1. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга

Кафедра информационных компьютерных технологий

**ОТЧЕТ ПО ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЕ № 3**

**ПО КУРСУ**

**«ЦИФРОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ»:**

**«Моделирование бинарных парожидкостных систем с использованием модели Вильсона»**

Ведущий преподаватель

Ст. преподаватель Скичко Е. А.

**СТУДЕНТ группы КС-26** Лупинос А. В.

**Москва**

**2024**

# **Задание**

Используя приведенные данные, подобрать константы в модели Вильсона и построить y-x и P-x-y диаграмму.

Вариант №5. Ацетон + толуол

T = 298,15 К;

| X1 | Y1 | P, bar |
| --- | --- | --- |
| 0.100 | 0.599 | 0.0838 |
| 0.300 | 0.781 | 0.1410 |
| 0.500 | 0.908 | 0.1876 |
| 0.700 | 0.910 | 0.2336 |
| 0.900 | 0.982 | 0.2815 |

| Параметры | | |
| --- | --- | --- |
|  | 1 | 2 |
| A | 16.65 | 16.01 |
| B | 2940.46 | 3096.52 |
| C | -35.93 | -53.67 |
| Tc, K | 508.10 | 591.70 |
| Pc, bar | 47.01 | 41.14 |
| ω | 0.31 | 0.26 |

**Теоретическое обоснование решения**

**Смесь** – термодинамически устойчивая однородная система из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Смесь жидкостей называют **раствором**.

**Идеальными** называют смеси, 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 . (на моль)

Для всех компонентов идеального раствора выполняется **закон Рауля**: парциальное давление насыщенного пара компонента идеального раствора равно произведению его мольной доле в растворе и давления насыщенного пара над чистым компонентом.

,

где — парциальное давление паров i-го компонента над раствором; — давление паров i-го компонента над жидкой фазой этого компонента, т. е. над раствором, состоящим только из этого компонента; [моль] — мольная доля[[1]](#footnote-0) i-го компонента в растворе.

В то время как для смеси идеальных газов выполняется **закон Дальтона**: давление смеси идеальных газов равно сумме их парциальных давлений.

,

где — парциальное давление паров i-го компонента над смесью; [моль] — мольная доля i-го элемента газа в смеси; — давление смеси идеальных газов.

**Реальные** смеси отличаются от идеальных тем, что молекулы этих смесей имеют конечные собственные объемы и связаны между собой силами взаимодействия.

В реальных многокомпонентных системах вместо мольной доли1 используют **активность** , действующую (эффективную) мольную долю компонента в растворе, используемая вместо мольной доли (например, в аналоге закона Рауля для реального раствора). Понятие применимо не только к жидким растворам, но и к твердым растворам и газам.

Химический потенциал моля идеального газа и смеси идеальных газов

**Химический потенциал ()** — частная производная энергии Гиббса по количеству i-го компонента при постоянстве p, T и количеств всех остальных компонентов системы, т. е.

Химический потенциал показывает, как изменяется **энергия Гиббса**[[2]](#footnote-1) при добавлении одного моль i-го компонента к системе большой массы при постоянных давлении и температуре. Понятие “большой массы” означает, что изменение состава системы при проведении указанной процедуры не происходит.

Выражение для полного дифференциала энергии Гиббса можно представить в более компактной форме: , где [Па] — давление системы; [м3] — объем системы; [] — энтропия системы; [К] — температура системы; [] — химический потенциал i-го вещества в системе; [моль] — количество вещества i в системе.

Зная, что химическая переменная (степень полноты протекания реакции) равна , в закрытых системах переменного состава:

и .

Используя первое и второе начала термодинамики:

В состоянии равновесия при p, T = const должно выполняться условие = 0, тогда = 0. Следовательно, .

При T = const, = 0. Тогда .

С учетом определения парциальной мольной величины — объема справедливо , где - мольный объем идеального газа (объем 1 моль газа). , так как газ один.

