

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ ФАЗОВОМ ИЛИ ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

В.С. Смородинов, С.А. Безносок, Н.М. Оскорбин

На основе уравнения для избыточных функций предложено описание концентрационной зависимости температур кипения, кристаллизации и концентрационных констант химического равновесия.

К равновесным свойствам относится общее давление насыщенного пара над летучими смесями, температура кипения и конденсации паров, состав пара, температура начала и окончания кристаллизации твёрдого раствора непрерывного ряда, эмпирические константы равновесия реакций различной стехиометрии.

Для аппроксимации концентрационной зависимости равновесное свойство Y представлено суммой мольно-аддитивного свойства гипотетического раствора и избыточной функции, описываемой уравнением Редлиха-Кистера [1, 2] в виде степенного ряда разностей концентраций компонентов:

$$Y = Y_2 + (Y_1 - Y_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m (2x_1 - 1)^m, \quad (1)$$

где y_1, y_2 – соответствующие свойства компонентов, $x_1, x_2 \equiv 1 - x_1$ – мольные доли компонентов, A_m – постоянные коэффициенты, не зависящие от состава смесей; численное значение показателя степени $m = 2 \div 8$ зависит от сложности геометрии кривых свойство-состав.

Экспериментальные данные по равновесным свойствам [3–7] позволяют с помощью *МНК* определить необходимое число коэффициентов A_m ; критерием выбора взят минимум среднего по модулю абсолютного отклонения вычисленного по (1) и экспериментального значения свойства с учётом числа степеней свободы

$$\varepsilon = \frac{\sum_1^n |y_{расч} - y_{эксн}|}{n - l},$$

где n, l – число смесей и коэффициентов A_m соответственно.

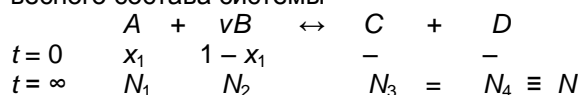
Связь состава пара x'_1 и состава равновесного раствора x_1 выражается уравнением:

$$x'_1 = x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m. \quad (2)$$

Анализ уравнения (1) для зависимости температуры кипения от состава раствора x_1

показал, что по опытному значению температуры конденсации паров данного раствора можно аналитическим путём (итерации) определить состав равновесного пара x'_1 , используя уже ранее вычисленные коэффициенты A_m .

По опытными данным химически равновесного состава системы



вычисляют эмпирическую константу равновесия

$$K_N = \frac{N_3 N_4}{N_1 N_2} = f(x),$$

где x_i, N_i – аналитический и равновесный составы. С учётом известной формулы Гиббса $\Delta G = -RT \ln K$ по аналогии (1) запишем

$$\ln K_N = \ln K_2 + (\ln K_1 - \ln K_2)x_1 + x_1(1 - x_1) \sum_{m=0}^m A_m (2x_1 - 1)^m, \quad (3)$$

где x_1 – мольная доля A при $\nu_B = 1$. В случае $\nu_B = 2$ при вычислении x_1 через числа может две молекулы B рассматриваются как одна частица. Предельные константы равновесия K_1 и K_2 при $x_1 \rightarrow 1$ и $x_1 \rightarrow 0$ соответственно определяются аналитической экстраполяцией из (3).

Для проведения расчётов коэффициентов A_m по формулам (1)–(3) использовались опубликованные данные по равновесным свойствам двухкомпонентных систем [3–7]. Нумерация систем в перечне (таблица 1) и в последующей таблице 2 совпадает. Особенности диаграмм свойство-состав условно обозначены: p_{mm}, t_{mm} – диаграмма с максимумом и минимумом (биазеатропия); $t_{min}, \ln K_{min}$ – диаграмма с минимумом.

Аппроксимация равновесных свойств позволяет компактно хранить большую информацию данных и проводить их анализ. Особенности диаграмм свойство-состав определяются различием в энергиях молекулярного взаимодействия между молекулами одного и разных сортов, образованием локальных структур.

Таблица 1

Перечень двухкомпонентных систем и исследуемых свойств

п/п	Системы	Условие, источник
Давление пара, мм рт. ст.		
1	Бензол (1) – перфторбензол (2), p_{mm}	$t = 50^{\circ}\text{C}$, [4]
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$		
2	Бензол (1) – перфторбензол (2), t_{mm}	$p = 760$ мм, [4]
3	Четыреххлористый углерод (1) – толуол (2)	$p = 760$ мм, [3]
4	Ацетон (1) – вода (2)	$p = 760$ мм, [3]
Состав пара, x'_1		
5	Бензол (1) – перфторбензол (2)	$p = 760$ мм, [4]
6	Четыреххлористый углерод (1) – толуол (2)	$p = 760$ мм, [3]
7	Ацетон (1) – вода (2)	$p = 760$ мм, [3]
Температура начала кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$		
8	Хлористый свинец (1) – хлористый цинк (2), t_{min}	[5]
9	Хлористый натрий (1) – хлористый литий (2), t_{min}	[5]
Этерификация $A + B \leftrightarrow C + D$		
10	Капроновая кислота (1) – этиловый спирт (2)	50°C , [6]
Образование ацеталей $A + 2B \leftrightarrow C + D$		
11	Масляный альдегид (1) – этиловый спирт (2)	25°C , [7]

Таблица 2

Постоянные коэффициенты A_m для различных свойств двухкомпонентных систем, вычисленные по уравнениям (1)–(3)

Сис-тема	Постоянные коэффициенты A_m								ε
	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	
1	-9,25	43,37	-10,17	21,51	46,14				0,140
2	-0,12	-4,75	0,26	-1,74	-10,06	-1,51	11,11		0,022
3	-11,7	-6,8	4,71						0,207
4	-72,37	77,4,8	-98,42	90,11	77,35	-41,16	-287,5	237,8	0,248
5	0,067	0,0329	-0,243	-0,062	0,139	-0,016	-0,098		0,0006
6	0,834	-0,315	0,178						0,0048
7	1,38	-1,57	2,949	-5,872	-7,595	15,28	14,68	-20,25	0,0164
8	-293	-17,97	899,9	993,4	-1564	-1746			1,059
9	-400	411,4	-198,8	-338,0	341,5				1,444
	A_0	A_1	A_2				K_1	K_2	ε
10	1,003	0,6671	-0,9985				7,338	0,763	0,055
11	-1,754	0,2598					3,095	2,953	0,012

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. Учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. С. 129.
2. А.Г. Назмутдинов, Е.В. Алексин, Т.Н. Нестерова // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. №11. С. 2068–2073.
3. В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Книга 1, 2. М.-Л.: Изд-во «Наука», 1966.
4. И.В. Коган, А.Г. Морачевский. // Журн. прикл. химии. 1972. №8. С. 1888–1890.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы / Ред. Н.К. Воскресенская. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 563, 652.
6. Ю.Я. Фиалков, Г.Н. Фенерли. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. №6. С. 967–973.
7. Ю.Я. Фиалков, Г.Н. Фенерли. // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. №6. С. 973–981.