

ТЕРМОДИНАМИКА  
РАВНОВЕСИЯ  
ЖИДКОСТЬ-ПАР



ХИМИЯ

# ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Под редакцией д-ра хим. наук, проф. *А. Г. Морачевского*



ЛЕНИНГРАД  
«Химия»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1989

А в т о р ы: А. Г. Морачевский (гл. I—IV), Г. Л. Куранов (разд. III.11); И. М. Балашова (гл. V); Е. М. Пиотровская и А. Г. Морачевский (гл. VI); И. Б. Пукинский (гл. VII), М. В. Алексеева (разд. VII.8); Е. М. Пиотровская (гл. VIII); А. И. Викторов (гл. IX); Н. А. Смирнова (гл. VII—IX).

Р е ц е н з е н т ы: д-р хим. наук Л. С. Кудрявцева; д-р техн. наук, проф. В. М. Олевский

УДК 541.122/.123

**Термодинамика равновесия жидкость—пар/**  
А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Е. М. Пиотровская и др.; Под ред. А. Г. Морачевского. — Л.: Химия, 1989. — 344 с. — ISBN 5—7245—0363—8.

Рассмотрены вопросы термодинамической теории гетерогенных равновесий в приложении к системам жидкость—пар, структура диаграмм фазового равновесия, методы экспериментального изучения равновесий жидкость—пар. Особое внимание уделено возможностям проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных и методам априорного расчета равновесий жидкость—пар в многокомпонентных системах.

Для научных и инженерно-технических работников химической, нефтехимической и других отраслей промышленности, занимающихся проблемами разработки и оптимизации процессов разделения и очистки веществ. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам химико-технологических вузов и химических факультетов университетов.

Табл. 22 Ил. 90. Библиограф. список: 357 назв.

Г  $\frac{1708000000-011}{050(01)-89}$  11—89

ISBN 5—7245—0363—8

© Издательство «Химия», 1989

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Исследования равновесий между жидкостью и паром продолжают привлекать внимание многочисленных специалистов. Интерес к проблеме обусловлен прежде всего тем, что данные о парожидкостном равновесии имеют первостепенное значение для разработки и оптимизации основных процессов разделения веществ в химической технологии, в первую очередь — ректификационных и абсорбционных процессов.

В отечественной литературе определено недостает книги широкого профиля о равновесии жидкость — пар, которая освещала бы современное состояние проблемы. Авторы стремились восполнить этот пробел.

Предлагаемая книга была задумана так, чтобы она могла служить и для ознакомления с предметом, с основами термодинамической теории фазовых равновесий и одновременно могла бы быть практически руководством. В связи с этим в ней содержатся как основные, исходные положения термодинамики гетерогенных систем, так и рекомендации для реализации термодинамической теории в различных ее приложениях (методы расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах и методы проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар).

Необходимы некоторые пояснения к структуре книги, поскольку в ней нет достаточного соответствия между значением тех проблем, которым посвящены отдельные главы, и объемом глав. При распределении объема между ними авторы стремились обеспечить возможность для более подробного изложения тех вопросов, которые в наименьшей степени освещены в нашей литературе. Так, очень коротка гл. II, и это обусловлено тем, что равновесия в однокомпонентных системах, свойства индивидуальных газов и жидкостей, методы их расчета с большой полнотой изложены в монографии Р. Рида, Дж. Праусница и Т. Шервуда «Свойства газов и жидкостей» (Л.: Химия, 1982 г.).

В значительно большей по объему и по содержанию гл. III рассматривается в основном термодинамика двойных систем жидкость — пар. Но некоторые положения имеют более общее значение, они применимы к системам с любым числом компонентов (например, обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса и его вывод, понятия фугитивности и активности и т. п.).

Гл. IV вновь краткая, и это отчасти объясняется тем, что авторы не видели необходимости подробно обсуждать проблемы, обстоятельно изложенные в монографии В. Т. Жарова и Л. А. Себрафимова «Физико-химические основы дистилляции и ректификации» (Л.: Химия, 1975 г.), материал которой никак не устарел.

Методы экспериментального исследования равновесий жидкость — пар описаны в гл. V. В отечественной литературе эти вопросы основательно изложены только в монографии Э. Хала и др. «Равновесие между жидкостью и паром» (М.: Мир, 1962 г.). Однако многие установки и методики, описанные в указанной книге, не утратили своего значения; поэтому авторы их почти не повторяют. Но появились новые методы и приемы исследования, определенный опыт эксперимента был накоплен в лаборатории авторов, эти обстоятельства и определили содержание гл. V.

В гл. VI обсуждаются методы проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар. Эта важная в практическом отношении проблема ранее не имела полного и современного освещения.

В гл. VII—IX рассматриваются методы априорного расчета и методы корреляции данных о фазовых равновесиях в системах различной сложности. Методы расчета равновесий жидкость — пар (и трехфазных равновесий жидкость — жидкость — пар) в многокомпонентных системах особенно существенны для химической технологии. Исследования в этой области интенсивно развиваются в последние годы, обобщения новых результатов недоставало в нашей литературе. В упомянутой ранее книге Рида и др. есть глава Праузитца о парожидкостном равновесии в многокомпонентных системах, глава содержательная, но она отражает состояние проблемы только к началу семидесятых годов. Главы VII и VIII сопровождаются приложениями, которые должны способствовать применению расчетных методов на практике. При изложении материала авторы в большей степени опирались на собственный опыт, свои результаты исследований. В частности, гл. IX целиком посвящена изложению нового метода расчета равновесий, который разработан и проверен в лаборатории авторов за последние годы.

Методы расчета равновесий жидкость — пар все в большей степени базируются на физически обоснованных моделях жидкой фазы, на новых вариантах уравнений состояния. Для более глубокого знакомства с теоретическими основами методов можно рекомендовать монографию Н. А. Смирновой «Молекулярные теории растворов» (Л.: Химия, 1987 г.).

Все авторы книги — сотрудники лаборатории растворов неэлектролитов НИИ Химии Ленинградского Государственного Университета.

Авторы благодарят д-ра хим. наук Л. С. Кудрявцеву и д-ра техн. наук, проф. В. М. Олевского за их труд по рецензированию книги и полезные замечания.

Все критические замечания читателей будут приняты авторами и редактором с благодарностью.

*А. Морачевский*  
Ленинград, 1988 г.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

В этой главе рассматриваются важнейшие положения термодинамики гетерогенных систем, которые составляют фундамент теории фазовых равновесий всех типов, в том числе и равновесий жидкость — пар. Мы с достаточной подробностью остановимся на формулировке принципа равновесия, на выводе и обсуждении условий равновесия и устойчивости, правиле фаз и особых случаях его применения, на некоторых других вопросах. Это представляется целесообразным, поскольку почти все прикладные проблемы теории фазовых равновесий решаются на базе термодинамики, многие инженеры и исследователи постоянно пользуются приложениями термодинамики, но значительно меньше число специалистов, хорошо знающих ее исходные, фундаментальные положения.

### I.1. ПРИНЦИП РАВНОВЕСИЯ

Принцип (критерий) равновесия был сформулирован Гиббсом более 100 лет назад и опубликован в его знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» [1]. Принцип формулируется так:

система находится в состоянии равновесия, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энергии, объема и масс всех компонентов, остается постоянной или уменьшается.

Это положение записывается следующим образом:

$$(\delta S)_{U, V, m_1, \dots, m_n} \leq 0, \quad (I.1)$$

где символ  $\delta$  отвечает любым возможным изменениям энтропии первого порядка малости\*.

Условия постоянства  $U, V, m_i$  определяют изоляцию системы от внешней среды. Знак равенства в (I.1) соответствует протеканию обратимых (равновесных) процессов; энтропия уменьшается при необратимых процессах; в случае изолированной системы ими могут быть флуктуации плотности, концентрации и т. п.

---

\* Поясним различия между дифференциалом  $d$  и вариацией  $\delta$ . Строго дифференциал относится к действительным (реально возможным) бесконечно малым изменениям состояния в равновесном процессе. При этом предполагается существование вполне определенной связи между переменными. Понятие вариации более широкое: через  $\delta$  обозначают все мыслимые (виртуальные) бесконечно малые изменения функций, вне зависимости от того, сохраняется ли при этом состояние равновесия или нет.

Гиббс приводит и другую, по сути, эквивалентную формулировку принципа —

система находится в состоянии равновесия, если ее энергия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями постоянства энтропии, объема и масс всех компонентов остается постоянной или возрастает\*:

$$(\delta U)_{S, V, m_1, \dots, m_n} \geq 0. \quad (I.2)$$

Принцип равновесия представляет собой самое общее выражение условий равновесия для систем любого типа — как гомогенных, так и гетерогенных. Он позволяет получить в развернутом виде условия термодинамического равновесия между фазами, определить типы равновесий и установить условия термодинамической *устойчивости* фаз (условия *стабильности*). По своему содержанию принцип равновесия близок ко второму началу термодинамики, его можно рассматривать как одну из формулировок второго начала в применении к равновесным системам.

Известно, что второе начало может быть выражено разными способами. Например, Гуггенгейм [2, стр. 15] вводит его посредством такого постулата —

существует функция состояния энтропия  $S$ , которая обладает следующими свойствами: если при бесконечно малом изменении состояния системы поглощенную из окружающей среды теплоту обозначить через  $\delta q$ , то:

$$\delta q/T < \delta S \text{ — для естественных процессов} \quad (I.3a)$$

$$\delta q/T > \delta S \text{ — для неестественных процессов} \quad (I.3b)$$

$$\delta q/T = dS \text{ — для любых обратимых процессов} \quad (I.3в)$$

При этом *естественные* процессы — это те, которые происходят в действительности, самопроизвольно, приближают систему к равновесию. *Неестественные* процессы могут протекать только при внешних воздействиях или же быть результатом флуктуаций. Можно видеть, что соотношения (I.3) по своему содержанию очень близки к принципу равновесия.

Действительно, если система уже находится в состоянии равновесия, то для нее мыслимы только процессы, уводящие от равновесия или не нарушающие его, т. е. возможны случаи (I.3б) и (I.3в); тогда

$$\delta q/T \geq dS. \quad (I.4)$$

Если сопоставить (I.4) с первым началом термодинамики, выражаемом в форме

$$\delta q = dU + p dV,$$

---

\* Формулировки приведены не дословно по Гиббсу. У Гиббса [1, стр. 62]: «Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, происходящих без изменения ее энтропии, вариация энергии была равна нулю или положительна».

то окажется, что для системы, находящейся в состоянии равновесия, возможны только такие процессы, для которых

$$dU + p \delta V \geq T \delta S. \quad (I.5)$$

Из выражения (I.5), при наложении условий постоянства  $U$  и  $V$  или  $S$  и  $V$ , сразу же получаем формулировки принципа равновесия (I.1) и (I.2).