,

где [Па] — парциальное давление газа; — газовая постоянная, равная 8.314; — химический потенциал чистого вещества, — температура газа.

Откуда следует, что . В качестве стандартного давления = 1 бар = 100 кПа = 0.9685 атм.

В смеси идеальных газов . (1)

Химический потенциал компонента реального 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 химическому потенциалу i-го компонента в паре этого раствора:

.

Отсюда, используя [(1)](#713s50ib3sxn), формулу можно представить в виде:

, (2)

где [Па] — парциальное давление i в паре над раствором.

Если взять отдельно чистый компонент i в жидкой фазе, то его химический потенциал тоже равен химическому потенциалу чистого вещества i в паровой фазе. Поэтому можно также использовать формулу [(1)](#713s50ib3sxn) для смеси ( — давление насыщенного пара над чистым i):

. (3)

Если из формулы [(2)](#oj5lqgor9oj6) вычесть формулу [(3)](#6wxts7lcnt1f), получится:

.

Для реального раствора, используя закон Рауля (:

,

где — активность i-го компонента реального раствора (в качестве стандартного состояния для i-го компонента растворов неэлектролитов[[3]](#footnote-2) выбирают обычно чистое состояние i-го компонента при температуре T раствора).

Активность i-го компонента реального раствора вычисляется по формуле:

,

где [Бк (беккерель)] — рациональный коэффициент активности, который показывает отклонение от идеальности.

Избыточная энергия Гиббса

Наиболее емкой формой выражения неидеальности раствора является избыточная энергия Гиббса. Так называют разницу между энергией Гиббса реального и идеального раствора. При получении идеального и реального раствора одного состава, энергия Гиббса растворов будет отличаться лишь на столько, на сколько отличаются изменения энергии Гиббса в ходе смешения.

Рассчитать мольную энергию Гиббса можно по формуле:

* для идеального раствора:

;

* для реального раствора:

.

Тогда избыточная мольная энергия Гиббса рассчитывается по формуле:

.

Модель активности. Модель Вильсона

Для описания поведения реальных растворов и жидкостей чаще всего используют **модели активности**, которые рассчитывают коэффициенты активности по сложным формулам, например, модель NRTL, UNIQUAC.

В данной лабораторной работе мы используем одну из простых моделей: модель Вильсона. **Модель Вильсона** хорошо описывает парожидкостное равновесие VLE (Vapor-Liquid Equilibrium) сильно неидеальных систем со специфическим взаимодействием между молекулами компонентов, например, смеси вода — спирты. Для других видов систем данная модель либо подходит ограниченно, либо неприменима.

Модель была предложена Грантом М. Уилсоном в 1964 г. При разработке модели Уилсон опирался на уравнения Флори (Paul J. Flory, 1942), предложенные для описания поведения растворов, содержащих линейные молекулы полимеров, секции которых взаимодействуют с молекулами растворителя как независимые частицы.

В новой концепции Уилсон предложил считать, что при ближайшем рассмотрении смесь жидких веществ не является однородной, и на уровне молекул состав в одной точке раствора может отличаться от состава в другой точке.

В данной лабораторной работе представлен реальный раствор в равновесии со своим идеальным паром.

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

.

С другой стороны для идеальной газовой фазы (мольные доли yi ) действует закон Дальтона:

.

Тогда мольная доля i-го компонента в паровой фазе определяется уравнением:

, (4)

где [Бк (беккерель)] — коэффициент активности i-го компонента, [моль] — концентрация i-го компонента в жидкости, [Па]— насыщенного пара над чистым веществом, [Па] — общее давление в системе.

Давление насыщенного пара над чистым веществом (в мм. рт. ст.) можно вычислить по уравнению Антуана:

,

где , , – справочные константы для вещества.

Для коэффициентов активности и в бинарной смеси справедливы уравнения:

,

;

где и рассчитываются по формулам:

,

;

где и [] — молярные объемы чистых жидких компонентов; и — параметры, определяющие разность энергии взаимодействия молекул разных сортов и одного сорта (оцениваются по экспериментальным данным).

