) = L	2092	0,074	0,231	0,95

Задача XII.10.

Рассчитайте фазовую диаграмму системы Se – Te, используя экспериментально полученные значения избыточных термодинамических функций сплавов, приведенных в таблицах XII.24 и XII.25.

Таблица XII.24

Избыточные энергии Гиббса расплавов Se – Te

x(Te) / T, K	$-G^{ex}$(L), Дж моль$^{-1}$							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
700	157	294	406	486	530	531	484	1368
650	197	365	498	592	640	–	–	–
600	236	435	590	–	–	–	–	–

Таблица XII.25

Избыточные химические потенциалы компонентов твердых растворов

x(Te)	$-\mu_{Se}^{ex}(500\ K)$	$-\mu_{Se}^{ex}(600\ K)$	$-\mu_{Te}^{ex}(550\ K)$
	Дж моль$^{-1}$		
0,4	138	–	334
0,5	216	–	232
0,6	311	357	148
0,7	423	486	83
0,8	553	635	–

Энергии Гиббса плавления компонентов аппроксимированы выражениями

$$\Delta_m G_i = a_i + b_i T + c_i T \ln T + d_i T^2 + e_i T^3 + f_i/T + k_i T^7, \qquad \text{(XII.29)}$$

параметры которых приведены в табл. XII.26.

Таблица XII.26

Параметры уравнения (XII.29) для расчета энергий Гиббса плавления селена и теллура

	a	$-b$	c	$-d\cdot10^3$	$e\cdot10^6$	$-f$	$-k\cdot10^{19}$
Se	59909,718	1352,494119	227,7601389	414,512131	134,537758	2326646	0
Te	17222,341	23,770345	0	0	0	0	4,31979

Задача XII.11.

Оксиды циркония и урана (IV) образуют три твердых раствора с моноклинной, тетрагональной и кубической структурами. Авторами работы [Yashima M., Koura T., Du Y., Yoshimura M.. J.Am.Ceram.Soc., 1996, 79, 2, 251-254] было предложено рассматривать все растворы (твердые и жидкие) как регулярные. Для моноклинного раствора g_{00} = 31069.96 Дж·моль$^{-1}$. На основании приведенных ниже данных определите параметры взаимодействия остальных растворов и рассчитайте фазовую диаграмму этой системы в интервале температур 500 – 3300 К. Температурные зависимости энергий Гиббса фазовых переходов в чи-

стых компонентах $\Delta G^{i\to j}$ можно рассчитать как разности соответствующих значений $G(i)$ и $G(j)$:

$G_{ZrO_2(L)}$ = -1031671.62 + 391.9331T – 69.6218Tln$T$ – 3.7656·10$^{-3}T^2$ + 702910/T,

$G_{ZrO_2(cub)}$ = -1113681.0 + 491.486437T – 80.0Tln$T$,

$G_{ZrO_2(mon)}$ = -1126367.62 + 426.0761T – 69.6218Tln$T$ – 3.7656·10$^{-3}T^2$ + 702910/T,

$G_{ZrO_2(tet)}$ = -1121646.51 + 479.515703T – 78.10Tln$T$,

$G_{UO_2(L)}$ = -1115877.41 + 868.303475T – 130.959Tln$T$,

$G_{UO_2(cub)}$ = -1112055.29 + 433.851907T – 74.6514Tln$T$ – 6.10305·10$^{-3}T^2$ +

+ 0.17213·10$^{-6}T^3$ + 649010/T,

$G_{UO_2(mon)} = G_{UO_2(cub)}$ + 6.98693T, $G_{UO_2(tet)} = G_{UO_2(cub)}$ + 1.18548T.

Особые точки фазовой диаграммы представлены в табл. XII.27.

Таблица XII.27

Координаты особых точек фазовой диаграммы системы ZrO_2 – UO_2

Равновесие	T, K	$x_{лев}$	$x_{эвт}$	$x_{прав}$
ZrO_2(cub) = L	2983	0	-	-
ZrO_2(tetr) = ZrO_2(cub)	2642	0	-	-
ZrO_2(mon) = ZrO_2(tetr)	1454	0	-	-
UO_2 = L	3119	-	-	1
s(mon) + s(cub) = s(tetr)	1380	0,032	0,058	0,922
s(cub) = L	2827	0,426	-	-

Задача XII.12.