Для равновесных процессов (I.5) переходит в следующее

$$dU = T dS - p dV, \quad (I.6)$$

одно из фундаментальных уравнений, которое для системы из  $n$  компонентов с переменной массой принимает вид:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i. \quad (I.7)$$

Из (I.5) и (I.6) обычным путем, используя преобразование Лежандра, получаем другие фундаментальные уравнения и формулировки принципа равновесия, выраженные через:

энергию Гельмгольца —

$$\delta F \geq -S dT - p \delta V \quad (\delta F)_{T, V} \geq 0 \quad (I.8)$$

$$dF = -S dT - p dV$$

энергию Гиббса —

$$\delta G \geq -S \delta T + V dp \quad (\delta G)_{T, p} \geq 0 \quad (I.9)$$

$$dG = -S dT + V dp$$

Из (I.1), (I.2), (I.8) и (I.9) следует, что для системы, находящейся в состоянии равновесия, энтропия имеет *условный максимум*, а внутренняя энергия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса *условный минимум*. При этом условия экстремума для каждой из функций различны, они указаны при записи приведенных критериев равновесия. Так, энтропия имеет условный максимум при заданных значениях  $U$  и  $V$ , а энергия Гиббса — условный минимум при заданных значениях  $T$  и  $p$ .

Выполнение любого из критериев является необходимым и достаточным условием для утверждения, что система находится в состоянии равновесия, в этом отношении все варианты записи эквивалентны. Однако они отличаются по широте. Форма (I.1) ближе всего к выражению второго начала и из нее, или же из (I.2), как это будет показано в разд. I.2, можно получить полные условия равновесия. Форма записи (I.9) наиболее удобна, так как закреплены переменные  $T$  и  $p$ , которые часто являются постоянными в эксперименте, в том числе и при изучении равновесия жидкость — пар. Но из этой формы нельзя получить условия термического и механического равновесий, они как бы уже заранее заданы закреплением  $T$  и  $p$ . Полезно дать геометрическую



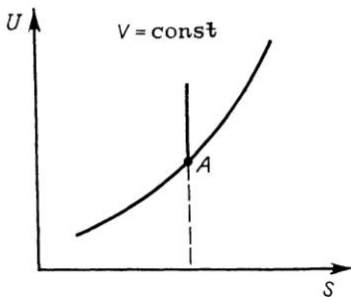


Рис. 1.1. Зависимость энергии от энтропии при постоянном объеме системы

иллюстрацию принципа равновесия. Представим поверхность в системе координат  $U, V, S$ , сечение этой поверхности при  $V = \text{const}$  изображено на рис. 1.1. Равновесные состояния системы лежат на поверхности  $\Phi(U, V, S) = 0$ ; при заданном объеме и энтропии  $S'$  (точка пересечения штрих-линии с осью абсцисс) равновесному состоянию отвечает точка  $A$ ; в ней энергия имеет

условный минимум (ограничивающие условия  $V = \text{const}$ ;  $S = S'$ ), выше кривой расположена область неравновесных состояний; состояния, отвечающие точкам ниже кривой, не имеют физического смысла.

## 1.2. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Задача состоит в более детальном определении условий, при которых гетерогенная система находится в состоянии равновесия и которые должны быть сохранены, если в системе протекает равновесный процесс. Мы приведем полный вывод, который может выглядеть несколько громоздким, но он хорош тем, что показывает, как условия равновесия непосредственно следуют из принципа равновесия, и является, кроме того, наиболее общим.

Примем, что рассматриваемая система состоит из  $r$  фаз и содержит  $n$  компонентов. При этом каждая из фаз находится в равновесии внутри себя, на систему не действуют внешние поля, которые могли бы вызвать перераспределение компонентов между фазами, значения всех экстенсивных термодинамических величин для системы в целом равны суммам этих величин для сосуществующих фаз, энтропия и термодинамические потенциалы данной фазы зависят лишь от свойств этой фазы.

Используем принцип равновесия в форме (1.2). В таком случае задача определения условий равновесия гетерогенной системы сводится к нахождению условий, при которых внутренняя энергия системы  $U$  имеет условный минимум. Постоянство энтропии, объема и количеств (общих чисел моль) всех компонентов запишем в такой форме:

$$\begin{aligned}
 \Phi_S &\equiv s^{(1)} + s^{(2)} + \dots + s^{(r)} - C_S = 0; \\
 \Phi_V &\equiv v^{(1)} + v^{(2)} + \dots + v^{(r)} - C_V = 0; \\
 \Phi_1 &\equiv m_1^{(1)} + m_1^{(2)} + \dots + m_1^{(r)} - C_1 = 0; \\
 \Phi_n &\equiv m_n^{(1)} + m_n^{(2)} + \dots + m_n^{(r)} - C_n = 0,
 \end{aligned}
 \tag{1.10}$$

где  $C_S, C_V, C_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) — постоянные величины; в (1.10) как и повсюду в дальнейшем, индексы  $i$  внизу указывают номер компонента, индекс сверху относится к фазе.

Для исследования условного экстремума применим метод постоянных множителей Лагранжа. Введем следующую функцию  $\Phi$ :

$$\Phi \equiv U + \lambda_s \Phi_S + \lambda_v \Phi_V + \lambda_1 \Phi_1 + \dots + \lambda_n \Phi_n, \quad (I.11)$$

где  $\lambda_s, \lambda_v, \lambda_i$  — постоянные множители.

Суть метода состоит в том, что составленная подобным образом функция  $\Phi$  будет иметь безусловный минимум именно тогда, когда внутренняя энергия  $U$  достигнет условного минимума. А поскольку для функции  $\Phi$  экстремум безусловный, то и все частные производные от  $\Phi$  по переменным состояния равны нулю. Функция  $\Phi$ , как и энергия системы, зависит от следующих параметров:  $s^{(1)}, \dots, s^{(r)}; v^{(1)}, \dots, v^{(r)}; m_1^{(1)}, \dots, m_1^{(r)}; m_2^{(1)}, \dots, m_2^{(r)}; m_n^{(1)}, \dots, m_n^{(r)}$ .

В соответствии с (1.10) и (1.11) найдем частные производные от  $\Phi$  по всем параметрам и приравняем их нулю:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial s^{(k)}} &= \frac{\partial U}{\partial s^{(k)}} + \lambda_s \frac{\partial \Phi_S}{\partial s^{(k)}} = T^{(k)} + \lambda_s = 0; \\ \frac{\partial \Phi}{\partial v^{(k)}} &= \frac{\partial U}{\partial v^{(k)}} + \lambda_v \frac{\partial \Phi_V}{\partial v^{(k)}} = -p^{(k)} + \lambda_v = 0; \\ \frac{\partial \Phi}{\partial m_i^{(k)}} &= \frac{\partial U}{\partial m_i^{(k)}} + \lambda_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i^{(k)}} = \mu_i^{(k)} + \lambda_i = 0, \end{aligned} \quad (I.12)$$

где  $i = 1, \dots, n; k = 1, \dots, r; T^{(k)}$  — температура фазы  $k$ ;  $p^{(k)}$  — давление фазы  $k$ ;  $\mu_i^{(k)}$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в  $k$ -ой фазе.

Тогда условия равновесия  $n$ -компонентной  $r$ -фазной системы получают такой вид:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(r)}; \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(r)}; \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)}; \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(r)}. \end{aligned} \quad (I.13)$$

Равенство температур сосуществующих фаз принято называть *условиями термического равновесия*, равенство давлений — *механического*, равенство мольных химических потенциалов каждого из компонентов во всех фазах (точнее в тех, в которых данный компонент присутствует) — *условиями химического или диффузионного равновесия*.

Условие равенства химических потенциалов в сосуществующих фазах имеет особое значение. Именно химические потенциалы, различия в их значениях являются движущей силой всех диффузионных, массообменных процессов. В теории равновесий жидкость — пар многие прикладные задачи решаются путем раскры-

тия условий равенства химических потенциалов компонентов в жидкой и паровой фазах:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(v)}. \quad (I.14)$$

Для равновесного процесса, для смещения равновесия условия (I.13) записываются в дифференциальной форме:

$$\begin{aligned} dT^{(1)} &= dT^{(2)} = \dots = dT^{(r)}; \\ dp^{(1)} &= dp^{(2)} = \dots = dp^{(r)}; \\ d\mu_i^{(1)} &= d\mu_i^{(2)} = \dots = d\mu_i^{(r)}. \end{aligned} \quad (I.15)$$

Уравнения (I.13) и (I.14) — это основные условия фазового равновесия. Однако в дальнейшем мы встретимся и будем пользоваться другими формами записи условий равновесия, которые являются раскрытием равенства химических потенциалов. Так, в гл. III и IV будут получены уравнения Ван-дер-Ваальса, наиболее развернутая форма записи условий фазового равновесия, удобная для исследования общих закономерностей фазовых равновесий, описания экспериментальных данных.

При решении же прикладных задач равновесий жидкость — пар широко используют функции *фугитивности* и *активности*, которые оказываются во многих отношениях очень удобными. Гиббс, создавший завершенную теорию фазовых равновесий, использовал только понятие химического потенциала, функции фугитивности, активности были предложены Льюисом значительно позднее [4].

При выводе условий гетерогенного равновесия не учитывалась возможность химического взаимодействия между составляющими систему веществами. Однако условия равновесия, по сути дела, остаются такими же и для систем, в которых протекают обратимые химические реакции. Пусть в результате реакции из веществ 1 и 2 образуется соединение  $n$ . Химическое равновесие такой реакции, протекающей в одной фазе  $k$  (или во всех фазах) запишется так:

$$\nu_1 \mu_1^{(k)} + \nu_2 \mu_2^{(k)} = \nu_n \mu_n^{(k)}.$$

Если учесть это уравнение, то соединение  $n$  можно не рассматривать в качестве независимого компонента и систему уравнений (I.13) записывать без последней строки.

Таким образом, для гетерогенных систем, в которых протекают обратимые химические реакции, условия равновесия определяются уравнениями (I.13) совместно с уравнениями типа

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0,$$

где индекс  $j$  относится к веществам, участвующим в реакции.

Результат можно сформулировать так:

для равновесной системы, в которой возможно протекание химической реакции между некоторыми веществами, условия равновесия между фазами остаются теми же.

Отличия в описании таких систем связаны с определением числа компонентов, выбором веществ, которые мы определим в качестве независимых компонентов.

Условия равновесия между фазами несколько изменяются для систем, находящихся под воздействием внешнего поля (электрического, магнитного). В этих случаях применяют понятие полного *потенциала*, являющегося аналогом химического потенциала. Например, в электрохимических системах полный потенциал называют электрохимическим. Подробно эти вопросы рассмотрены в монографиях [2, 3], для систем жидкость — пар они практически значения не имеют.

### 1.3. ТИПЫ РАВНОВЕСИЙ

Возможны различные типы равновесных состояний — *стабильные* (абсолютно устойчивые), *метастабильные*, *безразличные* (нейтральные), *лабильные* (неустойчивые).

