

# Цифровое моделирование физико-химических систем

## Раздел 3. Растворы

### Лекция 3.1. Термодинамика растворов

Лектор: доцент кафедры  
информационных компьютерных технологий, к.т.н.

Митричев Иван Игоревич

Москва

2024

# Основные понятия теории растворов

«Раствор - термодинамически устойчивая, гомогенная на молекулярном уровне система, состоящая из двух и более компонентов.

... В отличие от истинных растворов коллоидные системы, а также эмульсии и суспензии представляют собой микрогетерогенные системы, содержащие дисперсионную среду и включения, размер частиц которых составляет  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  см.

Существуют растворы электролитов и неэлектролитов. Также растворы делят по термодинамическому признаку на идеальные, бесконечно разбавленные и неидеальные...

Деление составляющих раствора на растворитель и растворенное вещество имеет условный характер. В случае совпадения фазовых состояний растворителя и растворенного вещества растворителем называют то вещество, содержание которого больше. В случае если растворенное вещество твердое, а раствор жидкий, растворителем считают жидкость.

В бинарных растворах растворитель обычно обозначают подстрочным индексом "1", растворенное вещество — "2"» [1]

# Способы выражения концентрации для растворов

Мольная доля  $x_i$  – число молей вещества  $i$  по отношению к общему числу молей всех компонентов гомогенной смеси.

Массовая доля  $\omega_i$  – масса вещества  $i$  по отношению к общей массе гомогенной смеси.

Молярная концентрация  $c_i$  (молярность) – число молей компонента  $i$  в единице объёма смеси

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

Моляльность – количество растворённого вещества (число моль) в 1000 г растворителя.

$$m_B = \frac{n_B}{m_A}$$

Пример: Дан одномолярный раствор КОН в воде, плотность раствора  $\rho = 1.05$  кг/л. Какова мольная доля КОН?

Решение:  $c_{\text{KOH}} = 1$  моль КОН/л раствора. Тогда

$$x_{\text{KOH}} = n_{\text{KOH}} / (n_{\text{KOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{KOH}} / (n_{\text{KOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{KOH}} / (n_{\text{KOH}} + (m - m_{\text{KOH}}) / M_{\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{KOH}} / (n_{\text{KOH}} + (\rho V - M_{\text{KOH}} n_{\text{KOH}}) / M_{\text{H}_2\text{O}}) = n_{\text{KOH}} / (n_{\text{KOH}} + (\rho n_{\text{KOH}} / c_{\text{KOH}} - M_{\text{KOH}} n_{\text{KOH}}) / M_{\text{H}_2\text{O}}) = 1 / (1 + (\rho / c_{\text{KOH}} - M_{\text{KOH}}) / M_{\text{H}_2\text{O}}) = 1 / (1 + (1.05 / 1 - 0.056) / 0.018) \approx \mathbf{0.0178}$$

# Парциальные мольные величины

Любое экстенсивное свойство идеального раствора при заданном составе раствора и фиксированных параметрах состояния (P,T) можно представить как сумму вкладов компонентов раствора

$$\underline{L} = \sum (n_i \overline{L}_i)_{p,T}$$

$\overline{L}_i$  - есть отнесенное к 1 молю свойство компонента, которое называют парциальной мольной величиной.

Возьмем бесконечно большое количество раствора известной концентрации, добавим к нему 1 моль данного компонента и измерим, насколько изменилось общее свойство. Проще всего представить эту процедуру на примере объема. Пусть, скажем, при 298 К один моль воды, т.е. 18 мл добавлены к 100 литрам эквимольного раствора этилового спирта в воде ( $x_{H_2O}=0,5$ ). После смешивания объем раствора увеличился на 16,8 мл. Это и есть  $\overline{V}_{H_2O}$  - парциальный мольный объем воды.

$$\overline{L}_i = \left( \frac{\partial \underline{L}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i}$$

# Уравнение Гиббса-Дюгема \*

$$\underline{L} = \sum (\bar{L}_i n_i)_{p,T,n_j \neq n_i} \quad d\underline{L} = \sum (\bar{L}_i dn_i) + \sum (n_i d\bar{L}_i)$$

Поэтому для экстенсивной функции, энергии Гиббса, в условиях постоянства Р,Т имеем (парциальная мольная энергия Гиббса – есть хим. потенциал!)

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + \dots$$

С другой стороны (лекц. 2 слайд 20)

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Тогда, получаем уравнение Гиббса-Дюгема

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0$$

Это уравнение показывает взаимосвязь между хим. потенциалами компонентов смеси.

Например, для бинарной смеси

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

Аналогичные уравнения можно вывести и для других экстенсивных свойств

# Законы для идеальных смесей

**1. Закон Рауля:** парциальное давление насыщенного пара компонента **идеального** раствора равно произведению его мольной доле в растворе и давления насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_i = P_i^o X_i$$

Раствор :)

В качестве стандартного состояния для  $i$ -го компонента растворов выбирают обычно чистое состояние  $i$ -го компонента при  $T$  раствора, поэтому справа видим «нолик».

Растворы для которых выполняется закон Рауля – идеальные, в них отсутствует взаимодействие частиц между собой.

**2. Закон Генри:** при постоянной температуре концентрация газа в **идеальном** растворе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором.

$$c_i = K P_i, \text{ где } K - \text{константа Генри.}$$

Раствор :)

**3. Закон Дальтона:** давление смеси **идеальных** газов равно сумме их парциальных давлений, или

$$P_i = P y_i \quad (P_i - \text{здесь для смеси газов, не раствора!})$$

Смесь газов  
:P

# Химический потенциал моля идеального газа\*

$$dG = Vdp - SdT$$

$T = \text{const}$ , для моля газа

$$dG = Vdp$$

тогда справедливо с учетом определения парциальной мольной величины - объема

$$d\mu = \bar{V}dp$$

$$dG = d\mu \quad \text{так как газ - один}$$

$\bar{V}$  – мольный объем идеального газа (объем 1 моль газа).

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \int_{p=\text{атм}}^p \left( \frac{RT}{p} \right) dp$$

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

В качестве стандартного давления  $p^0 = 1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа} = 0.9685 \text{ атм}$ )

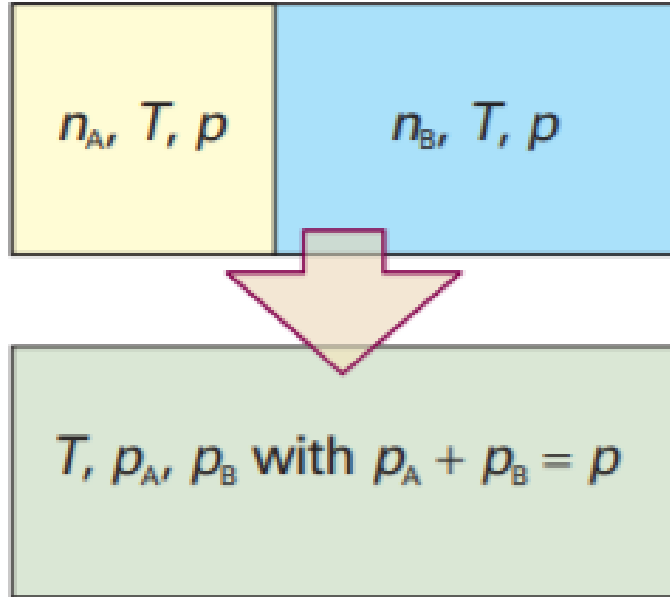
$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

В смеси газов

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

# Изменение энергии Гиббса при смешении идеальных газов ( $P, T = \text{const}$ ) \*

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$



По определению парциал. мол. величины (сл. 4) – х.п., до смешения газов (каждый газ имеет свое парциальное давление)

$$G_f = n_A(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^0}) + n_B(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^0})$$

В смеси газов

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

А значит, после смешения газов

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^0}) + n_B(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^0})$$

Разность:

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \quad \text{или} \quad \Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