Фазовая диаграмма системы *n*-нитробензол – *n*-нитроанилин относится к эвтектическому типу. Постройте диаграмму плавкости этой системы в предположении нерастворимости компонентов в твердом состоянии и идеальности расплава. Сравните результаты расчета с экспериментальными данными, приведен-

ными в табл. XII.28. Энтальпии плавления соединений равны 26,15 и 21,48 кДж·моль$^{-1}$, соответственно.

Таблица XII.28

Кривая ликвидус:системы *п*-нитробензол – *п*-нитроанилин

T, K	*x*	*T*, K	*x*
420,65	1	404,45	0,556
415,45	0,916	412,15	0,475
408,55	0,824	415,15	0,449
398,35	0,706	427,15	0,306
392,45	эвтектика	438,25	0,135
395,35	0,626	445,95	0

Задача XII.13.

Считая, что нафталин и бензол образуют субрегулярный раствор, оцените значение параметров взаимодействия по известным координатам эвтектической точки x_E = 0,874, T_E = 270,5 K. Рассчитайте диаграмму плавкости системы. Температуры и энтальпии плавления компонентов приведены в табл.XII.29.

Таблица XII.29

Температуры и энтальпии плавления $C_{10}H_8$ и C_6H_6

Вещество	T_m, K	$\Delta_m H$, кДж·моль$^{-1}$
$C_{10}H_8$	353,3	19,04
C_6H_6	278,7	9,95

Задача XII.14.

Антрацен и фенантрен неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии. Теплоты плавления равны 28,86 и 21,57 кДж·моль$^{-1}$, соответственно. Рас-

считайте фазовую диаграмму этой системы в интервале температур 350 – 500 К при 1 бар, считая оба раствора идеальными. Используя результаты экспериментального определения составов существующих фаз при 160°С, оцените параметры взаимодействия в предположении регулярного поведения обоих растворов. Сравнение результаты расчета с экспериментальными данными табл.XII.30.

Таблица XII.30

Конноды в системе антрацен – фенантрен

t, °C	*x*(s)	*x*(L)
218	0	0
200	0,10	0,26
180	0,21	0,47
160	0,32	0,62
140	045	0,76
120	0,71	0,88
101	1	1

Задача XII.15.

В табл.XII.31 приведены температуры замерзания смесей воды и глицерина. Энтальпии плавления компонентов равны 6008 и 18497 Дж·моль$^{-1}$, соответственно. Используя координаты эвтектической точки, оцените значение параметра взаимодействия субрегулярного раствора. Сравните экспериментальные данные с результатами расчета диаграммы плавкости в предположении образования (*а*) идеального, (*б*) субрегулярного раствора.

Таблица XII.31

Кривая кристаллизации водно-глицеринового раствора

x	T, K	x	T, K
0	273,15	0,2269	239,6
0,0213	271,6	0,2800 (эвт)	228,7
0,0466	268,4	0,3134	235,4
0,0774	263,7	0,4390	254,0
0,1154	257,7	0,6378	271,6
0,1646	251,2	1	291,2

Задача XII.16.

При описании свойств растворов этанола и воды в работе [Kojima K., Nakazawa Y. Int. Chem. Eng. 1969, 9, 342] было предложено использовать модель Маргулеса с параметрами взаимодействия, равными 1,5800 и 0,9307. При давлении, близком к атмосферному, паровая фаза может быть описана моделью идеального газа. Рассчитайте парожидкостные равновесия в системе этанол – вода при 1.013 бар и сравните результаты расчета с экспериментальными данными, перечисленными в табл.XII.32. Воспользуйтесь температурными зависимостями давления пара этанола и воды, приведенными ниже[7]:

$$\lg p_{C_2H_5OH}\ (\text{мм рт.ст.}) = 8{,}11220 - 1592{,}864/(t + 226{,}184)$$

$$\lg p_{H_2O}\ (\text{мм рт.ст.}) = 8.07131 - 1730.630/(t + 233.426)$$

Таблица XII.32

Диаграмма кипения системы этанол – вода при давлении 1.013 бар

t, °C	x(L)	x(g)
100	1	1
98,06	0,9931	0,9248
85,67	0,8935	0,5487
84,24	0,8550	0,5195

[7] В уравнении Антуана давление приведено в мм рт.ст., а температура – в градусах Цельсия

80,59	0,5966	0,3880
78,63	0,2848	0,2393
78,32	0,1840	0,1754
78,28	0,1614	0,1550
78,22	0,0833	0,0883
78,46	0	0

Задача XII.17.