При постоянной температуре в модели Вильсона достаточно подобрать и .

В данной лабораторной работе и мы будем подбирать так, чтобы разница в избыточной энергии Гиббса между экспериментальной и расчетной (по Вильсону) была минимальна:

где рассчитывается по формуле:

.

Для построения фазовой диаграммы (показывает наличие и число фаз при некоторых P, T в системе) необходимо сложить основные уравнения [(4)](#6bt6tvutqx1k) для первого и второго компонента:

.

Так как , то .

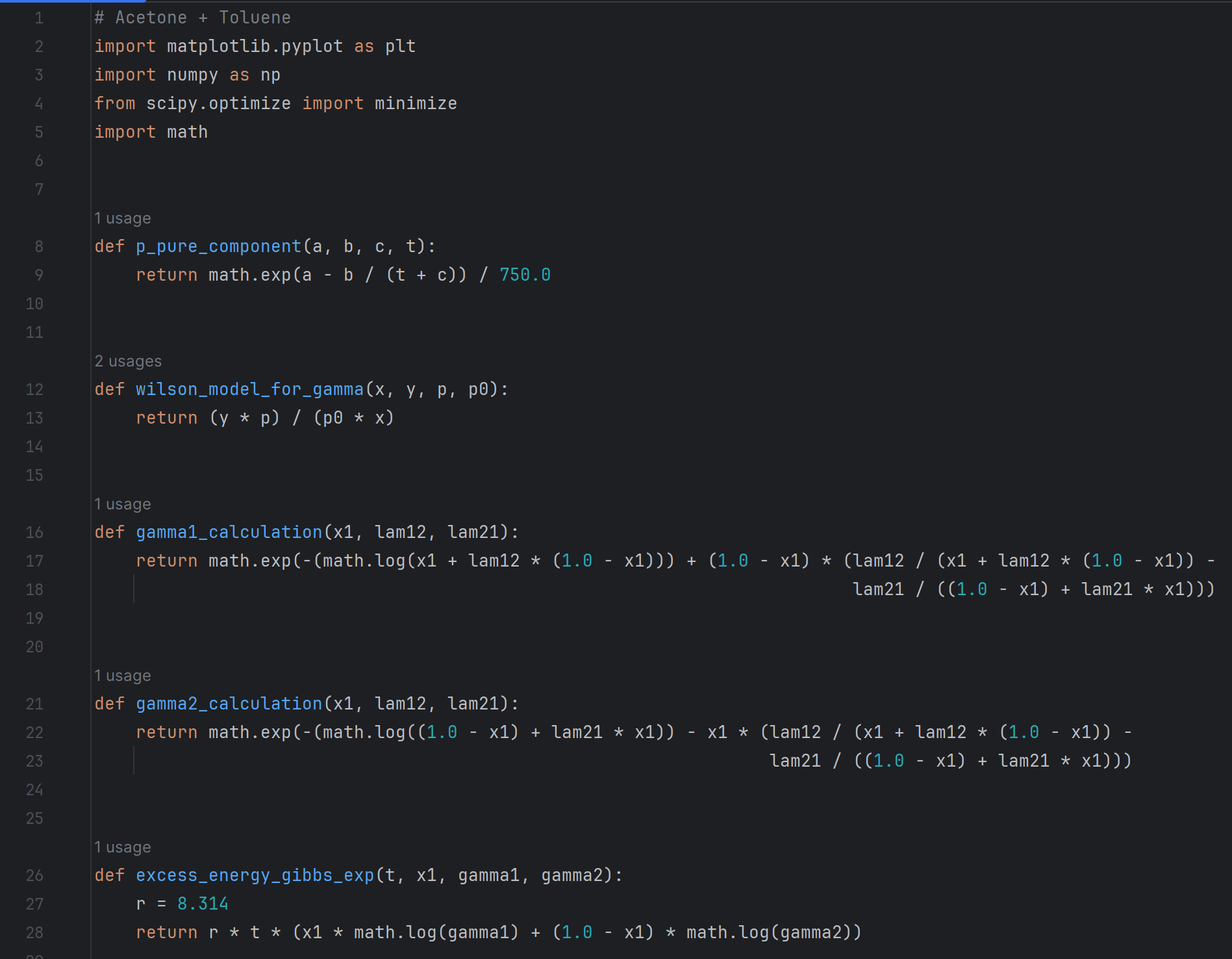
Из полученного уравнения можно выразить давление, что и будет являться формулой зависимости :