# Изменение энтропии и энтальпии при смешении идеальных газов ( $P, T = \text{const}$ )

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Из определения энергии Гиббса получаем  $\Delta_{\text{mix}}H = 0$

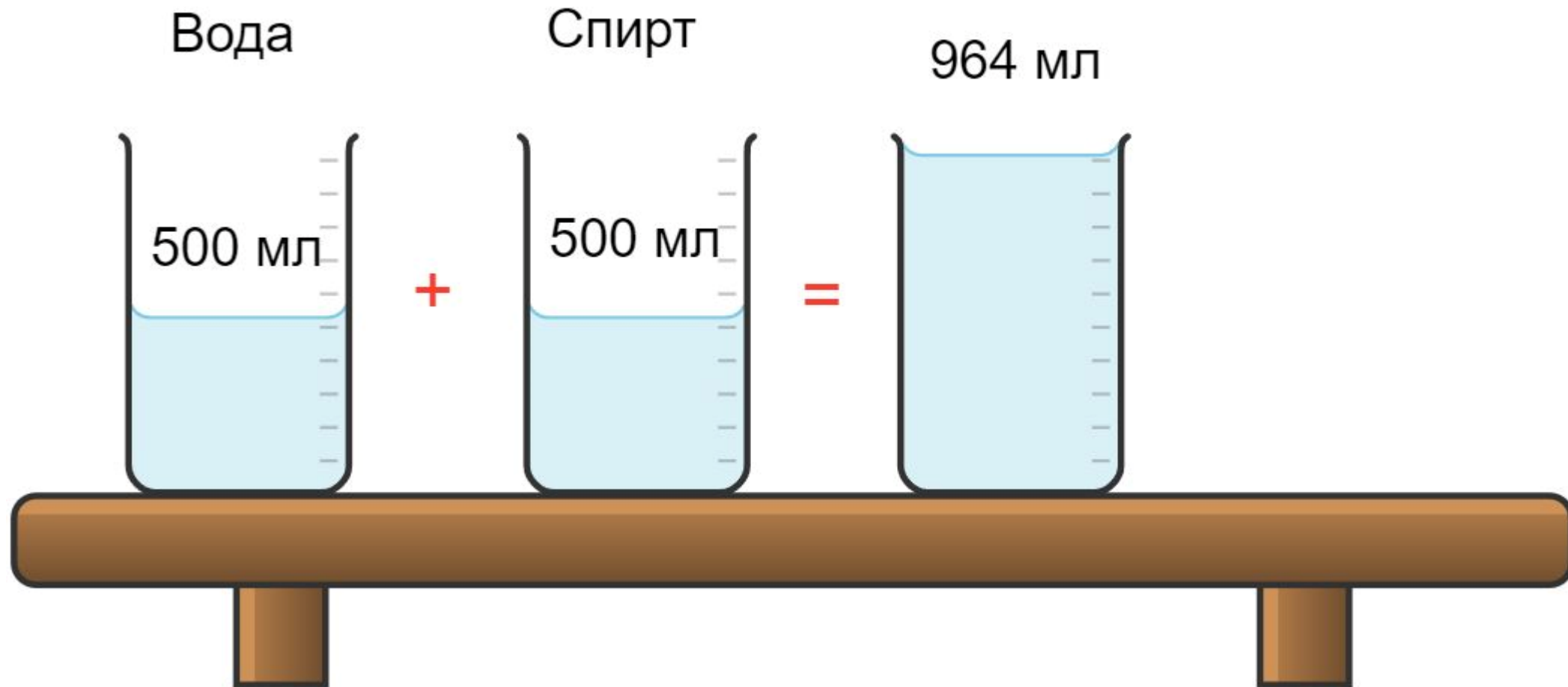
« Идеальными называют растворы, при образовании которых в результате смешивания чистых и находящихся в одинаковом агрегатном состоянии компонентов для всех составов удовлетворяются следующие условия:

- изменение объема системы при смешивании отсутствует;
- энтальпия смешения равна нулю;
- изменение энтропии равно изменению энтропии при образовании идеальной газовой смеси  $(-R \sum_i x_i \ln x_i)$ . » (на моль) [1]

# Идеальный (совершенный) и реальный газ и раствор

	Идеальный	Реальный
$\Delta V_{CM}$	0	$<>0$
$\Delta H_{CM}$	0	$<>0$
$\Delta S_{CM}$	$>0$	$>0$ , редко $<0$
$\Delta G_{CM}$	$<0$	$<0$

# Смешение воды и спирта



# Химический потенциал компонента идеального раствора

В равновесии между газом и жидкостью химические потенциалы компонента в жидкой и газовой фазах равны. Поэтому, химический потенциал  $i$ -го компонента в растворе равен х.п.  $i$ -го компонента в паре этого раствора.

$$\mu_i(\text{р-р}) = \mu_i(\text{пар})$$

Отсюда, используя слайд (7)

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (1)$$

где  $p_i$  - парциальное давление  $i$  в паре над раствором. Если взять отдельно чистый компонент  $i$  в жидкой фазе, то его х.п.  $\mu_{i, \text{чист}}$  тоже равен х.п. чистого вещества  $i$  в паровой фазе. Поэтому, тоже можно использовать формулу со слайда (7) для смеси ( $p_i^0$  - давление насыщенного пара над чистым  $i$ )

$$\mu_{i, \text{чист, жидк}}(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i^0}{p^0} \quad (2)$$

Вычитая из (1) (2), имеем  $\mu_i(p_i, T) = \mu_{i, \text{чист, жидк}}(p_i, T) + RT \ln (p_i / p_i^0)$

Для идеального раствора, по закону Рауля

$$\mu_i = \mu_{i, \text{чист, жидк}}(T, p) + RT \ln x_i$$

По знаку логарифма: х.п. компонента в смеси меньше х.п. чистого компонента при тех же усл.

# Химический потенциал компонента реального раствора

В реальных многокомпонентных системах вместо мольной доли  $x_i$  используют **активность**. Понятие применимо не только к жидким растворам, но и к твердым растворам и газам.

Активность  $i$ -го компонента определяют как

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

В качестве стандартного состояния для  $i$ -го компонента растворов неэлектролитов выбирают обычно чистое состояние  $i$ -го компонента при  $T$  раствора (при использовании активности всегда указывать ст. состояние!)

Поэтому, для химического потенциала компонента реального раствора верна и формула

$$\mu_i(p_i, T) = \underbrace{\mu_{i, \text{чист.}}}_{\text{жидк}}(T, p) + RT \ln a_i$$

# Активность компонента раствора

$$\mu_i(p_i, T) = \underbrace{\mu_{i, \text{чист,}}}_{\text{жидк}}(T, p) + RT \ln a_i$$

Для раствора

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$P_i = P_i^o a_i$$

$\gamma_i$  называют *рациональным* коэффициентом активности, который показывает отклонение от идеальности. Для идеального раствора,  $\gamma_i = 1$ ,  $a_i = x_i$ , и имеем в точности формулу для х.п. идеального раствора.

