

8.5. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ДЮГЕМА И ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Для типичных смесей закон Рауля представляет собой не более чем грубую аппроксимацию; только если компоненты жидкой смеси похожи, например *n*-бутан и изобутан, можно допустить, что величина γ_i действительно близка к единице для всех компонентов при любых составах. Поэтому коэффициент активности играет ключевую роль в расчетах равновесия пар—жидкость.

Классическая термодинамика мало что может сообщить нам о коэффициенте активности; как всегда, она не дает нужной нам экспериментальной величины, а только соотносит ее с другой экспериментальной величиной. Так, термодинамика связывает влияние давления на коэффициент активности с парциальным мольным объемом, а влияние температуры на коэффициент активности — с парциальной мольной энтальпией. Эти соотношения рассматриваются в любом учебнике термодинамики (см. например, гл. 6 в [66]). Они мало полезны, потому что очень редко встречаются хорошие данные по парциальным мольным объемам и по парциальным мольным энтальпиям.

Тем не менее есть одно термодинамическое соотношение, дающее возможность коррелировать и обобщать ограниченные экспериментальные данные, — это уравнение Гиббса—Дюгема. Оно не может служить радикальным средством во всех случаях, но если уж имеются какие-либо экспериментальные результаты, то позволяет использовать их эффективно. По уравнению Гиббса—Дюгема, коэффициенты активности индивидуальных компонентов не являются независимыми один от другого и связаны между собой. Для бинарной смеси уравнение Гиббса—Дюгема имеет вид

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (8.5.1)^1$$

Возможны следующие важные случаи применения уравнения (8.5.1).

1. Если имеются экспериментальные данные по γ_1 в форме зависимости от x_1 , то можно проинтегрировать уравнение (8.5.1) и сосчитать γ_2 как функцию x_2 . Это значит, что данные по коэффициентам активности одного компонента бинарной смеси могут быть использованы для предсказания значений коэффициентов активности другого компонента.

2. Когда имеются полные экспериментальные данные как для γ_1 , так и для γ_2 в форме функции состава, можно проверить их на термодинамическую совместимость, определив, описываются или нет они уравнением (8.5.1). Если данные обнаруживают несогласуемость с уравнением (8.5.1), то следует считать их ненадежными.

3. Если имеются ограниченные данные по γ_1 и γ_2 , можно проинтегрировать уравнение Гиббса—Дюгема и получить термодинамически достоверные уравнения, которые соотносят γ_1 и γ_2 с x .

Эти уравнения включают в себя настраиваемые параметры, которые затем могут быть определены по ограниченному данным. Именно этот случай применения уравнения Гиббса—Дюгема наиболее интересен для инженеров-химиков. Однако единой интегральной формы уравнения Гиббса—Дюгема не существует. Возможны многие формы. Для того чтобы получить конкретное соотношение между γ и x , нужно разработать модель, которая была бы совместимой с уравнением Гиббса—Дюгема.

С практической точки зрения полезность уравнения Гиббса—Дюгема лучше всего может быть реализована посредством концепции избыточной энергии Гиббса,

¹⁾ Следует заметить, что производные берутся при постоянной температуре T и постоянном давлении P . Однако, в бинарной двухфазной системе невозможно изменять x , сохраняя постоянными как P , так и T . При обычных давлениях коэффициент активности γ мало зависит от P , поэтому часто уравнение (8.5.1) можно использовать для изотермических данных, пренебрегая влиянием изменения давления. Этот аспект достаточно полно рассмотрен в литературе, — см., например, гл. 6 и приложение IV в [66].