В *стабильном* (абсолютно устойчивом) состоянии равновесия энтропия системы обладает наибольшим значением из всех возможных при заданных значениях энергии, объема и количества всех компонентов. Иначе говоря, энтропия системы в стабильном состоянии равновесия имеет абсолютный условный максимум. Соответственно, внутренняя энергия и термодинамические потенциалы такого состояния имеют абсолютный условный минимум.

*Метастабильное* состояние равновесия характеризуется также максимальным значением энтропии (и минимумами энергии и термодинамических потенциалов), но для системы возможны и другие состояния равновесия, в которых при тех же значениях энергии, объема и количества веществ энтропия имеет еще большие значения.

В состоянии метастабильного равновесия энтропия системы имеет относительный условный максимум, другие функции — относительный условный минимум. Метастабильное равновесие отделено от абсолютно устойчивого (стабильного) как бы энергетическим барьером, значение которого может быть очень различным, но оно всегда конечно.

Метастабильные состояния встречаются очень часто: это переохлажденная и перегретая жидкость, переохлажденный пар, пересыщенный раствор.

В термодинамической литературе нет четкого и общепринятого определения *нейтральных* (*безразличных*) равновесий. В ряде руководств, наиболее известное из них [5], под безразличными состояниями понимают такие, при которых возможно превращение одной фазы в другую без нарушения равновесия при по-

стоянных значениях температуры и давления. В таком случае при фазовом переходе не изменяются значения энергии Гиббса. Если принять такое определение, то к безразличным состояниям относятся равновесия жидкость — пар в однокомпонентных системах, фазовые переходы в азеотропных системах и т. п. Нам подобный подход не кажется целесообразным, он и не принят в работах, посвященных исследованиям равновесий жидкость — пар.

Представляется более обоснованным к безразличным равновесиям относить такие, при которых возможны изменения состояния без изменений энтропии или внутренней энергии системы. Энтропия системы, находящейся в состоянии безразличного равновесия, имеет нестрогий условный максимум, энергия и термодинамические потенциалы Гиббса и Гельмгольца — нестрогий условный минимум. На практике, в эксперименте, состояния безразличного равновесия ближе всего реализуются в окрестностях критических точек различного рода.

Нет полной договоренности и с определением *лабильного* равновесия: последние — это состояния абсолютно неустойчивые, нереализуемые на практике. Бесконечно малые изменения параметров состояния, в том числе и малейшие флуктуации, приводили бы к возрастанию энтропии и уменьшению внутренней энергии. Однако лабильные состояния все же не следует отождествлять с неравновесными состояниями. Для лабильных состояний сохраняется связь между термодинамическими переменными, они описываются уравнениями состояния \*.

Если обратиться к механическим аналогиям, то лабильное равновесие можно сравнить с положением шарика на острие тончайшей иглы, безразличное равновесие — с положением шарика на плоской поверхности, метастабильное — в каком-то углублении на поверхности, и стабильное — в самом большом углублении.

#### 1.4. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ

В разд. I.2, исходя из принципа равновесия, были получены условия равновесия в развернутом виде, но эти условия не определяли тип равновесия. Для получения условий равновесия (I.13) нам было достаточно знать, что в состоянии равновесия внутренняя энергия имеет экстремум, при выводе были приравнены нулю первые производные от энергии по параметрам состояния.

Однако из принципа равновесия следует заключение еще и о *типе экстремума*, а именно:

---

\* Для лабильных равновесий формулировки принципа равновесия (I.1), (I.2) и другие не выполняются. Возможно, было бы правильнее принцип равновесия называть «принципом устойчивого равновесия», тогда не было бы терминологических затруднений.

при устойчивом равновесии энтропия системы имеет максимум, а энергия и термодинамические потенциалы — минимальны.

Это означает, что

$$\begin{aligned} \Delta S < 0 & \text{ при } U, V, m_i = \text{const}; & d^2S(U, V, m_i) \leq 0; \\ \Delta U > 0 & \text{ при } S, V, m_i = \text{const}; & d^2U(S, V, m_i) \geq 0; \\ \Delta F > 0 & \text{ при } T, V, m_i = \text{const}; & d^2F(T, V, m_i) \geq 0; \\ \Delta G > 0 & \text{ при } T, p, m_i = \text{const}; & d^2G(T, p, m_i) \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

где символом  $\Delta$  обозначены точные значения приращений, с учетом бесконечно малых величин высшего порядка малости.

Выражения (I.16) — это запись условий устойчивого равновесия. Они справедливы как для абсолютно устойчивого (стабильного), так и для метастабильного равновесия. Эти условия называют *критериями устойчивости фазы* относительно бесконечно малых изменений состояния.

Для более детального обсуждения условий устойчивости воспользуемся одним из фундаментальных соотношений Гиббса для устойчивой фазы:

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu_1 \Delta m_1 + \dots + \Delta \mu_n \Delta m_n > 0. \quad (\text{I.17})*$$

Это неравенство должно выполняться при любых отклонениях от равновесия, в том числе и при флуктуационных процессах. Если из-за флуктуации неравенство (I.17) не выполняется, то однородная фаза разделится на две.

Можно записать соответствующее неравенство для первых дифференциалов:

$$dT dS - dp dV + \sum_{i=1}^n d\mu_i dm_i \geq 0. \quad (\text{I.18})$$

В левую часть (I.18) входит  $n + 2$  слагаемых, являющихся произведением двух сопряженных термодинамических параметров. Если поочередно закреплять  $(n + 1)$ -й параметр, по одному из каждой пары, то получим частные условия устойчивости, имеющие ясный физический смысл. При этом знак оставшегося произведения определяется неравенством (I.18).

Приведем основные частные условия устойчивости:  $(\partial S/\partial T)_{V, m_1, \dots, m_n} \geq 0$  и, следовательно, поскольку  $dS = \delta q/T$ ,

$$C_V/T \geq 0; \quad C_V \geq 0 \quad (\text{I.19})$$

и для устойчивой равновесной фазы теплоемкость при постоянном объеме должна быть положительна (или равна нулю).

\* Можно показать, что  $\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \sum_{i=1}^n \Delta \mu_i \Delta m_i = d^2U$  и дальнейший вывод условий устойчивости построить путем записи в развернутом виде второго дифференциала энергии, как функции энтропии, объема и чисел моль веществ, и анализа полученной таким образом квадратичной формы. Подробнее об этом, как и вообще о выводе и обсуждении условий устойчивости смотри в [3, стр. 36—75; 6, стр. 150].

Соотношение (I.19) принято называть *условием термической устойчивости*.

Аналогично получаем:

$$(dp/dV)_{T, m_1, \dots, m_n} \leq 0 \quad (\text{I.20})$$

— для устойчивой равновесной фазы давление и объем изменяются антибатно.

Выражение (I.20) называют *условием механической устойчивости*.

Из последних слагаемых левой части неравенства (I.18) следует, что:

$$(d\mu_i/dm_i)_{T, p, m_j, i \neq i} \geq 0. \quad (\text{I.21})$$

Выражение (I.21) означает, что химический потенциал компонента обязательно должен возрасть в случае добавления к системе данного компонента в условиях постоянства  $T$ ,  $p$  и количеств всех других компонентов. Это положение принято называть *условием химической устойчивости*.

Заметим, что из (I.18) можно получить и другие записи условий химической устойчивости, при закреплении других переменных. Например:

$$(d\mu_i/dm_i)_{T, v, m_{j \neq i}} \geq 0 \quad \text{или} \quad (d\mu_i/dm_i)_{S, v, m_{j \neq i}} \geq 0.$$

Условия химической устойчивости иногда называют условиями устойчивости по отношению к диффузионным процессам, что, вероятно, даже точнее отражает их смысл. Подчеркнем еще раз, что условия (I.19)—(I.21) справедливы как для стабильного, так и для метастабильного равновесий. Равенство нулю производных характеризует границы устойчивости относительно непрерывных изменений состояния, границы, которая отделяет метастабильные состояния от лабильных.

Границы устойчивости проходят через критические точки. Поэтому вблизи критической точки равновесия жидкость — пар очень мало значение производной  $(dp/dV)_T$  и, соответственно, велики флуктуации плотности. Вблизи критической точки взаимной растворимости жидкостей близки к нулю значения производных  $(d\mu_i/dm_i)_{T, p, m_{j \neq i}}$  и в этой области, как известно, могут быть значительные флуктуации концентрации.

Условия химической устойчивости имеют особое значение и потому приведем их еще в несколько иной форме, пользуясь и другим путем вывода. Из (I.16) возьмем  $d^2G \geq 0$ . Рассмотрим 1 моль смеси, мольную энергию Гиббса обозначим через  $g$ , для выражения состава числа моль заменим на мол. доли  $x$ .

Тогда условия устойчивости  $(d^2g)_{T, p} \geq 0$  в развернутом виде примут вид:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j \geq 0.$$

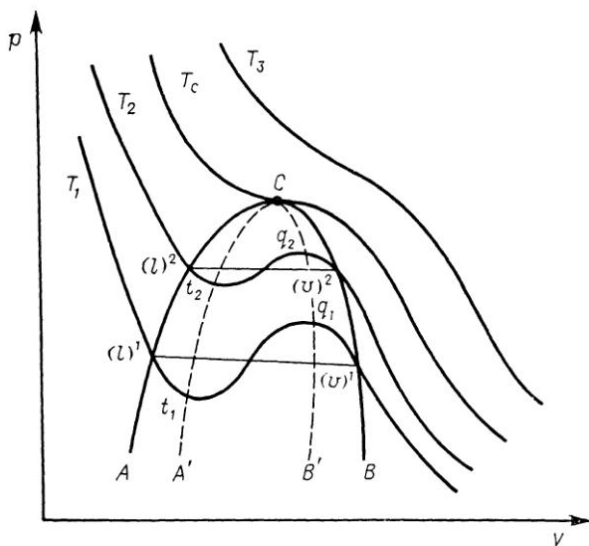


Рис. 1.2. Изотермы вблизи критической точки равновесия жидкость—пар в однокомпонентной системе

Это квадратичная форма, и для ее положительности необходимо и достаточно, чтобы определитель формы и все диагональные миноры были положительны.

Следовательно,

$$\Delta_{n-1} \equiv \begin{vmatrix} g_{11}, g_{12}, \dots, g_{1, n-1} \\ g_{21}, g_{22}, \dots, g_{2, n-1} \\ \dots \\ g_{n-1, 1}, g_{n-1, 2}, \dots, g_{n-1, n-1} \end{vmatrix} > 0;$$

$$\Delta_2 \equiv \begin{vmatrix} g_{11}, g_{12} \\ g_{21}, g_{22} \end{vmatrix} > 0;$$

$$\Delta_1 \equiv g_{11} > 0.$$

Поскольку нумерация компонентов произвольна и любой может быть обозначен первым, то получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2}\right)_{T, p, x_j (j \neq i, n)} > 0. \quad (1.22)$$

В этой форме условия химической устойчивости широко применяют в теории гетерогенных равновесий.