Итак, **активность есть действующая (эффективная) мольная доля компонента в растворе, используемая вместо мольной доли (например, в аналоге закона Рауля для реального раствора).**

# Химический потенциал реального газа и компонента реального газа

Для газов обычно используют не активность, а другое понятие, введенное Льюисом. Для **реальных газов** вводят **фугитивность**, или летучесть  $f$ , которая заменяет собой давление  $p$  в выражение для химического потенциала

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f(p, T)}{p^0} = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{\phi(p, T) \times p}{p^0} \right)$$

Коэффициент фугитивности (летучести) реального газа  $\phi = \frac{f}{p}$

«Фугитивность  $f$  данного газа (компонента газовой смеси) — такая функция давления  $p$ , температуры  $T$  (и концентрации каждого из компонентов смеси), подстановка которой вместо давления (парциального давления) в термодинамическом уравнении для идеального газа делает их справедливыми и для реального газа при рассматриваемых условиях. Роль  $\phi$  газа по отношению к его парциальному давлению аналогична роли активности компонента раствора по отношению к его концентрации» (М.Х. Карапетьянц)

Для смеси газов фугитивность компонента  $f_i$  в газовой смеси определяют как

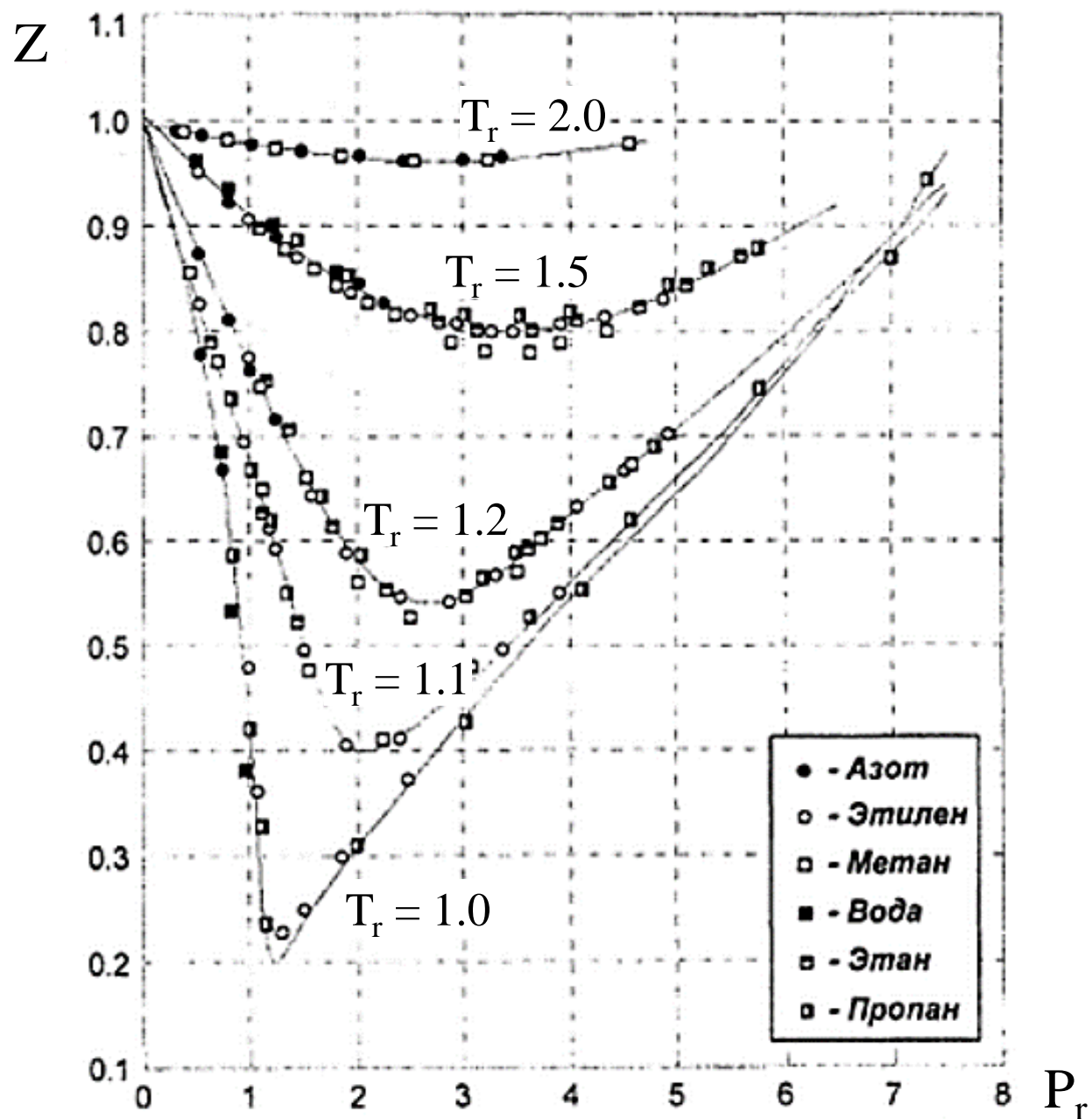
$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{f_i(p, T)}{p^0}$$

Фугитивность компонента газовой смеси связана с коэффициентом фугитивности  $\phi_i$

$$f_i = P_i \phi_i = P y_i \phi_i$$



# Реальные газы - сжимаемость



Кроме критической области, погрешность линий 4-6%

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

$Z = 1$  для идеального газа. Нет межмолекулярных взаимодействий.

При высоких давлениях преобладают силы отталкивания ( $Z > 1$ )

При средних давлениях преобладают силы притяжения ( $Z < 1$ )

$$T_r = T/T_c \text{ и } P_r = P/P_c$$

Критические давление и температура – свыше них теряется различия между жидкостью и газом, существует одна фаза (газ), независимо от значения второго параметра ( $P > P_c$ , при любой  $T$  – газ)



# Уравнения состояния для реальных газов

Уравнения состояния связывают между собой  $P$ ,  $V$ ,  $T$ . Ур. сост. Менделеева-Клапейрона, применимое для идеальных газов, справедливо при низких давлениях (особенно в разреженных газах). Для реальных газов уравнения учитывают сжимаемость (коэф. сжимаемости  $Z$  не равен 1).

$$\frac{pV_m}{RT} = Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots,$$

- вириальное уравнение.  $B = f(T)$ ,  $C = f(T)$

$$\left(p + \frac{na}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

- уравнение Ван-дер-Ваальса (кубическое)