т. е. превышения наблюдаемого уровня энергии Гиббса для смеси по отношению к величине, характерной для идеального раствора при тех же значениях температуры, давления и состава. По определению, идеальный раствор — это такой раствор, для которого все $\gamma_i = 1$. Полная избыточная энергия Гиббса G^E для бинарного раствора, содержащего n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2, определяется соотношением

$$G^E = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (8.5.2)$$

Уравнение (8.5.2) определяет G^E как функцию двух величин: γ_1 и γ_2 . Применяя уравнение Гиббса—Дюгема, можно связать индивидуальные коэффициенты активности γ_1 или γ_2 с величиной G^E :

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad (8.5.3)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \quad (8.5.4)$$

Уравнения (8.5.2)—(8.5.4) полезны в том смысле, что позволяют интерполировать и экстраполировать по координате состава ограниченные данные. Для того чтобы осуществить эти действия, необходимо, во-первых, выбрать определенную математическую модель для G^E , которая имела бы вид функции состава. Во-вторых, необходимо по ограниченным данным найти фиксированные значения констант такой модели. В-третьих, надо рассчитать коэффициенты активности для любого желаемого состава путем дифференцирования в соответствии с уравнениями (8.5.3) и (8.5.4).

Для иллюстрации изложенного выше, рассмотрим простую бинарную смесь. Предположим, что необходимо определить коэффициенты активности для бинарной смеси во всем диапазоне составов при фиксированной температуре T . Однако часто экспериментальные данные имеются только для одного состава, например, $x_1 = x_2 = 1/2$. Исходя из этого единственного значения, рассчитываем γ_1 ($x_1 = 1/2$) и γ_2 ($x_2 = 1/2$). Для упрощения предположим, что поведение молекул симметрично, т. е. $\gamma_1 (x_1 = 1/2) = \gamma_2 (x_2 = 1/2)$.

Необходимо принять модель, связывающую G^E с составом в соответствии с условиями, что при фиксированном составе величина G^E пропорциональна $n_1 + n_2$ и что $G^E = 0$, если $x_1 = 0$ и $x_2 = 0$. Из всех возможных моделей наиболее простой будет следующая:

$$G^E = (n_1 + n_2) g^E = (n_1 + n_2) A x_1 x_2 \quad (8.5.5)$$

Здесь g^E — избыточная энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль смеси; A — константа, зависящая от температуры. Мольная доля x может быть достаточно просто связана с числом молей n соотношениями

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (8.5.6)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (8.5.7)$$

Константу A находим путем подстановки соотношения (8.5.5) в уравнение (8.5.2) при использовании значений γ_1 и γ_2 , определенных экспериментально при равных составах:

$$A = \frac{RT}{(1/2)(1/2)} \left[\frac{1}{2} \ln \gamma_1 \left(x_1 = \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \ln \gamma_2 \left(x_2 = \frac{1}{2} \right) \right] \quad (8.5.8)$$

Дифференцируя уравнение (8.5.5) согласно выражениям (8.5.3) и (8.5.4) имеем:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (8.5.9)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (8.5.10)$$

Используя эти соотношения, можно теперь рассчитать коэффициенты активности γ_1 и γ_2 при любом значении x даже, если экспериментальные данные получены только для одной точки, а именно: $x_1 = x_2 = 1/2$.

Этот упрощенный пример наглядно показывает, как концепция избыточных функций совместно с уравнением Гиббса—Дюгема может быть использована для интерполяции или экстраполяции экспериментальных данных, связанных с составом. К сожалению, уравнение Гиббса—Дюгема ничем не может быть полезно в отношении интерполяции или экстраполяции экспериментальных данных, связанных с температурой и давлением.

Уравнения (8.5.2)—(8.5.4) указывают на тесную связь коэффициентов активности с избыточной энергией Гиббса G^E . Предлагались многочисленные модели уравнения, связывающие g^E (в расчете на 1 моль смеси) и состав. Некоторые из них представлены в табл. 8.3. Все эти выражения включают в себя настраиваемые параметры, которые по крайней мере в принципе, зависят от температуры. В некоторых случаях этой зависимостью можно пренебречь, особенно, если температурный интервал невелик. На практике число настраиваемых констант в расчете на бинарное взаимодействие обычно равно двум или трем; чем больше число констант, тем лучшим будет представление экспериментальных данных, однако в то же время следует считаться с тем, что потребуются большее количество надежных экспериментальных данных для определения констант. Чтобы получить константы для бинарной смеси при определенной температуре числом более трех, необходимо иметь подробные и исключительно точные экспериментальные данные ¹⁾.