Используя условие предыдущей задачи и характеристики фазовых переходов чистых веществ, приведенных в базе данных NIST, проверьте, позволяют ли параметры модели, рассчитанные только по данным о парожидкостных равновесиях, описать условия кристаллизации растворов воды и этилового спирта. Определите значения параметров модели Маргулеса, если известно, что в эвтектической точке (x_E = 0,7931, T_E = 150,2 K) коэффициенты активности этанола и воды равны 0,9663 и 0,5621, соответственно. Определите температуру кристаллизации растворов с содержанием спирта 20 и 30 вес.%.

Задача XII.18.

В работе [Komatsu M., Suzuki I., et al // Kogyo Kagaku Zassimi. 1969, 72, 811] были определены состав пара (y) и температура кипения водных растворов 1,4-диоксана при 100 мм рт.ст. (см. табл.XII.33).

Таблица XII.33

Равновесный состав жидкости и пара системы H_2O – 1,4-$C_4H_8O_2$ при давлении 100 мм рт.ст.

t, °C	x	y
42,5	0,898	0,777

40,6	0,828	0,679
40,10	0,704	0,622
40,00	0,602	0,593
39,90	0,509	0,565
44,10	0,096	0,365
49,90	0,018	0,102

Для описания полученных данных было предложено использовать модели Маргулеса и NRTL. Параметры NRTL приведены ниже, цифрами 1 и 2 пронумерованы вода и 1,4-диоксан:

A_{12} = 679.0577 [кал·моль$^{-1}$], A_{21} = 512.7083 [кал·моль$^{-1}$], α = 0.2918.

1) Получите выражение для избыточной энергии Гиббса раствора в рамках модели Маргулеса;
2) Используя обе модели, рассчитайте диаграмму кипения системы вода – 1,4-диоксан при 100 мм рт.ст.;
3) Используя модель NRTL, рассчитайте диаграмму кипения системы вода – 1,4-диоксан при 50 мм рт.ст. Сравните полученный результат с экспериментальными данными табл.XII.34.

Таблица XII.34

Равновесный состав жидкости и пара системы H_2O – 1,4-$C_4H_8O_2$ при давлении 50 мм рт.ст.

t, °C	*x*	*y*
28,30	0,880	0,784
27,10	0,648	0,632
26,90	0,606	0,619
27,50	0,320	0,567
31,30	0,079	0,351

Уравнение Антуана для 1,4-диоксана:

$$\lg p \text{ (мм рт.ст.)} = 7{,}43155 - 1554{,}679/(t + 240{,}337)$$

Задача XII.19.

Паро-жидкостные равновесия в системе вода – бутанол-1 при 1.023 бар, изученные авторами работы [Smith T.E., Bonner R.F. // Ind.Eng. Chem. 1949, 41, 2867], приведены в табл. XII.35.

Таблица XII.35.

Состав жидкости и пара в системе вода – бутанол-1 при 1.023 бар

t, °C	*x*	*y*
110.95	0.050	0.253
106.65	0.092	0.388
100.85	0.181	0.556
96.65	0.291	0.660
94.00	0.417	0.724
93.02	0.546	0.750
95.60	0.992	0.850

Эти данные были использованы авторами для определения параметров моделей Маргулеса и NRTL:

A_{12} = 0.8648, A_{21} = 1.3083,

A_{12} = 2608.0591 [кал·моль$^{-1}$], A_{21} = 469.3661[кал·моль$^{-1}$], α = 0.4331,

соответственно. Покажите,

1) какая модель лучше описывает экспериментальные данные;
2) позволяют ли предложенные модели описать расслаивание жидкости;
3) насколько хорошо воспроизводятся экспериментальные данные по взаимной растворимости воды и спирта [Maczynski A., Shaw D.G., et al // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36(1), P. 59] (см. табл XII.36)

Таблица XII.36

Взаимная растворимость воды и бутанола-1 при 1 бар.

T, К	x_{L1}	x_{L2}
313,2	0,0170	0,4718
323,2	0,0164	0,4562
333,2	0,0164	0,4375
343,2	0,0169	0,4164
353,2	0,0179	0,3916
363,2	0,0197	0,3626

Давления паров чистых компонентов описываются уравнением Антуана.

$\lg p_{H_2O}$(мм рт.ст.) = 8.07131 - 1730.63/(t(°C) + 233.425),

$\lg p_{C_4H_9OH}$(мм рт.ст.) = 7.36366 - 1305.190/(t(°C) + 173.427),

Задача XII.20.