или, на моль газа

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

межмолекулярное притяжение

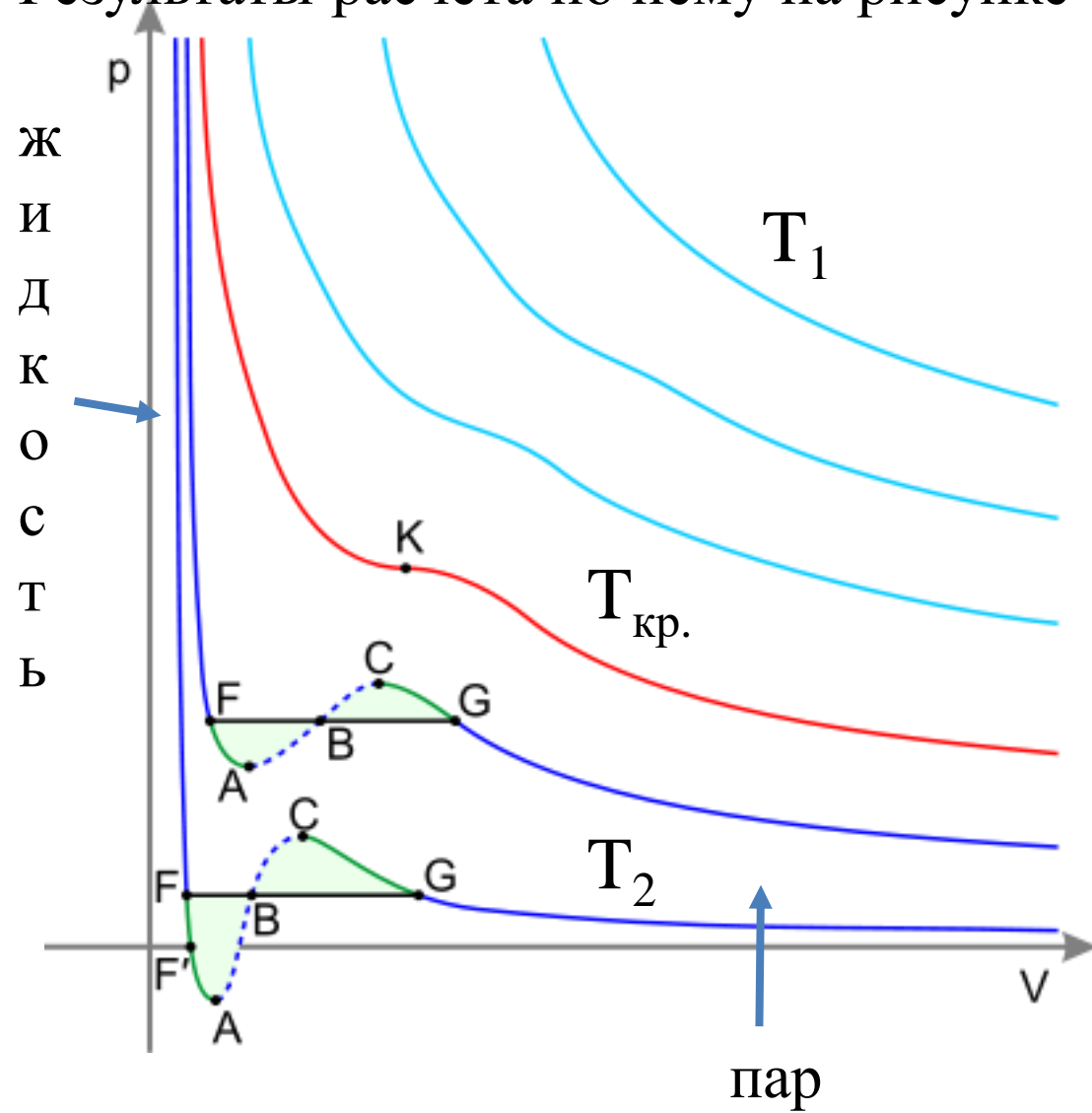
отталкивание

# P-V диаграмма состояния для реальных газов

$$\left(p + \frac{na}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

- уравнение Ван-дер-Ваальса (простейшее кубическое относительно  $V$  или  $Z$ )

Результаты расчета по нему на рисунке



Голубые - изотермы расширения газа (при движении вправо) при сверхкритическом состоянии вещества (сверхкритический флюид).  $T_1 \gg T_2$

Красная – изотерма при критической температуре. Отмечена критическая точка К – точка перегиба, давление соответствующее фазовому переходу «жидкость» – «пар» при критической температуре  $T_{кр.}$

Синие –  $T < T_{кр.}$  (докритическая область)

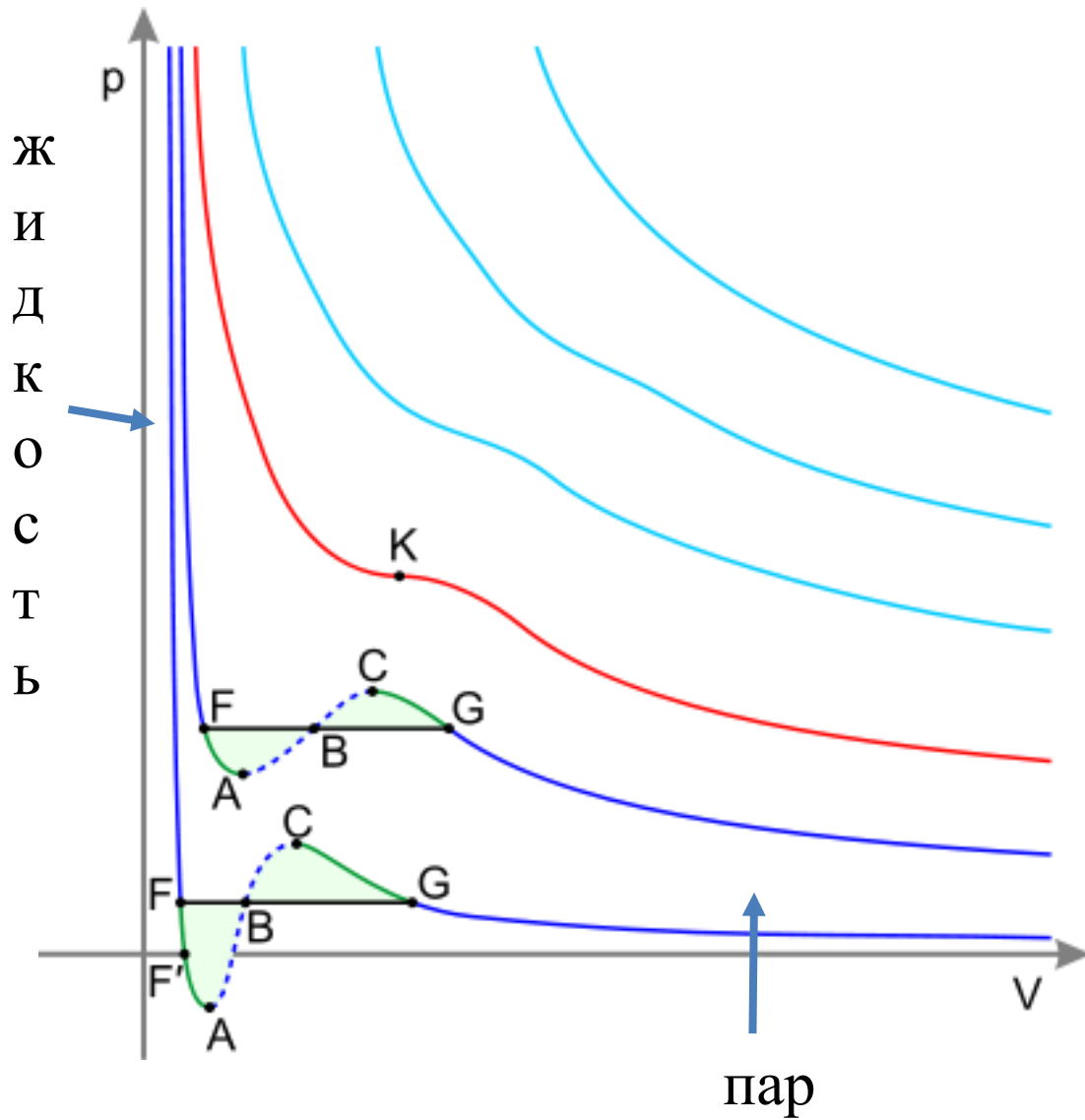
В докритической области кубические уравнения дают 3 решения при некоторых давлениях  $P$ . Реальное решение – левое до F, правое после G. Центральное (B) никогда не реализуется в природе.

Расширение происходит так: снижаем давление, объем жидкости слабо возрастает до точки F. Потом начинается кипение – резкое увеличение объема при

# P-V диаграмма состояния для реальных газов

$$(p + \frac{na}{V^2})(V - b) = nRT$$

- уравнение Ван-дер-Ваальса (простейшее кубическое относительно  $V$  или  $Z$ )



постоянном давлении. Кипение (фазовый переход) реализуется при постоянном давлении.

F – точка кипения, G – точка росы,  
FG – коннода, или изотерма фазового перехода  
«жидкость-пар» (линия кипения).

Иногда можно создать жидкость в состоянии с отрезка  
 FA – перегретая жидкость ( $T > T_{\text{кип.}}$  из-за отсутствия  
 зародышей кипения),

Или газ с состоянием из отрезка CG – пересыщенный пар ( $P > P_{\text{конд.}}$  из-за отсутствия центров конденсации).

Участок АС, рассчитанный по кубическому уравнению, в реальности никогда не реализуется. В этом отличие предсказания кубических уравнений от реальности. 19

# Уравнения состояния Пенга-Робинсона для реальных веществ (газы, жидкости)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

$$a \approx 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad A = \frac{\alpha a(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2},$$

$$b \approx 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad B = \frac{b(T) \cdot P}{R \cdot T}$$

$$\alpha = \left( 1 + \kappa \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right)^2$$

$$\kappa \approx 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \begin{array}{l} \text{Ацентрический фактор} \\ \text{(коэффициент ацентричности)} \end{array}$$

Принадлежит к классу кубических уравнений состояния (если вывести формулу для Z – кубическое уравнение). Описывает свойства индивидуального вещества с помощью трех параметров (критические:  $P_c$  и  $T_c$ , и ацентрический фактор).

Хорошо описывает как газы, так и парожидкостное равновесие. Для жидкостей, обычно, уступают моделям активности.