Для умеренно неидеальных бинарных смесей хорошие результаты дают все уравнения, содержащие два (или более) параметра бинарного взаимодействия; в таких случаях нет смысла разбирать преимущества той или иной модели. Следует только отметить, что старые модели (Маргулеса, Ван-Лаара) математически проще, чем более современные (Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК). Двухчленное (однопараметрическое) уравнение Маргулеса применимо только для простых смесей, в которых компоненты похожи по химической природе и размеру молекул.

Для сильно неидеальных бинарных смесей, например растворов спиртов в углеводородах, полезным может оказаться использование уравнения Вильсона, поскольку, в отличие от уравнения НРТЛ, оно содержит только два настраиваемых параметра и, кроме того, математически проще, чем уравнение ЮНИКВАК. Для представления данных по таким смесям применение трехчленных уравнений Маргулеса и Ван-Лаара будет, возможно, значительно менее успешным, особенно в области разбавления по отношению к спирту, где выигрывает именно уравнение Вильсона.

Четырехчленное (трехпараметрическое) уравнение Маргулеса не имеет существенных преимуществ по сравнению с уравнением НРТЛ.

Во многих статьях показано использование разложения g^E , предложенного Редлихом и Кистером [см. уравнение (8.9.20)]. С математической точки зрения это разложение идентично уравнению Маргулеса.

Уравнение Вильсона неприменимо в случае смесей, для которых характерен скачок смешиваемости, так как оно неспособно предсказать расслоение даже ка-

¹⁾ Модели, приведенные в табл. 8.3, неприменимы к растворам электролитов. Такие растворы не рассматриваются в этой главе. Термодинамические свойства растворов, содержащих сильные электролиты, описаны Р. А. Робинсоном и Р. Г. Стоксом в книге «Растворы электролитов» (R. A. Robinson, R. H. Stokes, «Electrolyte Solutions», 2d. ed., Butterworth, London, 1959; reprinted 1965), а также в гл. 22—26 книги [49]. Для использования в инженерных целях можно рекомендовать работы Бромли [16], Мейсснера и др. [54]. При рассмотрении вопросов, связанных с разбавленными водными растворами летучих электролитов, может оказаться полезной работа Эдвардса и др. [24].

чественно. Тем не менее оно может оказаться полезным даже для смесей с неполной смешиваемостью, но при этом рассматривается только гомогенная область жидкой фазы.

В противоположность уравнению Вильсона, уравнения НРТЛ и ЮНИКВАК применимы как для описания равновесия пар — жидкость, так и для равновесия жидкость—жидкость¹. Понятно, что данные о взаимной растворимости (см. раздел 8.10) могут быть использованы для определения параметров моделей НРТЛ или ЮНИКВАК, но отнюдь не для определения параметров модели Вильсона. Модель ЮНИКВАК математически более сложна, чем НРТЛ, однако она обладает рядом преимуществ: 1) включает только два (а не три) настраиваемых параметра; 2) параметры ЮНИКВАК проявляют меньшую зависимость от температуры, поскольку модель имеет более глубокое теоретическое обоснование; 3) модель применима для растворов, которые могут содержать как малые так и большие молекулы, в том числе полимерные, поскольку первичной переменной состава в этой модели служит поверхностная доля (а не мольная).

Упрощения: однопараметрические модели. Часто бывает, что экспериментальные данные для какой-либо бинарной системы настолько фрагментарны, что просто невозможно выделить два (или три) значимых параметра бинарного взаимодействия. В этих случаях стремятся использовать двухчленное (однопараметрическое) уравнение Маргулеса. Такое решение нельзя считать удовлетворительным, поскольку коэффициенты активности в реальной бинарной смеси редко бывают симметричными по отношению к мольной доле. В большинстве случаев лучшие результаты достигаются при использовании моделей Ван-Лаара, Вильсона, НРТЛ или ЮНИКВАК с уменьшением числа настраиваемых параметров за счет разумных физических допущений.