В заключение приведем некоторые иллюстрации сформулированных выше положений. На рис. 1.2 изображены изотермы равновесия жидкость — пар индивидуального вещества. Диаграмма должна быть знакома читателю по курсу физической химии: ее обычно приводят для иллюстрации уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. На диаграмме точки  $l^{(1)}$  и  $v^{(1)}$ ,  $l^{(2)}$  и  $v^{(2)}$  отвечают сосуществующим жидкой и паровой фазам, равновесные фазы



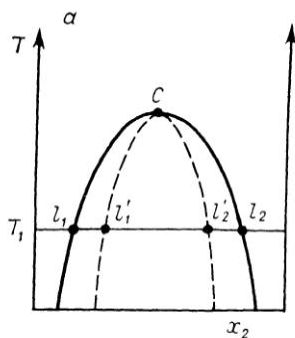
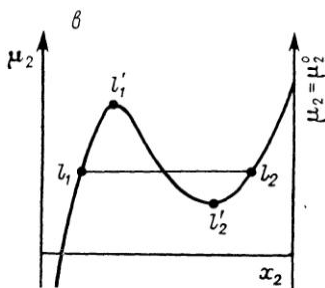
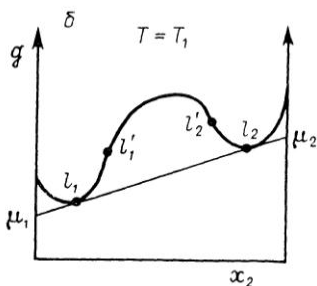


Рис. 1.3. Диаграмма взаимной растворимости жидкостей в бинарной системе (а) и вид зависимостей от состава мольной энергии Гиббса (б) и химического потенциала одного из компонентов (в)



лежат на кривой  $ACB$ , эта кривая разделяет стабильные состояния от метастабильных. Область метастабильных состояний расположена между сплошной кривой  $ACB$  и штриховой  $A'SB'$ . Как видно, на участках изотерм, расположенных в этой области,  $(\partial p/\partial V)_T < 0$ , условия механической устойчивости выполнены. Пунктирная кривая  $A'SB'$  является границей устойчивости, отделяет метастабильные состояния от лабильных, на границе в точках  $t_1, t_2, q_1, q_2$ , производная  $(\partial p/\partial V)_T = 0$ . Участки изотерм между точками  $l^{(1)}$  и  $t_1$ ;  $l^{(2)}$  и  $t_2$  отвечают перегретой жидкости, между  $v^{(1)}$  и  $q_1$ ;  $v_2$  и  $q_2$  — переохлажденному (пересыщенному) пару. При температурах выше  $T_C$  расположена область устойчивого *гомогенного флюида*. Заметим, что при критических параметрах на изотерме появляется перегиб, а в критической точке выполняется условие

$$(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0. \quad (1.23)$$

На рис. 1.3, а построена диаграмма взаимной растворимости жидкостей с верхней критической точкой. Составы равновесных жидких слоев лежат на кривой  $l_1, C, l_2$ , эту кривую называют *бинодалью*. Штрихом нанесена *спинодаль*, кривая, которая отделяет метастабильные состояния от лабильных. Спинодаль — это граница устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Область внутри спинодаль отвечает лабильным, не реализуемым состояниям. Между спинодалью и бинодалью расположена область метастабильных состояний, в данном случае — состояние пересыщенного раствора.

Кривая  $g(x)$  (рис. 1.3, б) построена для температуры  $T_1$ ; в силу условий равновесия и устойчивости эта кривая должна иметь такой вид, чтобы в точках, отвечающих сосуществующим стабильным фазам, к ней было бы можно провести общую касательную (этим обуславливается равенство химических потенциалов компонентов в равновесных фазах). В области устойчивых состояний кривая  $g(x)$  должна быть вогнутой к оси  $x$ , т. е.

$(\partial^2 g / \partial x^2) > 0$ ; на границе устойчивости, в точках, соответствующих спинодали,  $(\partial^2 g / \partial x_2) = 0$  и кривая испытывает изменение знака кривизны.

Химический потенциал компонента во всей области устойчивых фаз возрастает при увеличении его мол. доли, на границах устойчивости проходит через экстремум (рис. I.3, в). График построен для химического потенциала второго компонента.

Условия устойчивости играют весьма существенную роль в химической термодинамике, в теории фазовых равновесий. С их помощью устанавливаются ряд важных закономерностей, они очень полезны при оценке термодинамической состоятельности (правильности) экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар, их необходимо учитывать при оценке результатов априорных расчетов фазовых равновесий на основании теоретических методов.

## 1.5. ПРАВИЛО ФАЗ

### Вывод

Правило фаз — один из важнейших законов физической химии. Оно было установлено Гиббсом, но широкую известность и применение получило несколькими десятилетиями позднее, благодаря трудам Ван-дер-Ваальса, Розебума, Оствальда и других ученых, которые очень много сделали для понимания и признания термодинамики Гиббса, правила фаз — в особенности.

Правило фаз может быть получено непосредственно из условий равновесия между фазами (I.13).

Условия (I.13) записаны для системы из  $n$  компонентов и  $r$  фаз. В качестве параметров состояния, характеризующих систему в целом и каждую из ее фаз, выберем температуру, давление и концентрации компонентов  $x_i$  в каждой фазе. Таких переменных будет всего  $(n - 1)r + 2$ . Число уравнений, которые связывают выбранные таким образом переменные, следует из условий (I.13). Уравнений будет  $n(r - 1)$ , поскольку в (I.13) каждое условие равенства химических потенциалов любого из компонентов в каких-либо двух фазах следует рассматривать как независимое уравнение. Это обусловлено тем, что каждой фазе присуща своя, характерная для нее зависимость  $\mu_i$  от  $T$ ,  $p$ ,  $x_j$ . Следовательно, для гетерогенной системы число независимых переменных будет:

$$(n - 1)r + 2 - n(r - 1) = n - r + 2. \quad (I.24)$$

Число независимых переменных — это число *степеней свободы*, *вариантность* гетерогенной системы  $f$ . И основное выражение для правила фаз имеет вид:

$$f = n - r + 2. \quad (I.25)$$

Правило фаз дает ответ на два основных вопроса:

каково максимально возможное число сосуществующих фаз в системе с заданным числом компонентов;

какова вариантность системы, т. е. сколько переменных состояния можно произвольно менять без изменения числа фаз в системе и их природы.

Ответ на первый вопрос вполне определенный — максимальное число одновременно сосуществующих фаз может быть  $n + 2$ , при этом система *нонвариантна*, т. е.  $f = 0$ . Изменение любой из переменных приведет к исчезновению одной из фаз.

Подчеркнем, что правило фаз определяет только число сосуществующих фаз, но не общее число фаз, которые могут быть в данной системе при различных условиях. Так, известно много модификаций льда, существующих при высоких давлениях, но в равновесии одновременных могут быть только три, и при вполне определенных значениях  $T$  и  $p$  (в одной из тройных точек). Из опыта известно, что число сосуществующих жидких фаз не превышает числа компонентов, газообразная фаза, за редкими исключениями, бывает одна. Но это закономерности эмпирические, они не вытекают из положений термодинамики.

Ответ на второй вопрос не столь однозначен. Сложность связана с тем, что на систему могут быть наложены различного рода дополнительные условия, кроме условий равновесия (I.13). Такие особые случаи мы рассмотрим несколько позже. Если же никаких особых условий нет, то ответ на вопрос полностью содержится в формуле (I.25).

Интересно остановиться на другом выводе правила фаз, на том, которым воспользовался сам Гиббс.

Запишем одно из фундаментальных уравнений:

$$S dT - V dp + \sum_{i=1}^n m_i d\mu_i = 0. \quad (I.26)$$

Это уравнение отличается тем, что в нем под знаком дифференциала стоят только *интенсивные* величины, и такие, которые одинаковы в сосуществующих фазах по условиям равновесия. В то же время значения  $S$ ,  $V$ ,  $m_i$  различны для каждой из фаз (они могут быть и одинаковы для части фаз или случайно, или за счет наложения особых условий). Именно уравнение (I.26) правильнее всего называть уравнением фазы.

Уравнение (I.26) содержит  $(n + 2)$  интенсивных переменных, уравнений же для системы можно записать столько, сколько есть фаз. Следовательно, число независимых переменных будет  $n - r + 2$ , а это уже формула правила фаз\*.

---

\* В оригинальной работе Гиббса вывод правила фаз на основании уравнения (I.26) занимает буквально несколько строк и не сопровождается оценкой полученного результата. Эти обстоятельства, надо думать, оказали влияние на то, что столь важный закон достаточно долго не был оценен по достоинству.

Подчеркнем особое значение фундаментального уравнения (1.26). При условиях постоянства температуры и давления из него сразу же получаем *уравнение Гиббса — Дюгема*:

$$\sum_{i=1}^n m_i d\mu_i = 0, \quad (1.27)$$

очень широко используемое в разнообразных исследованиях равновесия жидкость — пар.

В настоящее время правило фаз применяют во многих областях науки и техники, продолжается работа по его углубленному анализу и развитию. Это было особенно заметно на примере работ, приуроченных к столетию открытия правила фаз [7, 8]. Для практики исследования гетерогенных равновесий особенно существенно, что правило фаз служит основой для стройной классификации обширнейшего экспериментального материала о фазовых равновесиях, позволяет анализировать диаграммы состояния гетерогенных систем разных типов, оценивать термодинамическую состоятельность построенных диаграмм.

Следует отметить, что вариантность системы, определяемая по правилу фаз, соответствует числу измерений соответствующего геометрического образа на диаграмме состояния. Нонвариантные равновесия изображаются точкой, *моновариантным* равновесиям отвечает линия в пространстве или на плоскости, *дивариантные* равновесия — поверхность и т. п.

Перейдем к рассмотрению особых случаев применения правила фаз.

### Системы с химическими реакциями

Если в системе протекают обратимые химические реакции, то появляются дополнительные связи между значениями химических потенциалов веществ, участвующих в реакции,  $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$ , другими словами концентрации реагирующих веществ связаны *константой равновесия*. Дополнительных условий связи появляется столько, сколько независимых реакций протекает в системе.

Иногда правило фаз для систем с химическими реакциями записывают в такой форме:

$$f = (n' - c) - r + 2, \quad (1.28)$$

где  $n'$  — число веществ;  $c$  — число реакций.

Например, Пригожин [5] называет разность  $n' - c = n$  числом «*независимых компонентов*».

Иначе говоря, для систем с химическими реакциями вид записи правила фаз не изменяется, надо только правильно определять число компонентов, четко следовать определению понятия компонент, принимая за компоненты только те вещества, содержание

(концентрации) которых могут изменяться независимо от содержания других веществ. И в таком случае формулировка (I.25) полностью справедлива без изменений.