Рассчитайте изотермическое сечение фазовой диаграммы (T = 343 K, p = 40 – 80 кПа) системы $C_4H_{10}O_2$ – C_6H_6. Параметры температурной зависимости давления насыщенного пара компонентов (уравнения Антуана) приведены в базе NIST:

$$\begin{array}{lll} C_4H_{10}O_2 & \lg p(\text{bar}) = 3.83775 - \dfrac{1260.520}{T - 37.322} & T = 225 - 366\ \text{K} \\ C_6H_6 & \lg p(\text{bar}) = 4.72583 - \dfrac{1660.652}{T - 1.461} & T = 333 - 373\ \text{K} \end{array}.$$

Экспериментальные значения избыточной энергии Гиббса жидкости при 343 К перечислены в табл. XII.37 (погрешность экспериментального определения G^{ex} не превышает 5%).

Таблица XII.37

Избыточная энергия Гиббса жидкости при 343 К

x (C_6H_6)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9
$10^3 \cdot G^{ex}/RT$	0,952	1,733	2,11	2,51	2,24	1,630	9,51

Задача XII.21.

Используя данные предыдущей задачи, постройте диаграммы кипения системы $C_4H_{10}O_2$ – C_6H_6 при давлениях 0,1 и 0,5 бар. Покажите, как изменится температуру кипения эквимолярной смеси компонентов при понижении давления от 1 до 0,1 бар.

Задача XII.22.

Считая растворы регулярными, рассчитайте изотермическое сечение фазовой диаграммы (T = 303 K, p = 0.1 – 1 бар) системы CCl_4 – C_4H_4O. Температурная зависимость давления насыщенного пара компонентов описывается выражениями:

$$\begin{array}{lll} CCl_4 & \lg p(\text{бар}) = 4.02291 - \dfrac{1221.781}{T - 45.739} & T = 276 - 335\,K \\ C_4H_4O & \lg p(\text{бар}) = 4.10003 - \dfrac{1060.801}{T - 45.416} & T = 293 - 351\,K \end{array}.$$

Экспериментальные значения избыточной энергии Гиббса жидкости приведены в табл.XII.39 (погрешность определения не превышает 5%).

Таблица XII.39

Избыточная энергия Гиббса растворов системы CCl_4 – C_4H_4O

x (C_4H_4O)	0.1	0.2	0.5	0.7	0.8	0.9
G^{ex}(L) Дж/моль	69.7	124.8	196.0	164.0	122.5	70.3

Задача XII.23.

Избыточная энергия Гиббса раствора циклогексана и *м*-ксилола хорошо описывается уравнением $G^{ex}/RT = 0{,}48x(1 - x)$. Газовую фазу можно считать идеальной. Рассчитайте диаграмму кипения при стандартном давлении и *p-x-y*-диаграмму системы при 298 К. Как изменится состав конденсата раствора с мольной долей *м*-ксилола 0.2 при понижении давления до 0,2 бар. Недостающие для расчетов данные возьмите из базы данных NIST.

Задача XII.24.

Используя приведенные в табл.XII.40 параметры уравнений Маргулеса, NRTL и UNIQUAC, рассчитайте *T–x–y* (1 бар) и *p–x–y*-диаграммы (*T* = const) перечисленных систем. Сравните результаты расчета координат азеотропа в системе ацетон (1) – циклогексан (2) с помощью разных моделей.

Таблица XII.40

Параметры термодинамических моделей растворов

Модель	A_{12}	A_{21}	α_{12}
Ацетон – циклогексан, *T* = 298 К			
Маргулес	2,0522	1,7201	-
NRTL	693,7917 [кал·моль$^{-1}$]	881,9712 [кал·моль$^{-1}$]	0,4841
UNIQUAC	–55,5703 [кал·моль$^{-1}$]	587,6497 [кал·моль$^{-1}$]	-
Ацетон – толуол, *T* = 308 К			
Маргулес	0,6277	0,5020	-
NRTL	–50,4587 [кал·моль$^{-1}$]	446,0895 [кал·моль$^{-1}$]	0,3017
UNIQUAC	–248,2777 [кал·моль$^{-1}$]	454,3634 [кал·моль$^{-1}$]	-

Константы уравнения UNIQUAC перечислены в табл.XII.41. Давления паров компонентов возьмите из базы данных NIST.

Таблица XII.41

Константы уравнения UNIQUAC

Вещество	*r*	*q*
$(CH_3)_2CO$	2,5735	2,3360
C_6H_{12}	4,0464	3,2400
$C_6H_5CH_3$	3,9228	2,9680

Задача XII.25.