При переводе уравнения Ван-Лаара в однопараметрическую форму отношение A/B часто может быть заменено отношением мольных объемов $A/B = V_1^L/V_2^L$. Это упрощение не годится, однако, для бинарных смесей, содержащих один (или два) полярных компонента.

Перед тем как перейти к упрощению уравнения Вильсона, следует отметить, что

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (8.5.11)$$

где V_i^L — мольный объем чистой жидкости i ; λ_{ij} — энергетический параметр, характеризующий взаимодействие молекулы i с молекулой j .

Уравнение Вильсона может быть переведено в однопараметрическую форму, если предположить, что $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ ²⁾ и

$$\lambda_{ii} = -\beta (\Delta H_{vi} - RT) \quad (8.5.12)$$

где β — коэффициент пропорциональности; ΔH_{vi} — теплота парообразования чистого i -го компонента при температуре T .

Похожее уравнение может быть записано для λ_{jj} . Когда β фиксировано, единственным настраиваемым параметром бинарного взаимодействия является λ_{jj} .

Тассиос [86] принимает $\beta = 1$, но по теоретическим соображениям более разумно ввести приближение $\beta = 2/z$, где z — координационное число (обычно z составляет величину порядка 10). Это приближение, использованное Вонгом и

¹⁾ Вильсон [92] разработал трехпараметрическую форму своего уравнения, которая применима и для равновесия жидкость — жидкость. Молекулярное истолкование третьего параметра дано Реноном и Праусницем [76]. Трехпараметрическое уравнение Вильсона не получило широкого признания в первую очередь потому, что не может быть простым образом распространено на многокомпонентные системы.

²⁾ Такое упрощающее допущение о равенстве перекрестных параметров $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ (или $g_{ij} = g_{ji}$ либо $u_{ij} = u_{ji}$) является эмпирическим. Для некоторых моделей это может привести к теоретическим несуразностям.

274 ТАБЛИЦА 8.3. Некоторые уравнения модели избыточной энергии Гиббса и соответствующие им выражения для коэффициентов активности в бинарных системах ¹⁾

Наименование	g^E	Параметры бинарного взаимодействия	$\ln \gamma_1; \ln \gamma_2$
Двухчленное Маргугеса ²⁾	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$
Трехчленное Маргугеса ²⁾	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
Ван-Лаара	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2}\right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1}\right)^{-2}$
Вильсона	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \times$ $\times \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \times$ $\times \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$
Четырехчленное Маргугеса ²⁾	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A, B, C	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 -$ $- 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 +$ $+ 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$$

где

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}; \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12}; \quad \ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21}$$

$\Delta g_{12}, \Delta g_{21},$
 α_{12} ⁴⁾

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

ЮНИКВАК⁵⁾

$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$ ⁶⁾

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_i \times$$

$$\times \left(l_i - \frac{r}{r_j} l_j \right) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) +$$

$$+ \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$$

где $i = 1, j = 2$ или $i = 2, j = 1$

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

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

$$g^E = g^E(\text{комбинаторная}) + g^E(\text{энергетическая})$$

$$\frac{g^E(\text{комбинаторная})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} +$$

$$+ x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right)$$

$$\frac{g^E(\text{энергетическая})}{RT} = -q_1 x_1 \ln [\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] -$$

$$- q_2 x_2 \ln [\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}; \quad \theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT}; \quad \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$$

r и q — параметры чистых компонентов, координационное число $z = 10$

¹⁾ Уравнения Маргулеса, Ван-Лаара, Вильсона и НРТЛ рассматриваются в работе [66], а ЮНИКВАК — в [3].

²⁾ «Двухчленное» означает, что разложение g^E есть полином второй степени по мольной доле, «трехчленное» — третьей степени, «четырёхчленное» — четвертой степени.