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2B - 3B^2) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0,$$

# Уравнения состояния Пенга-Робинсона для реальных веществ (газовые смеси)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

$$a \approx 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad A = \frac{\alpha a(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2},$$

$$b \approx 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad B = \frac{b(T) \cdot P}{R \cdot T}$$

$$\alpha = \left( 1 + \kappa \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right)^2$$

$$\kappa \approx 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{Ацентрический фактор (коэффициент ацентричности)}$$

Уравнение пригодно для расчета смесей (при этом коэффициенты  $a\alpha$  и  $b$  уже рассчитываются для смесей с помощью **правил смешения** на основе  $a\alpha$  и  $b$  индивидуальных компонентов). Широко применяется для смесей углеводородов.

$$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij};$$

$$b = \sum y_i b_i;$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j};$$

$$A = \sum \sum y_i y_j A_{ij};$$

$$B = \sum y_i B_i;$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j};$$

Правила смешения Ван-дер-Ваальса (квадратичное правило смешения для  $a\alpha$ )

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2B - 3B^2) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0,$$

# Избыточная энергия Гиббса

Разница между энергией Гиббса реального и идеального раствора называется избыточной энергией Гиббса  $G^E$ .

При получении идеального и реального раствора одного состава (путем смешения компонентов) энергия Гиббса растворов будет отличаться лишь на столько, насколько отличаются изменения энергии Гиббса в ходе смешения (то есть, в одном случае энергия изменилась - смешались идеально, в другом случае – энергия изменилась – смешались неидеально).

Идеальный раствор

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Реальный раствор

$$a_A = \gamma_A x_A$$

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{реал}}G = nRT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) = nRT(x_A \ln(\gamma_A x_A) + x_B \ln(\gamma_B x_B))$$

Избыточная энергия Гиббса

$$G^E = nRT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

Избыточная мольная энергия Гиббса

$$g^E = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

# Модели активности

Для описания поведения реальных растворов и жидкостей чаще всего используют модели активности, которые рассчитывают коэффициенты активности по сложным формулам, например, модель NRTL, UNIQUAC. Модели активности более подробно изучаются в курсе МХТП (6 семестр).

Мы изучим одну из простых моделей: модель Вильсона. Она хорошо описывает жидкую фазу, но не может корректно предсказать наличие нескольких несмешивающихся жидких фаз.

Заметим, что модели активности не предназначены для расчета паровой фазы, газов.

Далее мы изучим три подхода к расчету парожидкостного равновесия, на которых основаны современные приложения (Aspen HYSYS, Aspen Plus, Unisim Design).

Это ф-ф «фи-фи»,  $\gamma$ -ф «гамма-фи» и «модель активности – идеальная паровая фаза»

# Модель Вильсона

Вильсон (1964) предложил исторически первую модель локального состава (учитывают взаимодействие молекул разных сортов друг с другом локально)

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\alpha_{12}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\alpha_{21}}{RT}\right)$$

два подбираемых параметра  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$ . Учитывают разность энергии взаимодействия молекул разных сортов и одного сорта, оцениваются по экспериментальным данным.

При постоянной Т достаточно подобрать  $\Lambda_{12}$  и  $\Lambda_{21}$

$v_1^L$  и  $v_2^L$  · молярные объёмы чистых жидких компонентов 1 и 2. При отсутствии экспериментальных данных можно оценить по модифицированному уравнению Рэкетта:

$$v^L = (RT_c/P_c) Z_{RA}^{[1 + (1-Tr)^{(2/7)}]}, \quad P_c \text{ в Па!!!}$$

Параметр Рэкетта при отсутствии оцениваем через ацентрический фактор:  $Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega$



# Расчет паро-жидкостного равновесия (VLE)

## 1. Модель активности + идеальная паровая фаза

Представим реальный раствор в равновесии со своим идеальным паром.

Модифицированный закон Рауля для реального раствора связывает парциальное давление в газовой фазе  $P_i$  с мольной долей в растворе  $x_i$  :

$$P_i = P_i^0 a_i = P_i^0 \gamma_i x_i$$

С другой стороны для идеальной газовой фазы (мольные доли  $y_i$ ) действует закон Дальтона

$$P_i = P y_i$$

Отсюда

$$y_i = P_i^0 \gamma_i x_i / P$$

Давление насыщенного пара над чистым веществом можно вычислить по уравнению Антуана

$$\ln P_i^0 = [A - B / (T + C)] - \text{мм. рт. ст. (нужен перевод единиц в единицы давления } P)$$

где А, В, С – справочные константы для вещества.

# 1. Модель активности + идеальная паровая фаза

## Алгоритм расчета для бинарной смеси при $T=\text{const}$

Рассмотрим алгоритм для изотермического случая. Пусть даны  $N$  наборов точек парожидкостного равновесия (то есть мольные доли в паровой фазе  $y_{lj}$  и в жидкой  $x_{lj}$  для компонента 1).

1. Рассчитать по уравнению Антуана  $P_1^0, P_2^0$ .
2. Выразить из основного уравнения подхода 1

$$y_i = P_i^0 \gamma_i x_i / P$$

$\gamma_1$  и  $\gamma_2$  и рассчитать для каждой точки  $j$ .

Напомним, что для каждой точки в каждой фазе сумма мольных долей компонентов равна 1, поэтому  $y_{2j} = 1 - y_{1j}$ ,  $x_{2j} = 1 - x_{1j}$

3. Для каждой точки рассчитать экспериментальную избыточную мольную энергию Гиббса

$$g^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

4. Подобрать такие  $\Lambda_{12}$  и  $\Lambda_{21}$ , чтобы разница в избыточной энергии Гиббса между эксп. и расчетной (Вильсон)

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$$

была минимальна

$$\sum_j |g_j^E - g_{\text{эксп},j}^E| \rightarrow \min$$

# 1. Модель активности + идеальная паровая фаза

## Алгоритм расчета для бинарной смеси при $T=\text{const}$

5. Используя найденные коэффициенты, рассчитать коэффициенты активности для всех точек по уравнениям модели Вильсона

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right)$$

6. Расписать основное уравнение для первого и второго компонента, сложить уравнения

$$y_i = P_i^0 \gamma_i x_i / P$$

Выразить давление. Получим формулу зависимости  $P(x_1, x_2, \gamma_1, \gamma_2)$ .

**Для построения фазовой диаграммы (показывает наличие и число фаз при некоторых  $P, T$  в системе):**

7. Задать равномерно на отрезке  $[0, 1]$  100 чисел для  $x_1$ . Рассчитать  $x_2, P$ , а затем -  $y_1, y_2$  по основному уравнению.

8. Построить фазовую диаграмму  $P(x, y) = P(x)$  и  $P(y)$  на одном графике.

# Расчет паро-жидкостного равновесия (VLE)

## 2. Подход $\phi$ - $\phi$

Означает, что для обеих фаз (жидкость и пар) используется модель состояния вроде модели Пенга-Робинсона и рассчитывается коэффициент фугитивности  $\phi$

$$\hat{f}_j^V = \hat{f}_j^L \quad - \text{условие равновесия между фазами (для каждого } j\text{-го компонента)}$$

Записав фугитивность через коэффициент фугитивности, имеем К (по числу компонентов) уравнений

$$\hat{\phi}_j^V y_j P = \hat{\phi}_j^L x_j P$$

$$K_j = \frac{y_j}{x_j}$$

обозначим коэффициент межфазного распределения

тогда 
$$K_j = \frac{\hat{\phi}_j^L}{\hat{\phi}_j^V}$$

Задав начальные мольные доли в фазах, можно рассчитать по кубическому уравнению Z, затем коэффициенты фугитивности, и затем К, что дает возможность пересчета мольных долей...