Это, вообще, очевидный вывод; в противном случае правило фаз потеряло бы свое значение. Его ценность прежде всего в общности, мы можем пользоваться правилом фаз для анализа диаграмм состояния сложных систем, не зная деталей происходящих в системе процессов. Так, в случае равновесия жидкость — пар в системе уксусная кислота — вода для применения правила фаз не имеет значения, образуются ли в растворе и паре димеры кислоты или другие ассоциаты, или же в случае системы ацетон — хлороформ нет необходимости знать об образовании в жидкой фазе молекулярного комплекса. Но эти обстоятельства, разумеется, весьма существенны при других аспектах обработки экспериментальных данных, например, при вычислении коэффициентов активности или при анализе концентрационной зависимости термодинамических функций смешения.

### Азеотропные системы

Правило фаз было выведено в предположении, что на фазы гетерогенной системы не наложено никаких дополнительных ограничений, кроме вытекающих из условий равновесия. Случай обратимых химических реакций мы только что рассмотрели. Здесь же мы обсудим ограничительные условия другого рода и в первую очередь остановимся на азеотропных системах. Как известно, для азеотропов характерно обязательное условие — равенство составов жидкости и пара. В случае бинарных азеотропов — это одно дополнительное условие, и, соответственно, двойная двухфазная азеотропная система имеет только одну степень свободы. Моновариантными системами окажутся и многокомпонентные азеотропы, так как условие равенства составов будет давать  $n - 1$  дополнительных условий\*. Дополнительное разъяснение состоит в следующем: азеотропная система ведет себя как моновариантная только в таких процессах, при которых сохраняется условие азеотропии. Если же условие азеотропии сохранять не требуется, то раствор азеотропного состава, находящийся в равновесии с паром, — это обычная двухкомпонентная двухфазная система.

Мы не рассматриваем другие примеры дополнительных концентрационных ограничений — общий вывод состоит в том, что вариантность системы определяется по формуле (I.25) с вычетом числа дополнительных условий на переменные состояния.

---

\* Сказанное справедливо и для гетероазеотропных систем, только в них вместо равенства составов равновесных фаз существует условие линейной связи между составами фаз (в случае тройного гетероазеотропа составы жидких слоев и пара лежат на одной прямой в концентрационном треугольнике).

## Критические состояния

Критические состояния ранее были показаны на рис. 1.2 и 1.3. Уже по диаграммам можно видеть, что критическое состояние соответствует слиянию областей стабильного, метастабильного и лабильного равновесий. В критической фазе сходятся обе границы устойчивости — граница устойчивости относительно непрерывных изменений (спинодаль) и граница устойчивости относительно образования новых фаз макроскопических размеров (бинодаль). Соответственно, при подсчете числа степеней свободы по правилу фаз критическую фазу следует считать трехкратно. Тогда, и это в согласии с опытом, критическое состояние в однокомпонентной системе является неинвариантным (критическая точка), в двухкомпонентной системе — моновариантным. Вообще,  $n$ -компонентная критическая фаза способна к  $n - 1$  независимым изменениям, совместимым с критическим состоянием.

### Условия материальной изоляции

Системы подразделяются на *открытые* и *закрытые*. Открытые системы могут обмениваться со средой и энергией, и веществом, для закрытых возможен обмен только энергией. Во всех предшествующих рассуждениях мы не учитывали условий материальной изоляции, так как нас интересовали только состояния фаз, но не их количества. Однако задача описания системы может быть сформулирована иначе: надо полностью определить состояние системы, задать и интенсивные, и экстенсивные переменные, т. е. определить не только число и состояние фаз гетерогенной системы, но и количество каждой из фаз. Разумеется, такая задача имеет смысл только для закрытых систем.

В закрытой равновесной системе к прежнему числу переменных состояния  $(n - 1) r + 2$  следует добавить еще  $r$  переменных, характеризующих массы каждой из фаз. Увеличится и число связей между переменными. К прежнему числу связей  $(r - 1) n$  добавятся еще  $n$  связей, поскольку количество каждого из компонентов во всех фазах закрытой системы закреплено:

$$\sum m_i^{(r)} = M_i^0 \quad (i = 1, \dots, n; r = 1, \dots, r).$$

Таких уравнений будет  $n$ .

Если сопоставить число переменных и число уравнений, то, как легко видеть, получим:  $(n - 1) r + 2 + r - (r - 1) n - n = 2$ , и

$$F' = 2. \quad (1.29)$$

Следовательно:

равновесное состояние закрытой системы, исходные массы которой  $M_1^0, \dots, M_n^0$  заданы, полностью определяется двумя независимыми переменными при любом числе фаз, компонентов и обратимых химических реакций.

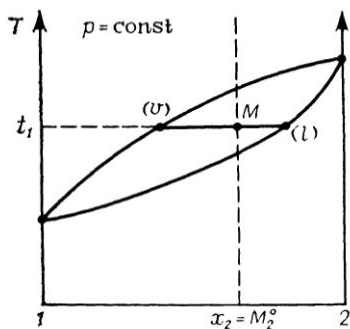


Рис. 1.4. Пояснение теоремы Дюгема

Это формулировка известной *теоремы Дюгема*. Поясним ее диаграммой, приведенной на рис. 1.4. Пусть имеется закрытая система; для простоты ее масса 1 моль, общий состав системы, существует ли она в виде одной или двух фаз, будет  $x_2 = M_2^0$ . Предположим, что система находится в состоянии, изображаемом фигуративной точкой  $M$ . Это двухфазная область, масса жидкой фазы  $l$  будет

больше, чем паровой  $v$ , что следует из *правила рычага*. Одна из двух переменных закреплена (задано давление  $p$ ). Легко видеть, что для определения положения точки  $M$  достаточно задать еще только одну из величин, любую — или температуру  $t_1$ , или состав, или массу какой-либо одной из равновесных фаз.

Конечно, теорема Дюгема не противоречит правилу фаз. Следует иметь в виду, что при обсуждении закрытых систем вкладывается несколько другой смысл в понятия вариантности и переменных состояния, чем при начальном выводе правила фаз.

Мы не будем останавливаться на обсуждении вариантности частично закрытых систем, на применении правила фаз к дисперсным системам. Эти вопросы обстоятельно изложены в [3].

## Глава II

### ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

#### II.1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

В однокомпонентной системе максимально возможное число сосуществующих фаз равно трем. Для каждой из трех фаз — газообразной, жидкой и твердой — может быть построена своя поверхность энергии Гиббса как функции температуры и давления. Задание температуры и давления однозначно определяет состояние системы.

В интервале значений  $T$  и  $p$ , отвечающих области устойчивого состояния фазы, поверхности энергии Гиббса обращены выпуклостью вверх. В этом можно убедиться, определив знаки вторых производных. Действительно:

$$dG = -S dT + V dp;$$

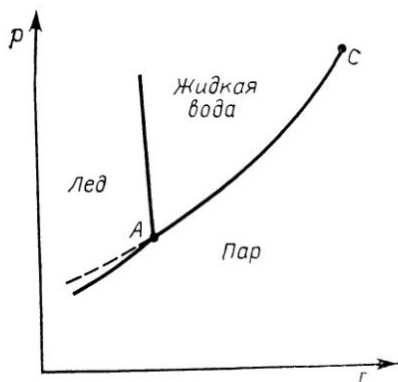
$$(\partial G/\partial T)_p = -S; \quad (\partial^2 G/\partial T^2)_p = -(\partial S/\partial T)_p = -G_p/T < 0;$$

$$(\partial G/\partial p)_T = V; \quad (\partial^2 G/\partial p^2)_T = (\partial V/\partial p)_T < 0$$

Рис. II.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы (на примере воды)

в соответствии с условиями термической и механической устойчивости.

Пересечение двух поверхностей  $G(T, p)$  определяет кривую двухфазного равновесия, точка пересечения трех поверхностей определит условия сосуществования трех фаз (тройная точка). Проекция линий пересечения поверхностей  $G(T, p)$  трех фаз на плоскость  $T - p$  дает хорошо известную диаграмму состояния



однокомпонентной системы

рис. II.1). Линия  $AC$  отвечает равновесию между жидкой водой и паром. Она начинается в инвариантной тройной точке  $A$ , где сосуществуют лед, жидкая вода и пар (координаты этой точки  $t = 0,0076^\circ\text{C}$ ,  $p = 6,105$  гПа (4,579 мм. рт. ст.) и заканчивается в критической точке  $C$  ( $t_{\text{кр}} = 374,1^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{кр}} = 217,6$  атм). Штриховое продолжение кривой  $AC$  отвечает давлению пара переохлажденной воды. Давление пара над переохлажденной жидкостью (метастабильное состояние) должно быть больше, чем над твердой фазой при той же температуре.

Для любой диаграммы состояния наблюдается соответствие между числом степеней свободы системы и числом геометрических измерений того образа, где расположена фигуративная точка, изображающая состояние системы. Так, точка на любом из полей диаграммы рис. II.1 изображает систему с двумя степенями свободы; температура и давление для пара, жидкой воды или льда могут быть одновременно изменены без появления новой фазы. Любая из кривых отвечает моновариантным состояниям. Подобное соответствие между числом степеней свободы и числом геометрических измерений характерно для систем любой природы, диаграмм состояния любой сложности.

Для всех веществ тройная точка равновесий твердая фаза — жидкость — пар отвечает наиболее низкой температуре, при которой возможно абсолютно стабильное существование вещества в виде жидкости. Критическая температура является наиболее высокой, при которой вещество может находиться в жидком состоянии. Выше нее вещество существует в виде одной фазы, которую правильнее называть не газообразной, а флюидной. Соответственно, критическое давление есть наивысшее, при котором две фазы, жидкая и газообразная, могут сосуществовать в равновесии.

В интервале условий между двумя инвариантными точками, тройной и критической, может быть реализовано равновесие



между жидкостью и паром. Это справедливо как для индивидуальных веществ, так и для сложных смесей. Указанный интервал условий достаточно разнообразен для различных веществ.

## II.2. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА—КЛАПЕЙРОНА

В однокомпонентных системах молярная энергия Гиббса тождественна химическому потенциалу компонента, условие равновесия между фазами может быть записано в виде:

$$dG^{(l)} = dG^{(v)}. \quad (II.1)$$

Следовательно:

$$-S^{(l)} dT + v^{(l)} dp = -S^{(v)} dT + v^{(v)} dp$$

или

$$dp/dT = [S^{(v)} - S^{(l)}]/[v^{(v)} - v^{(l)}] = \Delta S/\Delta v.$$

При фазовом превращении в однокомпонентной системе  $\Delta S = \Delta H/T$  и тогда

$$dp/dT = \Delta H^{vap}/T \Delta v. \quad (II.2)$$

Уравнение (II.2) — это уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Оно справедливо для различных фазовых процессов при изменении состояния однокомпонентной системы по линиям двухфазного равновесия. Это дифференциальное уравнение кривых на диаграммах типа (II.1). В случае равновесия жидкости и пара  $\Delta H^{vap}$  является изменением энтальпии при испарении (молярной теплотой испарения, молярной скрытой теплотой парообразования), а  $\Delta v$  — изменением объема, разностью молярных объемов насыщенного пара и жидкости.