³⁾ НРТЛ = NRTL (Non-Random Two Liquids, т. е. «неслучайное двухжидкостное»).

⁴⁾ $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}$; $\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$.

⁵⁾ ЮНИКВАК = UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical, т. е. универсальное квазихимическое). Параметры рассчитываются по уравнению (8.10.42).

⁶⁾ $\Delta u_{12} = u_{12} - u_{21}$; $\Delta u_{21} = u_{21} - u_{12}$.

Эккертом [96], а также Шрайбером и Эккертом [77], дает хорошие результаты для широкого круга бинарных смесей. Хиранума и Хонма [40] добились некоторого успеха, связывая λ_{ij} с энергетическими вкладами межмолекулярных сил и сил диполь-дипольного взаимодействия.

Ладурелли и др. [48] было принято, что $\beta = 2/z$ для компонента 2, который имеет меньший мольный объем, в то время как для компонента 1, имеющего больший мольный объем, $\beta = (2/z) (V_2^L/V_1^L)$. Такое предположение основывается на том, что большая молекула имеет большую площадь взаимодействия. Параметры λ_{ii} , λ_{jj} и λ_{ij} рассматриваются как энергии взаимодействия, приходящиеся не на молекулу, а на сегмент. В этом конкретном случае единственный сегмент соответствует одной молекуле компонента 2.

Используя подобную аргументацию, Бруин и Праусниц [17] показали, что в модели НРТЛ можно уменьшить число настраиваемых параметров бинарного взаимодействия, если принять обоснованное предположение относительно α_{12} и заменить в уравнении (8.5.12) параметр НРТЛ g_{ii} на параметр Вильсона λ_{ii} . Бруин предлагает несколько корреляций для g_{ij} , в основном для водных систем.

Наконец, Абрамс и Праусниц [3] показали, что уравнение ЮНИКВАК может быть упрощено, если предположить, что

$$u_{11} = -\Delta U_1/q_1; \quad u_{22} = -\Delta U_2/q_2 \quad (8.5.13)$$

и что

$$u_{12} = u_{21} = (u_{11}u_{22})^{1/2} (1 - c_{12}) \quad (8.5.14)^1$$

где энергия ΔU_i при температурах, удаленных от критической, хорошо описывается соотношением $\Delta U_i \approx \Delta H_{vi} - RT$. Единственным настраиваемым бинарным параметром является c_{12} , значение которого положительно для смесей неполярных жидкостей и сильно отличается от единицы. Однако для некоторых смесей, содержащих полярные компоненты, параметр c_{12} имеет значение порядка 0,5 и может становиться отрицательным (например, для смеси ацетон—хлороформ), поскольку молекулы, отличающиеся друг от друга, проявляют большие силы притяжения, чем подобные молекулы.

Для смесей неполярных жидкостей однопараметрические формы моделей Ван-Лаара, Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК часто дают практически такие же хорошие результаты, что и соответствующие уравнения с двумя или даже тремя параметрами. Тем не менее, если один (или оба) компонента полярны, значительно лучшие результаты могут быть достигнуты при использовании двух параметров, определенных по достаточному количеству хороших экспериментальных данных.

8.6. РАСЧЕТ БИНАРНОГО РАВНОВЕСИЯ ПАР — ЖИДКОСТЬ

Сначала рассмотрим изотермический случай. Надо построить две диаграммы: $y - x$ и $P - x$ при некоторой постоянной температуре T . Поскольку давление невелико, предположим, что можно использовать уравнение (8.4.1) с $F_i = 1$. Процедура построения включает следующие этапы.

1. Находятся давления паров чистых жидкостей P_{vp1} и P_{vp2} при T .

2. Предполагается, что имеется несколько экспериментальных точек для смеси при температуре T . Произвольно, только для ясности выражений, полагают, что таких точек пять, т. е. пяти значениям x соответствуют пять экспериментальных равновесных значений y и P . Для каждой точки следует рассчитать γ_1 и γ_2 по уравнениям

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_{vp1}} \quad (8.6.1)$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_{vp2}} \quad (8.6.2)$$

¹⁾ См. второе примечание на стр. 273.