Пример выражения для  $\phi_i$   
для многокомп. смеси,  
ур. Пенга-Робинсона

$$\phi_i = \exp \left( \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2 \sum_j z_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left( \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \right)$$

# Расчет паро-жидкостного равновесия (VLE)

## 3. Подход $\gamma$ - $\phi$

Означает, что для жидкой фазы используется модель активности (коэффициент активности  $\gamma$ ), а для паровой фазы рассчитывается коэффициент фугитивности  $\phi$  с помощью модели состояния.

$$K_j = \frac{y_j}{x_j}$$

$$P\phi_i y_i = \gamma_i x_i P_i^0 \phi_i^0 \exp\left(\int_{P_i^0}^P \frac{V_i}{RT} dp\right) = \gamma_i x_i P_i^0 \phi_i^0 \exp\left\{\frac{V_i (P - P_i^0)}{RT}\right\}$$

Давление насыщ. пара чистого  $i$       коэффициент фугитивности чистого  $i$       поправка Пойнтинга

Задав начальные мольные доли в фазах, можно рассчитать по кубическому уравнению Z, затем коэффициент фугитивности паровой фазы, затем – по модели активности вычислить коэффициент активности в жидкой фазе, затем рассчитать K, что дает возможность коррекции мольных долей...

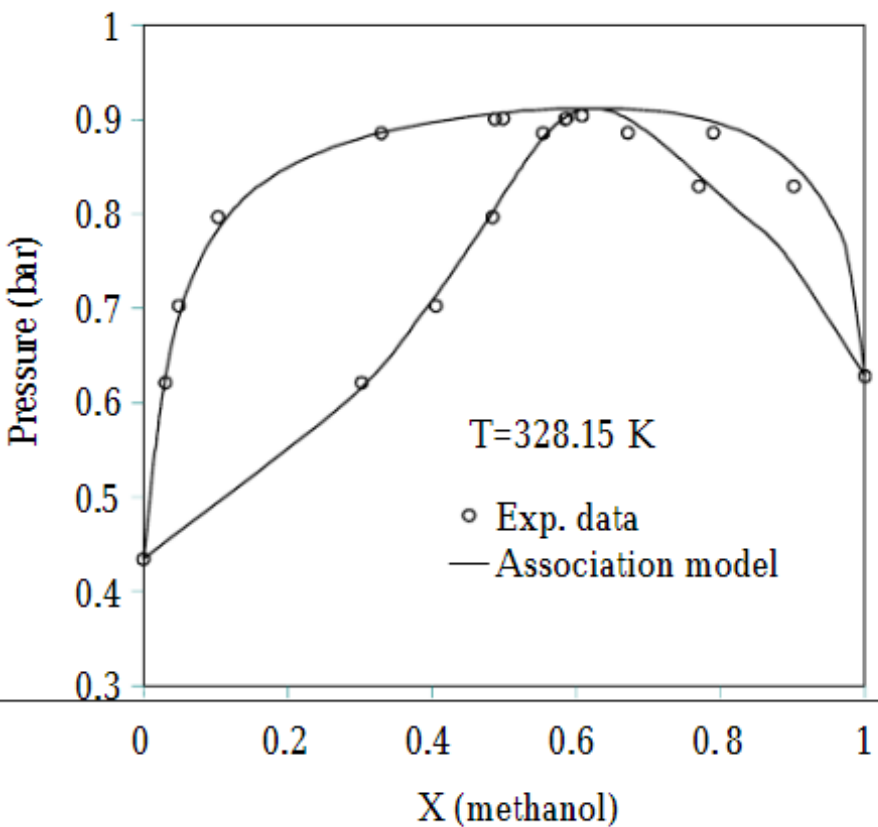
Поправку Пойнтинга часто опускают при невысоких давлениях.

Рид, Праусниц и Шервуд в своей книге предлагают для невысоких давлений и/или приближенных расчетов (п. 8.4)

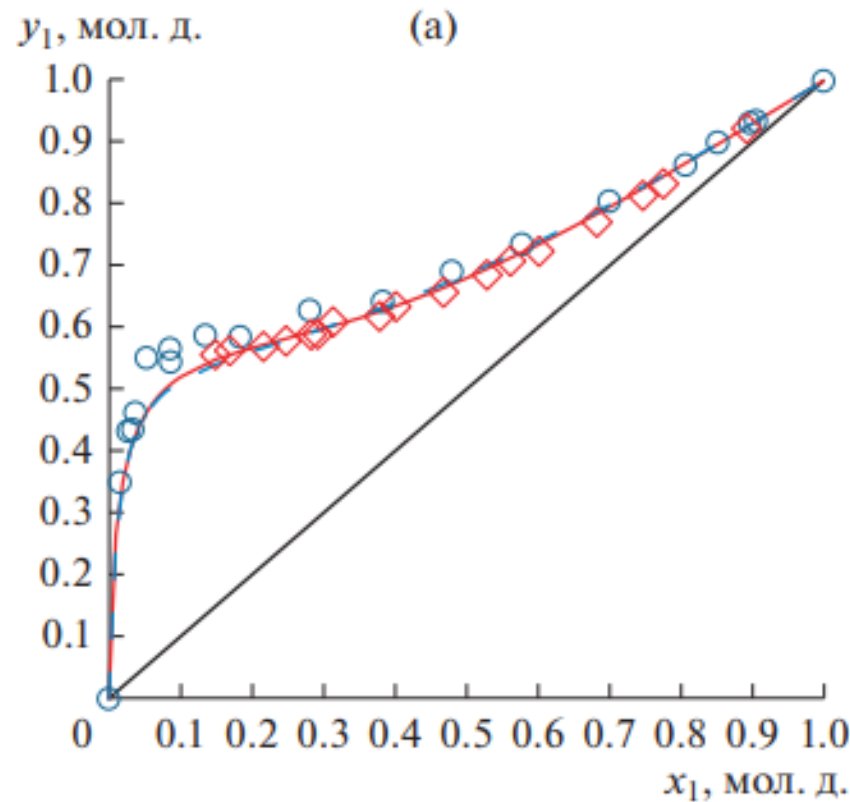
$$\frac{\phi_i^0 \exp\left(\int_{P_i^0}^P \frac{V_i}{RT} dp\right)}{\phi_i} = 1, \text{ что дает } Py_i = \gamma_i x_i P_i^0 \text{ то есть, подход 1 (идеальный пар – реальный раствор)!}$$

# Р-ху, Т-ху, у-х фазовые диаграммы

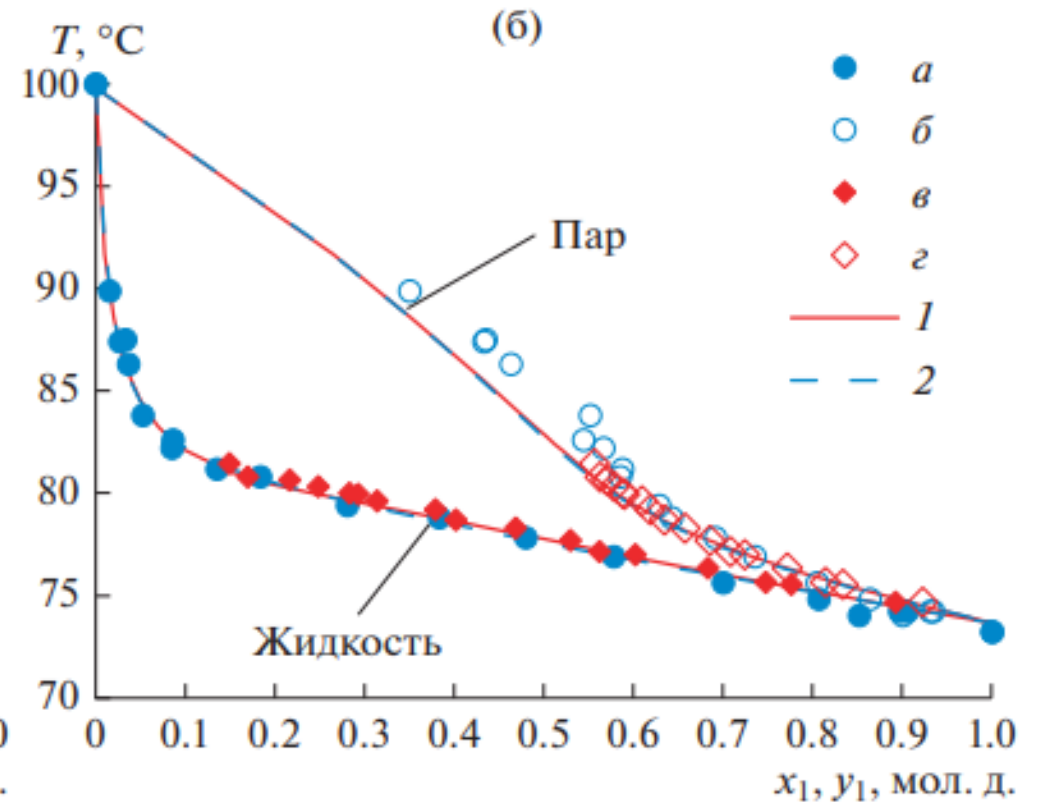
- 1) Р-ху диаграмма системы  
«метанол» - «бензол»,  
при  $T = 328,15 \text{ K}$  [21]