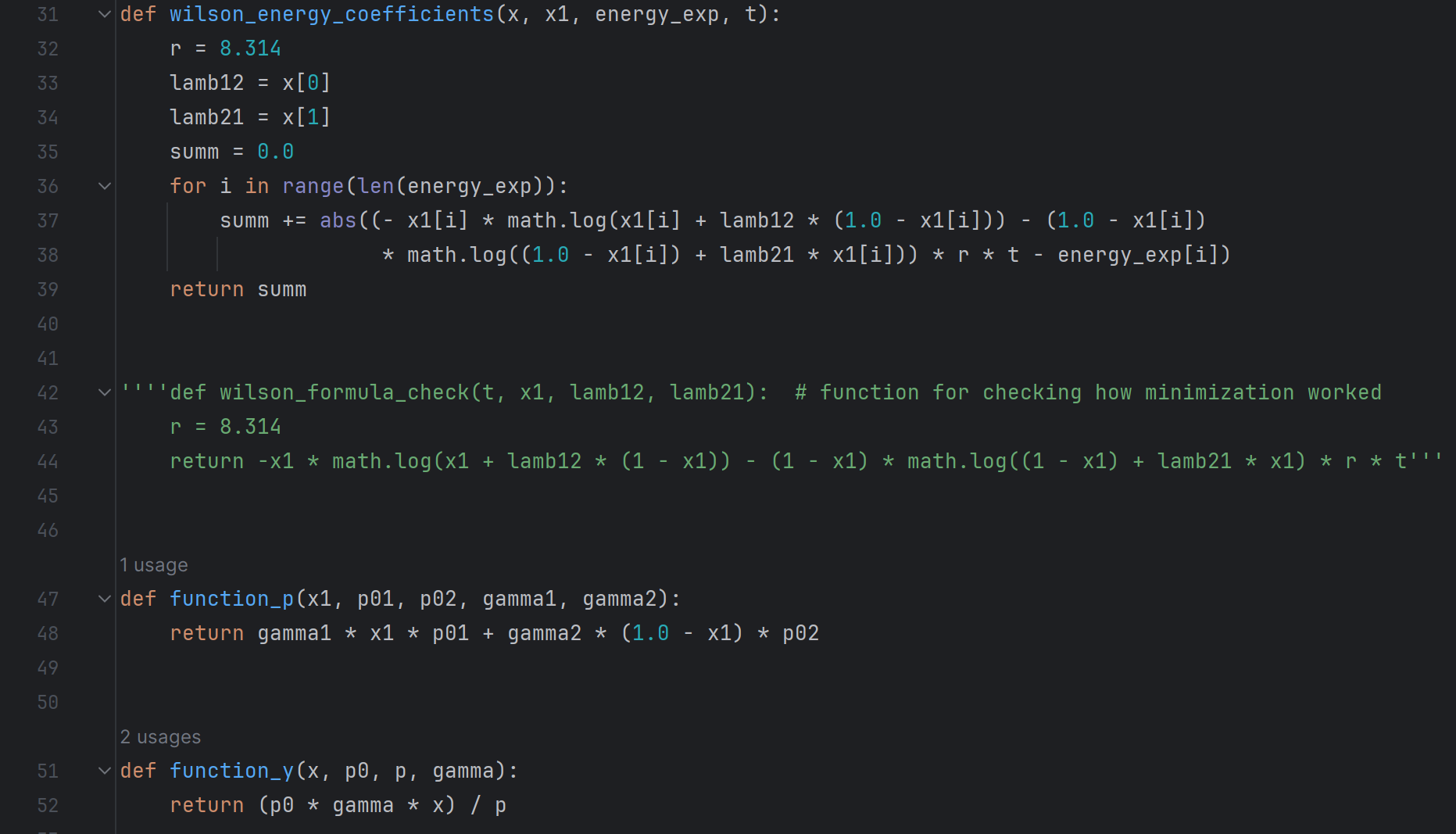
.