3. Для каждой точки рассчитывают избыточную мольную энергию Гиббса g^E :

$$g^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (8.6.3)$$

4. Выбирают одно из уравнений для g^E , приведенных в табл. 8.3. Подбирают константы этого уравнения таким образом, чтобы минимизировать расхождение между значениями g^E , рассчитанным по уравнению и определенным по экспериментальным данным на шаге 3.

5. Используя уравнения (8.5.3) и (8.5.4), находят γ_1 и γ_2 при произвольно выбранных значениях x_1 в диапазоне от $x_1 = 0$ до $x_1 = 1$.

6. Для каждого выбранного значения x_1 находят соответствующие значения y_1 и P путем решения уравнений (8.6.1) и (8.6.2), используя соотношения массового баланса $x_2 = 1 - x_1$ и $y_2 = 1 - y_1$. По полученным результатам строят диаграммы $y - x$ и $P - x$.

Простая процедура, описанная выше, — это рациональный термодинамически обоснованный способ интерполяции и экстраполяции данных по координате состава. Наиболее важен этап 4. Необходимо доказательство того, что полученные в уравнении для g^E константы будут лучшими, т. е. наиболее представительными. Чтобы это было действительно так, необходимо решить, какие весовые коэффициенты присвоить каждой из пяти отдельных экспериментальных точек. Некоторые из этих точек могут быть более надежны, чем другие. При определении констант наиболее информативными являются точки, соответствующие концам шкалы состава, т. е. y_1 при малых x_1 и y_2 при малых x_2 . К сожалению, получение именно этих экспериментальных данных на практике представляет наибольшие трудности. Часто так уж случается, что данные, потенциально наиболее ценные, оказываются в то же время наименее точными.

Теперь рассмотрим более сложный изобарический случай. Надо построить две диаграммы: $y - x$ и $T - x$ при некотором постоянном давлении P . Полагая, что давление невелико, опять используем уравнение (8.4.1) с $F_i = 1$. Процедура построения этих диаграмм включает следующие этапы.

1. Находят давления паров чистых компонентов P_{vp1} и P_{vp2} . Строят графики зависимости (или находят аналитические выражения) P_{vp1} и P_{vp2} от температуры для диапазона, в котором $P_{vp1} \approx P$ и $P_{vp2} \approx P$. (См. гл. 6).

2. Полагают, что имеется несколько экспериментальных точек для смеси при давлении P или при каком-либо другом давлении, не сильно отличающемся от P , или, возможно, при некоторой постоянной температуре, при которой общее давление достаточно близко к P . Как и в предыдущем случае, для определенности выражений произвольно назначают число экспериментальных точек равным пяти. Когда говорят об экспериментальной точке, то считают, как и ранее, что для некоторого значения x_1 имеются соответствующие равновесные экспериментальные значения y_1 , T и полного давления.

Рассчитывают коэффициенты активности γ_1 и γ_2 по уравнениям (8.6.1) и (8.6.2) для каждой из пяти точек. Давления параметров P_{vp1} и P_{vp2} в каждой точке определяются для экспериментально найденного значения температуры. В этих уравнениях в качестве P используется экспериментально полученное полное давление. Измеренное полное давление совершенно не обязательно будет тем давлением, для которого строятся диаграммы.

3. Рассчитывают по уравнению (8.6.3) избыточную мольную энергию Гиббса для каждой из пяти точек.

4. Выбирают одно из уравнений для g^E по табл. 8.3. Как и на этапе 4 предыдущего (изотермического) случая, находят константы уравнения, которые дают минимальные расхождения между рассчитываемыми значениями g^E и полученными на этапе 3. Если используемые в уравнении (8.6.3) экспериментальные данные можно считать скорее изобарическими, нежели изотермическими, то имеет смысл выбрать выражение для g^E , которое включает температуру в явном виде. Такой выбор может, однако, усложнить расчеты на этапе 6.