Пример у-х диаграммы  
(отмечается доля первого  
компонента паровой у фазе vs  
в жидкой х фазе):



- 2) Т-ху диаграмма системы «а  
2,2,2-трифторэтанол (1) – вода(2)  
при  $P = 755 \text{ мм.рт.ст.}$  [22]



21. Geană D., Feroiu V. Equations of state in systems with association //Equations of State. Applications to Phase Equilibria / Ed. Tehnică, Bucharest. – 2000.

22. Лупачев Е. В. и др. Изучение фазового равновесия в трехкомпонентных системах, образованных 2, 2, 2-трифторэтанолом, водой и органическими спиртами //Теоретические основы химической технологии. – 2019. – Т. 53. – №. 3. – С. 243-255.

# Коллигативные свойства растворов

Разбавленные растворы ведут себя как идеальные (мало молекул растворенного вещества, их взаимодействие оказывает малый эффект).

Рауль обнаружил некоторые свойства таких растворов, называемые коллигативными, которые зависят только от количества растворенного вещества, но не зависят от природы веществ.

- 1) Относительное понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1}$$

- 2) Понижение температуры начала кристаллизации (замерзания) раствора

$$\Delta T_{\text{отв}} = \frac{RT_{\text{пл},1}^2 \cdot M_1 \cdot m_2}{\Delta_{\text{пл}} H_1 \cdot 1000} = K m_2$$

- 3) Повышение температуры начала кипения раствора

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{x_2 R (T_{\text{кип},1}^0)^2}{\Delta_{\text{парообр}} H_1^0} = \frac{M_1 m_2 R (T_{\text{кип},1}^0)^2}{\Delta_{\text{парообр}} H_1^0 \cdot 1000} = E \cdot m_2$$

Начало кипения и кристаллизации – потому что растворы претерпевают фазовый переход в некотором диапазоне температур.  $m$  – моляльность.

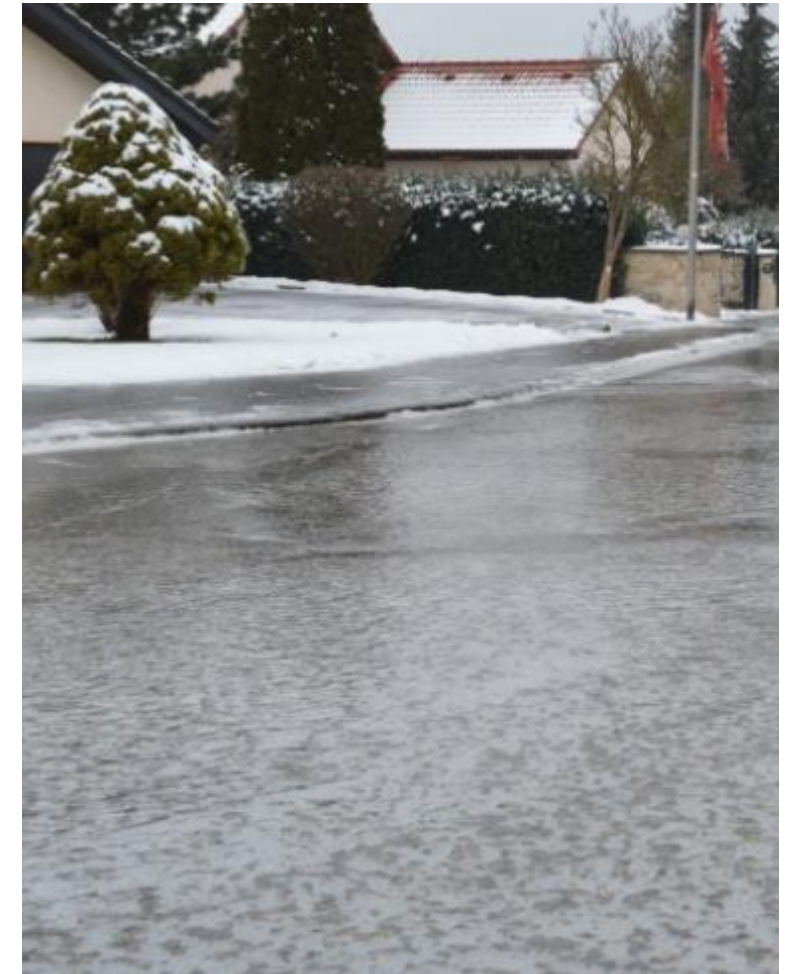


# Коллигативные свойства растворов (2)

Противогололедный реагент – хлорид кальция.

$$\Delta T_{\text{отв}} = \frac{RT_{\text{пл}, 1}^2 \cdot M_1 \cdot m_2}{\Delta_{\text{пл}} H_1 \cdot 1000} = K m_2$$

**ЗАДАЧА:** Пусть в результате посыпания обледеневшей дороги хлоридом кальция итогово образуется 20 мол. % раствор хлорида кальция. До какой температуры на улице эффективно будет посыпать дорогу?



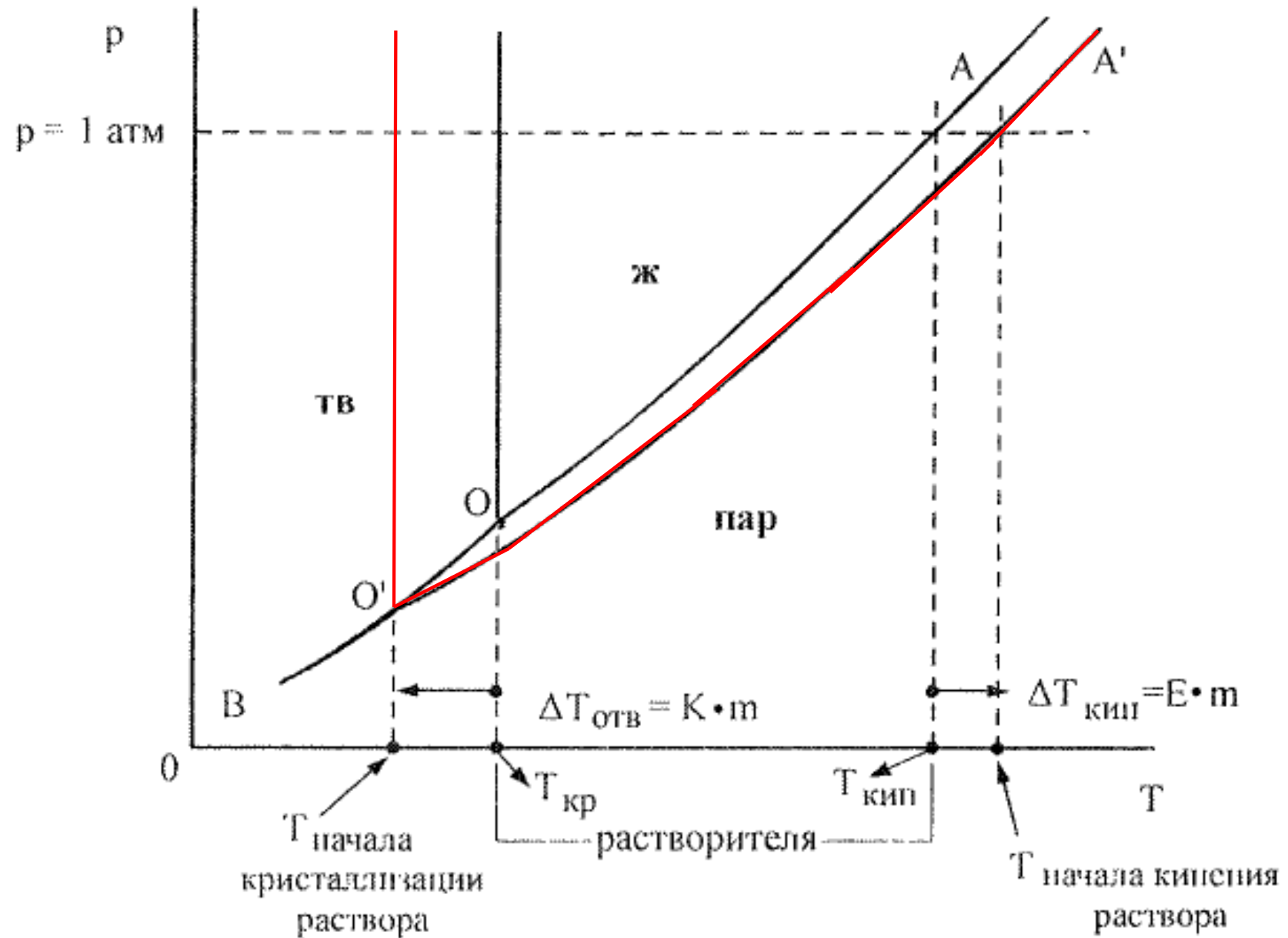
Механизм таяния льда под действием реагентов – <https://naukovedenie.ru/PDF/08TVN616.pdf>