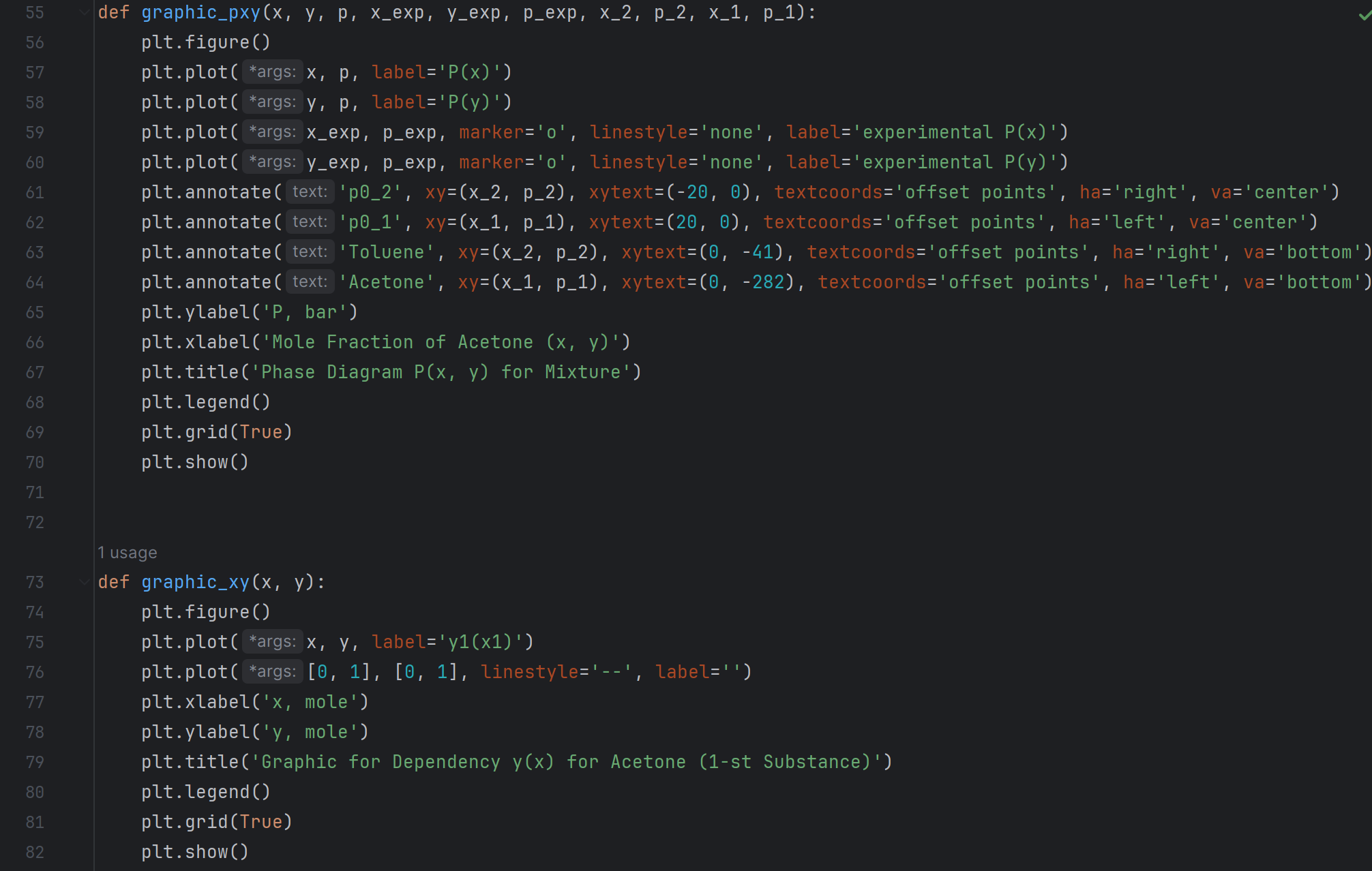
После 100 значений от 0 до 1, рассчитывается , , и (по основному уравнению).