Если считать, что к пару применимы законы идеальных газов и если пренебречь молярным объемом жидкости в сравнении с объемом пара, то  $\Delta v = RT/p$ , и из (II.2) получаем:

$$d \ln p/dT = L/RT^2, \quad (II.3)$$

где  $L = \Delta H^{vap}$ .

Если же еще допустить, что в определенном интервале температур  $L$  не зависит от температуры, то, интегрируя (II.3), получим:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A, \quad (II.4)$$

где  $A$  постоянная, не зависящая от температуры.

Для многих веществ уравнение (II.4) удовлетворительно выполняется в небольшом интервале температур и его достаточно часто применяют для ориентировочного определения теплот испарения. Обычно теплоты испарения, вычисленные по уравнению (II.4), отличаются от значений, полученных в прямых калориметрических опытах, на 3—5 %.

Отметим здесь, что теплоты испарения индивидуальных жидкостей необходимы для оценки влияния изменения внешних условий (температуры и давления) на фазовые равновесия жидкость — пар, для составления теплового баланса процессов, решения ряда других технологических задач. В теории жидкостей и растворов энтальпии и энтропии парообразования дают информацию об энергетике межмолекулярных взаимодействий и структуре жидкой фазы. Наиболее полные данные о теплотах испарения жидкостей собраны в приложении к монографии [9] и в справочных изданиях, например [10]. Большая часть данных получена на основании изучения температурной зависимости давления пара по уравнениям, родственным уравнению (II.4).

Для самых приближенных оценок можно воспользоваться эмпирическим *правилом Трутона*, согласно которому энтропия испарения при нормальной температуре кипения (н. т. к.) составляет  $\approx 20$  кал/моль·град, следовательно:  $L/T_{н. т. к.} \approx \approx 20$  кал/моль·град.

Правило более или менее соблюдается для веществ, которые имеют неполярные молекулы, по форме близкие к сфере.

### II.3. ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ АНТУАНА

В литературе предложено большое число уравнений, определяющих зависимость давления насыщенного пара от температуры. Эти уравнения, как правило, являются видоизменениями уравнения Клаузиуса — Клапейрона, отличаются способом интегрирования, разными приемами учета неидеальности паровой фазы.

Все методы расчета и корреляции давления пара в зависимости от температуры обстоятельно изложены в монографии Рида, Праусница и Шервуд [9, стр. 170—201]\*. В ней есть и примеры расчетов, и обширная библиография, и эти обстоятельства определяют кратность изложения последующего материала.

Среди многих уравнений особенно широкое применение получило *уравнение Антуана*:

$$\ln p = A - \frac{B}{T + C}, \quad (\text{II.5})$$

переходящее при  $C = 0$ , по существу, в (II.4).

Уравнение Антуана предложено еще в прошлом веке, но оно остается одним из лучших для описания температурной зависимости давлений паров в интервале температур до нескольких

---

\* Это очень хорошая монография, в ней основательно изложены и другие вопросы, имеющие отношение к теме нашей книги. В дальнейшем как и здесь, мы будем избегать излишних повторений. Единственный недостаток книги [9] состоит в том, что при обширной библиографии в ней практически нет ссылок на работы, выполненные в нашей стране.

десятков градусов и при давлениях, не слишком близких к критическому. В этих условиях оно превосходит многие более поздние уравнения. Уравнение Антуана удобно простой математической формой, которая позволяет непосредственно (не итерационно) рассчитывать не только давление пара при заданной температуре, но и температуру кипения при заданном давлении. Эта простая корреляция оказалась удивительно удобной. В лаборатории авторов настоящей книги, при выполнении многочисленных и разнообразных расчетов фазовых равновесий по различным моделям (об этих результатах будет сказано в последних главах книги) уравнение Антуана оказывалось всегда полезным и вполне достаточным.

Константы уравнения Антуана с наибольшей полнотой собраны в специальном справочном издании [11], большое число их включено и в книгу [9]. Обширные данные о давлении паров индивидуальных веществ при различных температурах и о константах уравнения Антуана содержатся, например, в справочниках [12, 13].

В случае применения уравнения (II.5) в широком интервале температур (в несколько десятков градусов) или же при необходимости получения особо точной корреляции для одного и того же соединения пользуются несколькими наборами констант для соответствующих интервалов температуры.

#### II.4. ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Этот закон (принцип) основан на допущении, что те свойства жидкостей и газов, которые определяются неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями, для различных веществ одинаково связаны с критическими параметрами. Принцип важен для корреляции  $p - V - T$ -свойств, поскольку предполагает, что функция, связывающая *приведенные значения* давления, объема и температуры, является одинаковой для всех веществ.

Приведенные свойства выражаются в виде доли критического свойства:

$$p_{пр} \equiv p/p_{кр}; \quad v_{пр} \equiv v/v_{кр}; \quad T_{пр} \equiv T/T_{кр}. \quad (II.6)$$

С приведенными значениями температуры и давления хорошо коррелирует коэффициент сжимаемости  $z = pv/RT$ . Опыт показывает, что для многих относительно простых веществ значения молярного объема и коэффициента сжимаемости оказываются близкими при одинаковых значениях  $p_{пр}$  и  $T_{пр}$ . Для идеального газа  $z = 1$ . Коэффициентом  $z$  удобно характеризовать степень неидеальности газа.

С использованием принципа соответственных состояний выведены многие практически полезные корреляции для вычисления молярных объемов жидких веществ и корреляционные соотноше-

ния для учета неидеальности паровой фазы [9, с. 170—201]. Эти корреляции широко используют при расчетах равновесий жидкость — пар и к некоторым из них мы обратимся в последующих главах книги.

## II.5. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. ДРУГИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Уравнения состояния представляют собой алгебраические соотношения, которые дают явную аналитическую зависимость между температурой, давлением и молярным объемом. Любое уравнение состояния должно удовлетворять условиям устойчивости (I.20) и должно переходить в уравнение идеального газа  $pV = RT$  при  $p \rightarrow 0$ .

Широко известно уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (II.7)$$

где  $a$  и  $b$  — константы.

Это первое уравнение из серии многих, которые иногда называют уравнениями состояния вандерваальсового типа; существует несколько десятков таких уравнений. Они описывают состояния вещества во всем интервале существования флюидных фаз, в том числе и в критической точке. Если учесть, что в критической точке в соответствии с (I.20)

$$(dp/dv)_{T_{cr}} = 0 \quad \text{и} \quad (d^2p/dv^2)_{T_{cr}} = 0, \quad (II.8)$$

то константы  $a$  и  $b$  можно оценить через критические параметры вещества:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{cr}^2}{p_{cr}}; \quad b = \frac{RT_{cr}}{8p_{cr}}. \quad (II.9)$$

В настоящее время в связи с исследованиями равновесий жидкость — пар наибольшее признание получили уравнения:

$$\text{Редлиха — Квонга — } p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)} \quad (II.10)$$

$$\text{Пенга — Робинсона — } p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (II.11)$$

и их некоторые модификации.

Для уравнений (II.10) и (II.11) значения постоянных  $a$  и  $b$  могут быть оценены таким же путем, как и для уравнения (II.7). Эти постоянные передают индивидуальность вещества, их наборы, вообще говоря, свои для каждого из уравнений. На практике значения  $a$  и  $b$  определяют из экспериментальных данных и, как показывает опыт, их постоянство для вещества выполняется приближенно и лишь в ограниченном интервале температур.

Постоянная  $a$  в какой-то степени характеризует интенсивность сил притяжения между молекулами; величина  $b$  обусловлена отталкиванием молекул на малых расстояниях. Если молекулы считать твердыми шарами, то  $b$  — это учетверенный собственный объем молекул. Строгой связи между постоянными уравнений и характеристиками межмолекулярных взаимодействий не установлено и потому эти постоянные правильнее считать эмпирическими величинами.

Мы не останавливаемся более подробно на уравнениях Редлиха — Квонга, Пенга — Робинсона и на других, получивших достаточное признание, поскольку обзор уравнений и их применений содержится в монографии [9]. Там же обстоятельно обсуждается важный вопрос о применении уравнений состояния не к индивидуальным веществам, а к смесям различной сложности. Для этой цели разработан ряд эмпирических подходов, комбинационных правил. Их формулировки и способы применения даются в [9].

В настоящее время продолжается поиск новых уравнений. В частности, интересные уравнения, хорошо описывающие леннард-джонсовские системы, предложены в работах [14, 15].

## II.6. ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

В самом начале нашего века Камерлинг-Оннес для представления зависимости между величинами  $T$ ,  $p$ ,  $V$  предложил так называемое *вириальное уравнение*

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{RTB_2}{v^2} + \frac{RTB_3}{v^3} + \dots, \quad (\text{II.12})$$

которое удобнее записывать как разложение коэффициента сжимаемости  $z = pv/RT$  по степеням обратного объема:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \dots. \quad (\text{II.13})$$

Коэффициенты  $B_2(T)$ ,  $B_3(T)$  и т. д. называют вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами* (первый вириальный коэффициент — единица). Для идеального газа все вириальные коэффициенты, начиная со второго, равны нулю. Таким образом, коэффициенты  $B_2(T)$ ,  $B_3(T)$  описывают степень отклонения свойств реального газа от свойств идеального газа при заданной температуре. Зависимости вириальных коэффициентов от температуры различны; обычно их находят по опытным данным, как и сами значения коэффициентов. Если вириальные коэффициенты газа (пара) при интересующей нас температуре известны, не составляет труда по уравнению (II.13) вычислить давление газа при любом его объеме.

В исследованиях равновесий жидкость — пар применение вириального уравнения — основной путь учета неидеальности паровой фазы. При этом, во всяком случае в практических целях, оказывается достаточной сокращенная форма уравнения, содержащая только член со вторым вириальным коэффициентом:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{v}. \quad (\text{II.14})$$

Обычно вклад слагаемого с третьим вириальным коэффициентом на 2 порядка меньше, чем слагаемого с  $B_2(T)$ . Согласно экспериментальным данным, второй вириальный коэффициент возрастает с повышением температуры; при низких температурах он отрицателен, при высоких положителен. Существуют сводные таблицы вторых вириальных коэффициентов [9, Приложение; 16, 17, Приложение].

Область применения вириального разложения определяется сходимостью ряда. При высоких давлениях, в критической области, для жидкости оно расходится. Уравнение полезно при малых и умеренных давлениях. Однако следует отметить, что при сильно выраженной неидеальности пара, в системах с химическим взаимодействием компонентов в паре, сильной ассоциацией (например, системы, включающие уксусную или муравьиную кислоты), вириальное разложение может расходиться даже при малых давлениях. К подобным системам уравнения (II.13), (II.14) применять не следует.