Смеси ацетона (1) и гексана (2) при атмосферном давлении 1,013 бар можно описать уравнением Вильсона с A_{12} = 1156,5822 и A_{21} = 262,7197 кал·моль$^{-1}$. Давления паров компонентов аппроксимируются выражениями:

$\lg p_1$(мм рт.ст) = 7,11714 – 1210,595/ (229,664 + t),

$\lg p_2$(мм рт.ст) = 6,91058 – 1189,640/ (226,20 + t),

молярные объемы составляют 73,52 и 130,77 мл·моль$^{-1}$, соответственно. Постройте кривые зависимостей *T–x–y* при 1,013, 0,5, 0, 1 бар и *p–x–y* при 280, 300 и 320 К. Согласуется ли полученный результат со 2-м законом Вревского?

Задача IXII.26.

По результатам изотермических исследований давления пара над растворами системы метанол – вода были определены параметры модели Маргулеса при 322,91 К: A_{12} = 0,4502, A_{21} = 0,5957 [Bredig G., Bayer R. // Z.Phys.Chem. 1927, 130, 1]. Рассчитайте и сравните с экспериментом *p-x-y*-диаграммы системы при 312,91 и 322,91 К. Рассчитайте диаграмму кипения при стандартном давлении, сравните результаты расчета с экспериментальными данными (табл.XII.44, XII.45). Определите температуру кипения раствора с мольной долей спирта 0,8 и состав пара при давлении 0.1, 0.5 и 1 бар. Давление пара метанола:

$\lg p$(мм рт.ст) = 8,08097 – 1582,271/(239,726 + t)

Таблица XII.44

Давления пара над растворами системы CH_3OH – H_2O

p, бар	*x*	*y*
322,91 К		
0,15724	0,9514	0,7259
0,20658	0,8782	0,5259
0,22329	0,8522	0,4780
0,25789	0,7869	0,3706

0,28645	0,7307	0,2894
0,31132	0,6748	0,2420
312,91 К		
0,1282	0,8665	0,3786
0,13605	0,8477	0,3836
0,15579	0,7968	0,3266
0,16105	0,7772	0,3046
0,22026	0,5638	0,1762
0,23079	0,4968	0,1543

Таблица XII.45

Температура кипения водных растворов метанола при 1 бар

x	*y*	*T*, К
0.4063	0.1817	344.45
0.7681	0.3515	353.35
0.8743	0.5169	359.75
0.9469	0.7166	366.05

Задача IXII.27.

Используя сведения о взаимной растворимости компонентов, приведенные в табл.XII.46, определите параметры взаимодействия субрегулярного раствора. Изобразите концентрационную зависимость энергии Гиббса смешения раствора при указанных температурах. Постройте диаграммы кипения этих систем при давлениях 1 и 0.5 бар. Коэффициенты уравнения Антуана возьмите из базы данных NIST.

Таблица XII.46

Взаимная растворимость компонентов некоторых бинарных систем

Система	t°C	$x(L_1)$	$x(L_2)$
Нитрометан – вода	26,7	0,06127	0,96961
Циклогексан - метанол	25	0,12910	0,8248
Циклогексан - 1,2-диаминоэтан	60	0,19320	0,86669

Задача XII.28.

Используя приведенные параметры модели NRTL, изобразите концентрационную зависимость энергии Гиббса системы при 300 К. Рассчитайте границы области расслаивания водного раствора фурфурола (1 – H_2O, 2 – $C_5H_4O_2$) при 300, 320 и 340 К: A_{12} = 1300,9171 [кал·моль$^{-1}$], A_{21} = 791,4386 [кал·моль$^{-1}$]; α = 0,2922.

Список рекомендуемой литературы

1. Термодинамика равновесия жидкость – пар. Под ред. Морачевского А.Г. Ленинград: Химия. 1989, 343 с.
2. Уэйлес С.. Фазовые равновесия в химической технологии. Т.1,2. Москва: Мир. 1989
3. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия. 1982, 592 с.
4. В.А.Дуров, Е.П.Агеев. Термодинамическая теория растворов. / Учебное пособие для университетов и вузов. 1-е изд-е, М.: МГУ, 1987. - 246 с.; .2-е изд-е, М.: УРСС Едиториал, 2003. - 248 с
5. Воронин Г.Ф. Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. №12. С. 2126 - 2139
6. Лопаткин А.А., Спиридонов В,П. Математическая обработка физико-химических данных. М.: Издательство Московского университета. 1970, 222 с.
7. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid and Glasses. // Wiley, New York 1968