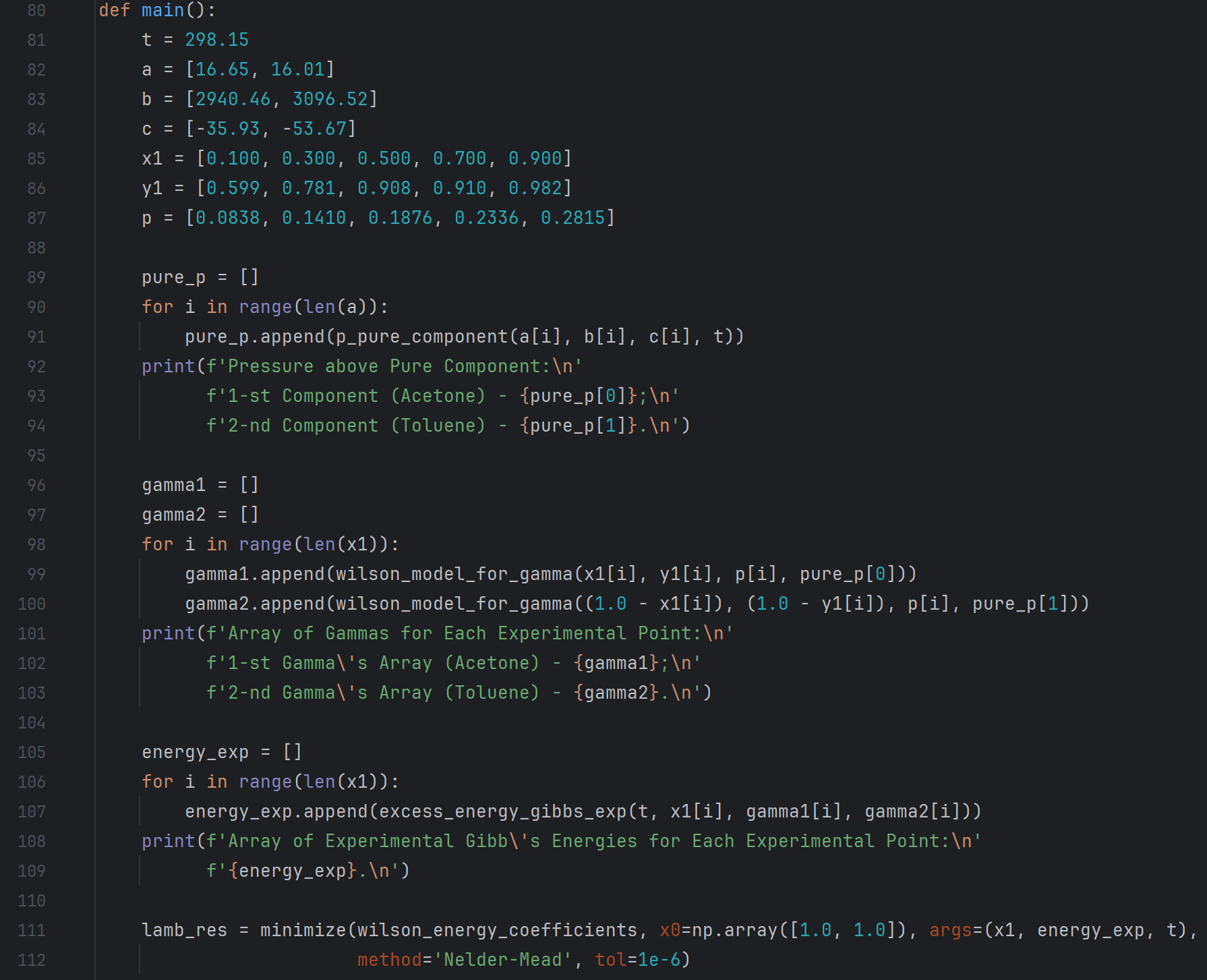
Далее необходимо построить фазовую диаграмму на одном графике для заданного вещества. А также график зависимости для одного из компонентов смеси.