# Коллигативные свойства растворов (3)

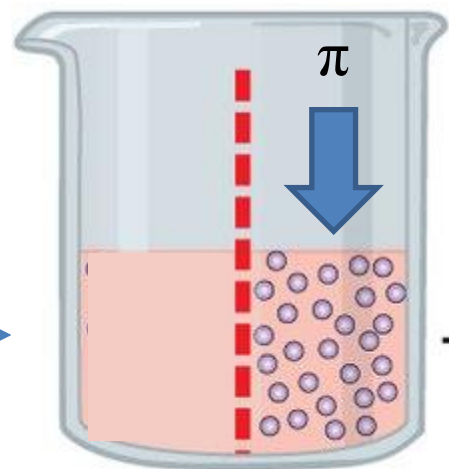
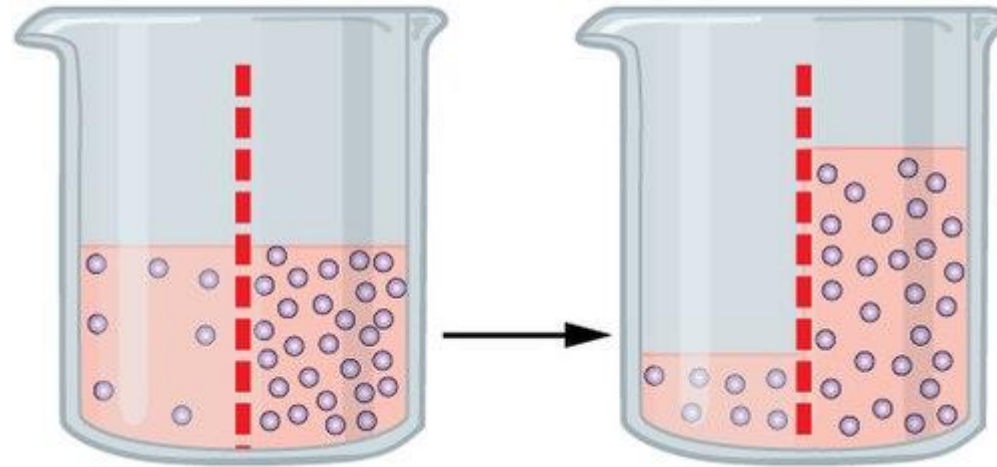
A – чистый растворитель

A' - раствор



# Осмос

Осмос – явление диффузии через полупроницаемую (растворитель может проникать сквозь, а частицы растворенного вещества – нет) мембрану растворителя со стороны его большей концентрации в сторону меньшей.



Пусть слева от мембраны чистый растворитель. Избыточное гидростатическое давление  $\pi$  над раствором, при котором чистый растворитель (слева) перестает переходить в раствор (справа), называют осмотическим.

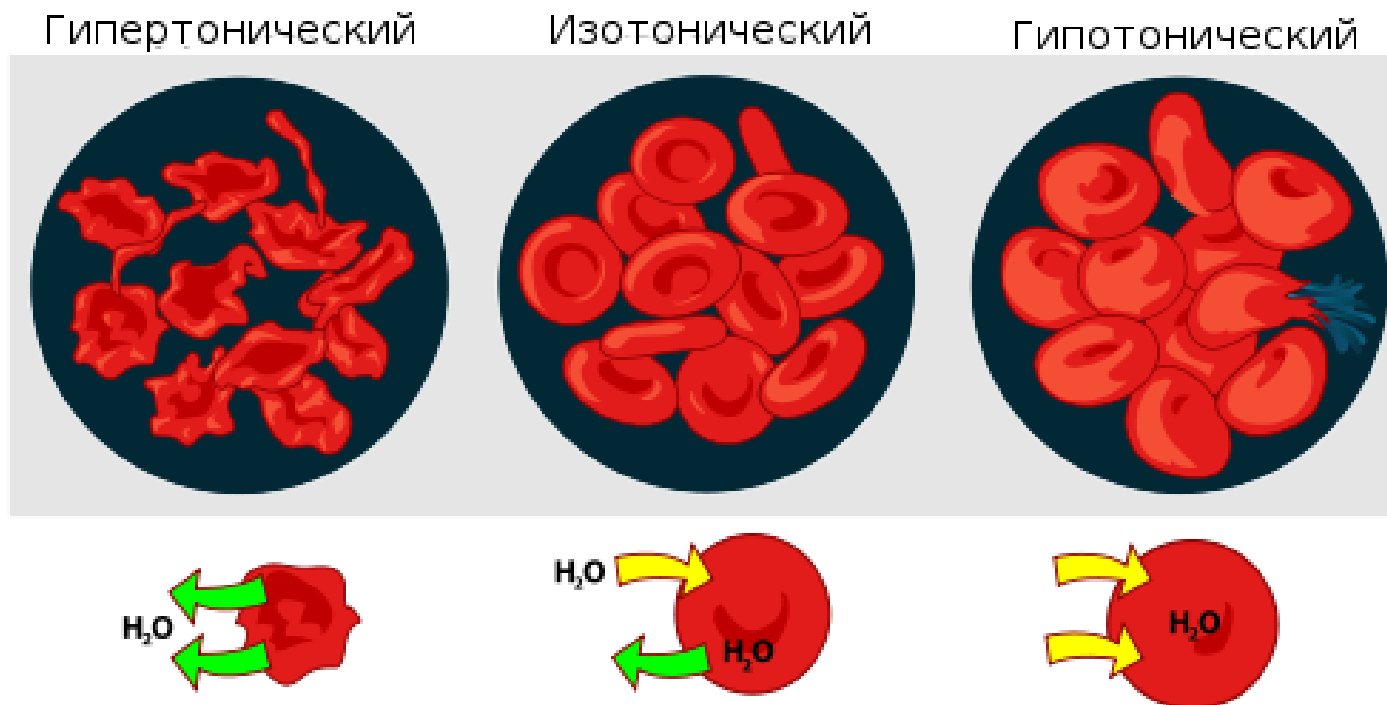
При превышении осмотического давления справа – обратный осмос.

# Осмотическое давление

4) Осмотическое давление связано с молярностью разбавленного раствора:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V} = c_2 RT$$

Физический смысл о.д. — давление, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что раствор.



Изотонические растворы для внутривенного введения.