5. Дифференцированием по уравнениям (8.5.3) и (8.5.4) находят γ_1 и γ_2 как функции x ¹.

6. Выбирают ряд произвольных значений x_1 в диапазоне от $x_1 = 0$ до $x_1 = 1$. Для каждого x_1 решают методом последовательных приближений систему из двух уравнений фазового равновесия [уравнения (8.6.1) и (8.6.2)] относительно y_1 и T . В этих уравнениях используется значение полного давления P , для которого строятся диаграммы равновесия.

Совместное решение уравнений (8.6.1) и (8.6.2) требует использования метода последовательных приближений потому, что при данном x неизвестны как y , так и T , а P_{VP_1} и P_{VP_2} представляют собой сильно нелинейные функции T . В дополнение к этому коэффициенты активности γ_1 и γ_2 могут также изменяться с температурой, как и с x , в зависимости от того, какое уравнение было выбрано на этапе 4. При совместном решении двух уравнений равновесия, наиболее правильно будет задаваться разумным значением температуры для каждого выбранного значения x_1 . Используя такое допущение по температуре, следует рассчитать y_1 и y_2 по уравнениям (8.6.1) и (8.6.2). После этого проверяется выполнение условия $y_1 + y_2 = 1$. При невыполнении следует повторить расчет с другим значением температуры. Таким способом для фиксированного P и для каждого выбранного значения x следует находить соответствующие равновесные значения y и T .

Для повышения эффективности расчетов изотермического или изобарического фазового равновесия пар — жидкость следует использовать ЭВМ. При необходимости можно включить в расчет поправку F_1 [уравнение (8.4.1)]. В таком случае расчеты будут несколько более сложными в деталях, но не в принципе. Известны опубликованные программы таких расчетов для ЭВМ [68].

Когда рассчитывают равновесие описанным выше способом, точность любого расчета зависит в первую очередь от того, насколько верно уравнение для g^E описывает поведение смеси в конкретных условиях температуры, давления и состава, для которых проводится расчет. Точность описания часто зависит не столько от алгебраической формы уравнения для g^E , сколько от надежности его констант. В свою очередь эта надежность зависит от количества и качества экспериментальных данных, использованных для определения констант.

Несмотря на то, что некоторые уравнения для g^E , приводимые в табл. 8.3, имеют более глубокое теоретическое толкование, чем другие, все они одинаково эмпирического происхождения. Как показывает опыт, более новые уравнения для g^E (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) существенно надежнее старых в том смысле, что за счет использования двух или трех настраиваемых параметров они могут точно описать даже сильно неидеальное поведение смесей.

Наиболее старое из уравнений для g^E — уравнение Маргулеса — представляет собой ряд по степеням мольной доли. При использовании степенных рядов всегда можно повысить точность представления данных путем включения членов более высокого порядка, причем каждый член домножается на эмпирически определяемый коэффициент. (Уравнение Ван-Лаара, как показано Водем [95], представляет собой также степенной ряд по эффективным объемным долям, но и на практике этот ряд всегда усекается после квадратичного члена). Однако включение членов высшего порядка в выражения для g^E является опасным, поскольку последующее дифференцирование с целью нахождения γ_1 и γ_2 может приводить к появлению случайных максимумов или минимумов. Включение членов высших порядков в механизм обработки бинарных данных часто приводит также к серьезным трудностям при использовании этих данных в расчетах многокомпонентного фазового равновесия.

Желательно использовать уравнение для g^E , которое основано на сравнительно простой модели и которое содержит только два (или, в крайнем случае, три) настраиваемых параметра бинарного взаимодействия. Затем, чтобы найти

¹ Здесь в расчеты вносится некоторая ошибка, потому что уравнения (8.5.3) и (8.5.4) основаны на изобаро-изотермическом уравнении Гиббса — Дюгема. В большинстве практических расчетов эта ошибка не является серьезной. См. гл. 6 и приложение IV в [66].