Вириальное уравнение состояния широко используют на практике, ему посвящена обширная литература. Его особое положение объясняется не только практической полезностью, но и тем, что это уравнение теоретически обосновано, оно может быть выведено методами статистической физики. Есть ясная теоретическая интерпретация вириальных коэффициентов. Оказывается, что второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты характеризуют отклонения от свойств идеального газа, обусловленные наличием парных, тройных и т. д. соударений молекул в реальном газе. Методы статистической термодинамики открывают возможность теоретически рассчитать вириальные коэффициенты, если потенциал межмолекулярного взаимодействия известен.

## Г л а в а III

### ДВОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

#### III.1. ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

Двойная (бинарная) однофазная система имеет три степени свободы, ее состояние изображается точкой в трехмерном пространстве. В качестве параметров состояния обычно выбирают

температуру, давление и концентрацию (одного из компонентов, любого, поскольку  $x_1 + x_2 = 1$ ).

Нас интересуют, в первую очередь, двухфазные системы жидкость — пар. Состояние двойной двухфазной системы определяется двумя независимыми переменными. В координатах  $T$ ,  $p$ ,  $x$  мы имеем две поверхности — жидкости и пара, на которых располагаются фигуративные точки, изображающие составы равновесных фаз. При этом, в силу условий равновесия, температуры и давления сосуществующих жидкости и пара одинаковы. Пространство между поверхностями жидкости и пара отвечает гетерогенной области, линии, соединяющие составы равновесных фаз, называют *нодами* (*коннодами*).

Равновесие между жидкостью и паром обычно изучают при постоянном давлении (изобарные данные) или постоянной температуре (изотермические данные). Соответственно, строят и диаграммы равновесия в  $p - x$ - или  $T - x$ -плоскостях, эти диаграммы, хорошо известные, являются сечениями полной диаграммы состояния двойной двухфазной системы. В некоторых случаях при рассмотрении диаграмм равновесия в широком интервале условий, включающем область критических и сверхкритических состояний, более удобными оказываются диаграммы в  $p - T$ -координатах. Такие диаграммы, более

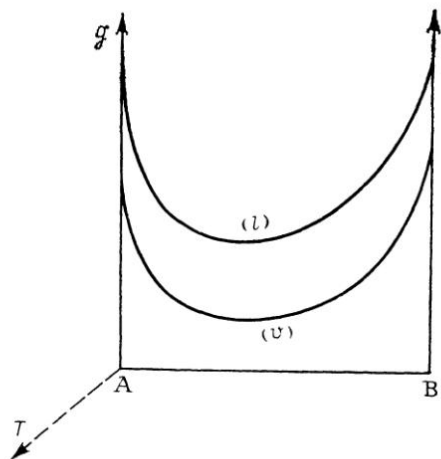


Рис. III.1. Кривые молярной энергии Гиббса для жидкости и пара

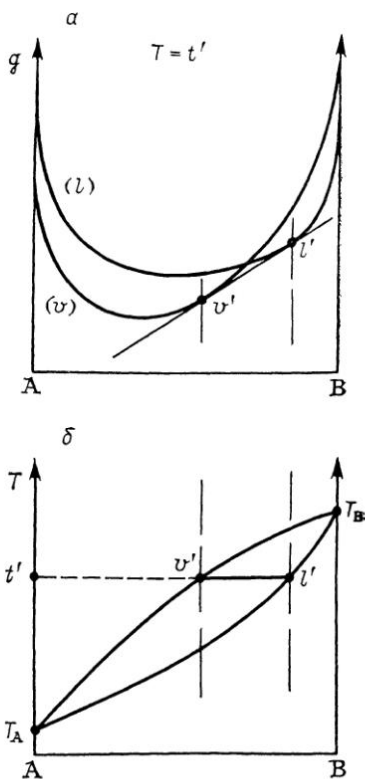


Рис. III.2. Связь между кривыми энергии Гиббса ( $\alpha$ ) и диаграммой равновесия жидкость — пар ( $\delta$ )  
Система без образования азеотропов

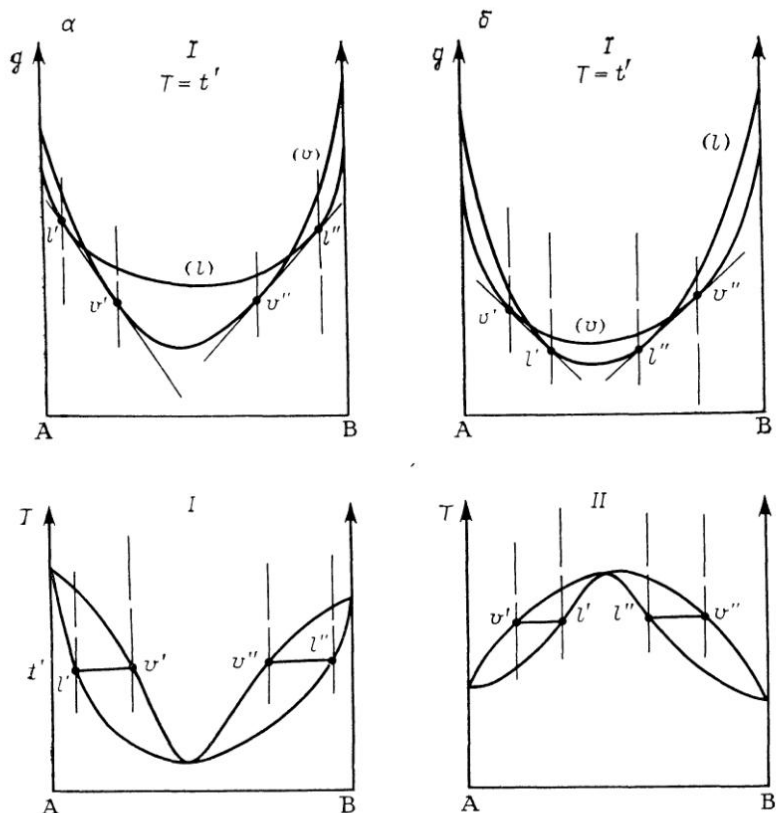


Рис. III.3. Связь между кривыми энергии Гиббса ( $\alpha$ ) и диаграммой равновесия жидкость—пар ( $\beta$ )  
 Системы: I — с минимальным азеотропом; II — с максимальным азеотропом

сложные (и менее привычные) мы подробно рассмотрим в конце главы.

Проследим связь между формой поверхности энергии Гиббса, которая определяется принципом равновесия и критериями устойчивости, и видом диаграмм равновесия жидкость — пар. При постоянных  $T$  и  $p$  зависимость  $g(x)$  для фазы переменного состава, образованной компонентами, смешивающимися между собой во всех отношениях, выражается непрерывной кривой, обращенной выпуклостью к оси  $x$ . На рис. III.1 изображены кривые  $g(x)$  для жидкой и паровой фаз при температуре, которая выше температур кипения обоих компонентов и их растворов при данном давлении. При таких условиях при всех составах устойчива паровая фаза, кривая ( $v$ ) расположена ниже кривой ( $l$ ). Если построить еще ось температуры  $T$ , то легко представить поверхности энергии Гиббса  $g$  как функцию  $x$  и  $T$  при постоянном давлении. Поверхности будут иметь вид желоба.



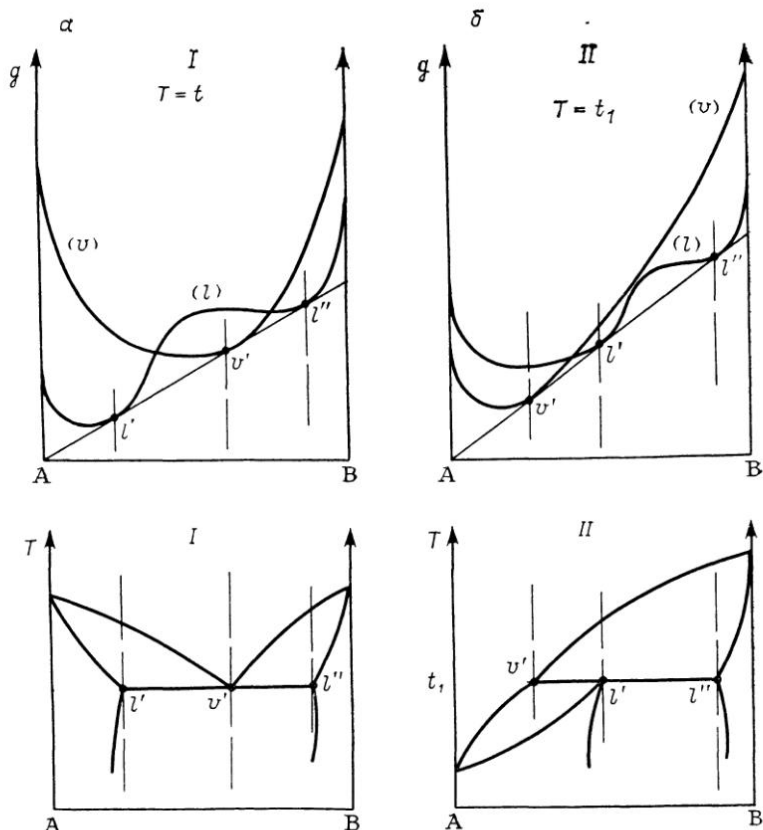


Рис. III.4. Связь между кривыми энергии Гиббса (а) и диаграммой равновесия жидкость—пар (б)  
 При конденсации равновесный пар расслаивается (I); пар конденсируется в виде однородной жидкости (II)

В условиях сосуществования фаз поверхности жидкости и пара пересекаются. На рис. III.2, а построено сечение поверхности  $g(x, T)$  при температуре, промежуточной между температурами кипения компонентов. Кривые пересекаются и общая касательная к ним определяет составы равновесных жидкости и пара при данных условиях. Для наглядности эти составы спроектированы на  $x - T$ -диаграмму (рис. III.2, б), где точки, отвечающие этим составам, лежат на кривых жидкости и пара, образующих известную диаграмму — «рыбку». Очевидно, что при несколько другой температуре положение касательной в какой-то степени изменится, что и определит две другие точки составов сосуществующих жидкости и пара.

На рис. III.3 изображены аналогичные диаграммы для систем, в которых образуются азеотропные смеси. Они не требуют, ве-

роятно, дополнительных пояснений. Отметим только, что через  $l'$ ,  $v'$  и  $l''$ ,  $v''$  обозначены равновесные фазы.

На рис. III.2 и III.3 представлены три типа диаграмм равновесия жидкость — пар в двойных системах: без образования азеотропной смеси и с минимальным и максимальным азеотропами. Диаграммы этих типов имеют иной вид в случаях, когда условия таковы, что температура и давление превышают критические значения для одного из компонентов или же для раствора какого-либо состава.

Несколько более сложны диаграммы для двойных систем, в которых образуются две жидкие фазы. В этом случае мы имеем равновесие трех фаз — двух жидких и пара — в двойной системе. Такая трехфазная система обладает только одной степенью свободы. Следовательно, задание одного из параметров — температуры, давления или состава одной из равновесных фаз однозначно определяет состояние системы. К диаграммам систем с расслаиванием мы еще возвратимся в разд. III.9, здесь же остановимся только на связи диаграмм с формой поверхности энергии Гиббса.