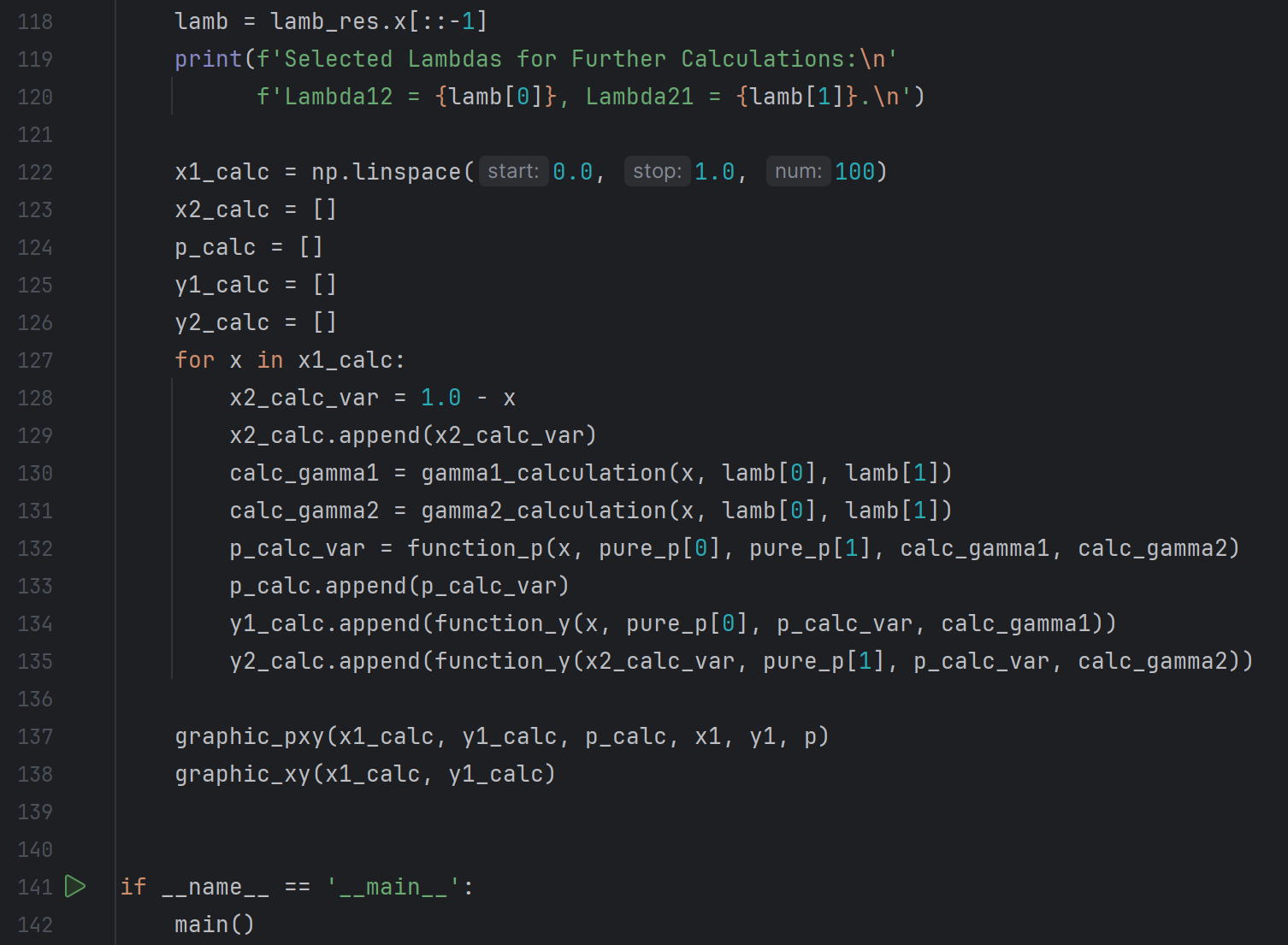
**Код**





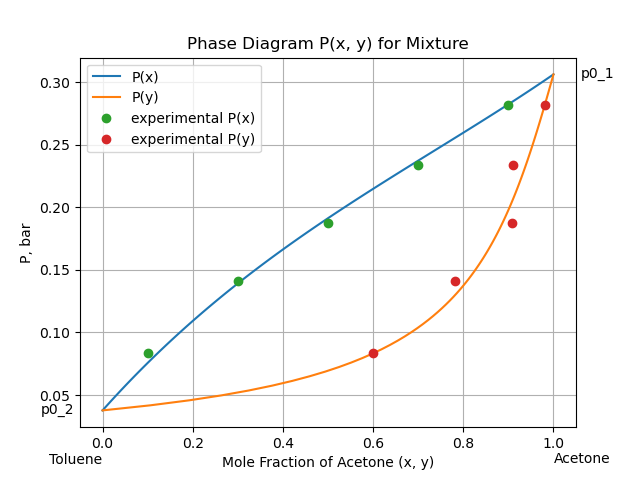




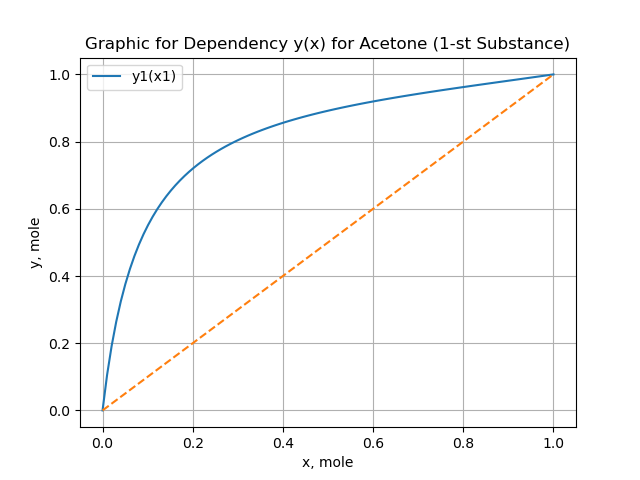


**Результаты расчетов**

Результатом расчетов данного кода является фазовая диаграмма для мольной доли одного из компонента смеси (справа ацетон — 100%), где — давления насыщенных паров чистых ацетона и толуола соответственно. По графику можно определить, что данная смесь является реальным раствором с ире незначительным положительным отклонением от идеальности, так как линия (начала кипения) жидкости на диаграмме отклонена вверх.



Также данный код выводит зависимость для ацетона, который демонстрирует влияние изменения мольную долю газа в одном из веществ смеси (ацетоне) на мольную долю жидкости и наоборот.



1. Число молей вещества i по отношению к общему числу молей всех компонентов гомогенной смеси (однородные (гомогенные) смеси — это те, в которых невозможно обнаружить образующие их частицы визуально или с помощью оптических приборов). [↑](#footnote-ref-0)
2. Величина, изменение которой в ходе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы. Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях. [↑](#footnote-ref-1)
3. Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток [↑](#footnote-ref-2)