Напомним (см. разд. I.4), что при расслаивании жидкости кривизна поверхности энергии Гиббса меняется. Поверхность же энергии Гиббса для пара имеет тот же вид, что и в системах с жидкой фазой без расслаивания. Но следует выделить два случая: в одном из них пар, равновесный с двумя жидкими слоями, при конденсации расслаивается на две фазы; в другом конденсат пара представляет собою гомогенный раствор. Диаграммы построены на рис. III.4. Очевидно, что в подобных системах должна быть общая касательная к линиям  $g(x)$  для жидкой фазы и  $g(y)$  для пара, причем на кривой  $g(x)$  имеются две точки касания, отвечающие составам равновесных жидких слоев.

### III.2. ОБОБЩЕННОЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Наша цель — вывод дифференциального уравнения, являющегося одной из наиболее развернутых форм выражения условий равновесия между фазами и позволяющего установить взаимосвязь между изменениями температуры, давления и состава сосуществующих жидкости и пара. Правда, этим мы несколько нарушаем построение главы, поскольку обобщенное уравнение применимо к системам с любым числом компонентов, из него, как частный случай, получается дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для двойных систем, которое мы подробно обсудим и будем применять в этой главе.

Уравнение для двойных систем было получено и широко использовано Ван-дер-Ваальсом [18], вывод обобщенного уравнения принадлежит Сторонкину [3].

Предварительно проведем некоторые полезные преобразования. В гл. I мы пользовались, как правило, для выражения состава

числами моль  $m_i$ . Так и были записаны фундаментальные уравнения (I.9) и (I.26):

$$dG = -S dT + V dp + \sum \mu_i dm_i; \quad S dT - V dp + \sum_{i=1}^n m_i d\mu_i = 0.$$

Так же числа моль использовались при записи условий устойчивости в виде  $\partial\mu_i/\partial m_{iT, p, m_{j \neq i}} \geq 0$  и т. д.

Однако во многих случаях оказывается много удобнее выражать состав в мол. долях  $x_i$ ; при этом:

$$x_i = m_i / \sum_{i=1}^n m_i \quad (\text{III.1}); \quad \sum_{i=1}^n x_i = 1; \quad \text{(III.2)}$$

$$dx_n = - \sum_{i=1}^{n-1} dx_i \quad (\text{III.3}); \quad 0 \leq x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_{n-1} \leq 1. \quad (\text{III.4})$$

Состав фазы однозначно определен, если заданы значения величин  $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ . Геометрически составу фазы соответствует точка концентрационного пространства  $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$  в области, определяемой условием (III.4). При  $n = 2$  — это отрезок, при  $n = 3$  — треугольник, при  $n = 4$  — тетраэдр и т. п. Геометрический образ имеет  $n - 1$  измерение.

При использовании мол. долей приведенные ранее уравнения несколько изменят свой вид. В частности, если уравнение (I.9) записать для изменения состояния 1 моль фазы, то получим:

$$dg = -s dT + v dp + \sum_{i=1}^n \mu_i dx_i, \quad (\text{III.5})$$

где  $g, s, v$  — молярные значения энергии Гиббса, энтропии и объема.

Аналогично, из уравнения (I.26):

$$s dT - v dp + \sum_{i=1}^n x_i d\mu_i = 0. \quad (\text{III.6})$$

Перейдем теперь непосредственно к выводу обобщенного уравнения, следуя Сторонкину [3, стр. 145]. Поскольку  $g = g(T, p, x_1, \dots, x_{n-1})$ , то для полного дифференциала  $g$  справедливо:

$$dg = -s dT + v dp + \sum_{i=1}^{n-1} (\partial g / \partial x_i)_{T, p, x_{j \neq i}, n} dx_i. \quad (\text{III.7})$$

С другой стороны, учитывая (III.3), уравнение (I.9) можно записать в такой форме:

$$dg = -s dT + v dp + \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) dx_i. \quad (\text{III.8})$$

Сравнение уравнений (III.7) и (III.8) дает:

$$(\partial g / \partial x_i)_{T, p, x_{j \neq i}, n} = \mu_i - \mu_n. \quad (\text{III.9})$$

На основании (III.9) и условий равновесия (I.13) и (I.15) можно записать:

$$(\partial g/\partial x_i)_{T, p, x_{j \neq i}, n}^{(1)} = (\partial g/\partial x_i)_{T, p, x_{j \neq i}, n}^{(2)}; \quad (\text{III.10})$$

$$d(\partial g/\partial x_i)_{T, p, x_{j \neq i}, n}^{(1)} = d(\partial g/\partial x_i)_{T, p, x_{j \neq i}, n}^{(2)}. \quad (\text{III.11})$$

Уравнение (III.10) — одна из форм записи условий равновесия между двумя фазами, а (III.11) — условие протекания равновесного процесса.

Возвратимся к уравнению (III.6), выразим в нем мол. долю последнего компонента  $x_n$  через концентрации остальных согласно (III.2), и используем соотношение (III.9). Тогда уравнение (III.6) примет вид:

$$v dp = s dT + \sum_{i=1}^{n-1} x_i d(\partial g/\partial x_i) + d\mu_n. \quad (\text{III.12})$$

Уравнение (III.12) можно записать:  
для жидкой фазы —

$$v^{(l)} dp = s^{(l)} dT + \sum_{i=1}^{n-1} x_i d(\partial g/\partial x_i)^{(l)} + d\mu_n; \quad (\text{III.13})$$

для пара —

$$v^{(v)} dp = s^{(v)} dT + \sum_{i=1}^{n-1} y_i d(\partial g/\partial y_i)^{(v)} + d\mu_n. \quad (\text{III.14})$$

Если же теперь из уравнения (III.14) вычтем (III.13), то получим:

$$[v^{(v)} - v^{(l)}] dp = [s^{(v)} - s^{(l)}] dT + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) d(\partial g/\partial x_i). \quad (\text{III.15})$$

В (III.15) у производной  $d(\partial g/\partial x_i)$  не поставлен индекс, производная может быть отнесена и к раствору, и к пару, ее значение в равновесных фазах одинаково, но зависимости производной от состава, температуры и давления для жидкости и пара различны. Поэтому, раскрывая  $d(\partial g/\partial x_i)$  в переменных раствора и пара, получим два различных уравнения. В частности, в переменных состава раствора имеем:

$$d\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = -\frac{\partial s^{(l)}}{\partial x_i} dT + \frac{\partial v^{(l)}}{\partial x_i} dp + \sum_k \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k}\right)^{(l)} dx_k. \quad (\text{III.16})$$

Если подставить (III.16) в (III.15), то после перегруппировки членов уравнений получим:

$$v^{(v)} dp = s^{(v)} dT + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) (\partial^2 g/\partial x_i \partial x_k)^{(l)} dx_k, \quad (\text{III.17})$$

где

$$v^{(l v)} = v^{(v)} - v^{(l)} - \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) [\partial v^{(l)} / \partial x_i]; \quad (\text{III.18})$$

$$s^{(l v)} = s^{(v)} - s^{(l)} - \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - x_i) [\partial s^{(l)} / \partial x_i]. \quad (\text{III.19})$$

Уравнение (III.17) и является обобщенным дифференциальным уравнением Ван-дер-Ваальса; оно применимо к двухфазным системам с любым числом компонентов, для систем любой природы. В случае однокомпонентных систем все концентрационные слагаемые в (III.17) исчезают, и оно переходит в хорошо знакомое уравнение Клаузиуса — Клапейрона:

$$[v^{(v)} - v^{(l)}] dp = [s^{(v)} - s^{(l)}] dT. \quad (\text{III.20})$$

Для двухкомпонентных систем уравнение (III.17) приобретает вид:

$$\begin{aligned} & [v^{(v)} - v^{(l)} - (y_1 - x_1) (\partial v / \partial x_1)^{(l)}] dp = \\ & = [s^{(v)} - s^{(l)} - (y_1 - x_1) (\partial s / \partial x_1)^{(l)}] dT + [(y_1 - x_1) (\partial^2 g / \partial x_1^2)^{(l)}] dx_1. \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

Напомним, что (III.21), как и (III.17), записано в переменных состава раствора. Аналогичное уравнение можно записать в переменных другой фазы, т. е. пара:

$$\begin{aligned} & [v^{(l)} - v^{(v)} - (x_1 - y_1) (\partial v / \partial y_1)^{(v)}] dp = \\ & = [s^{(l)} - s^{(v)} - (x_1 - y_1) (\partial s^{(v)} / \partial x_1)] dT + (x_1 - y_1) (\partial^2 g / \partial y_1^2)^{(v)} dy_1. \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

Приведем принятую краткую запись этих уравнений:

$$v^{(l v)} dp = s^{(l v)} dT + (\partial^2 g / \partial x_1^2)^{(l)} (y_1 - x_1) dx_1; \quad (\text{III.23})$$

$$v^{(v l)} dp = s^{(v l)} dT + (\partial^2 g / \partial y_1^2)^{(v)} (x_1 - y_1) dy_1. \quad (\text{III.24})$$

Уравнения (III.23) и (III.24) — это дифференциальные уравнения поверхностей испарения и конденсации в бинарных двухфазных системах.

Можно показать, подробно это сделано в [3, стр. 155], что множители при дифференциалах давления и температуры имеют простой физический смысл. Эти величины являются изменениями объема и энтропии двухфазной системы при изотермо-изобарном образовании 1 моль одной фазы из бесконечно большого количества другой.

Величины  $Q^{(l v)} = T s^{(l v)}$  и  $Q^{(v l)} = T s^{(v l)}$  — это дифференциальные молярные теплоты испарения раствора заданного состава и конденсации пара,  $v^{(l v)}$  и  $v^{(v l)}$  — аналогичные объемные эффекты.

Отметим, что  $s^{(l v)} \neq -s^{(v l)}$  и  $v^{(v l)} \neq -v^{(l v)}$ , поскольку частные производные  $(\partial s / \partial x)_{T, p}$  и  $(\partial v / \partial x)_{T, p}$  имеют разные значения для каждой из фаз.

Равенства  $s^{(lv)} = s^{(vl)}$ ,  $Q^{(lv)} = Q^{(vl)}$  и  $v^{(lv)} = v^{(vl)}$  справедливы только для однокомпонентных систем и для систем с любым числом компонентов при условии одинакового состава равновесных фаз, в частности, в случае испарения или конденсации азеотропных составов.

Уравнения Ван-дер-Ваальса вместе с условиями  $d(\partial g/\partial x)^{(l)} = -d(\partial g/\partial x)^{(v)}$  полностью описывают условия равновесия между жидкостью и паром. Они удобны тем, что под знаком дифференциала стоят величины, непосредственно измеряемые в опыте —  $T$ ,  $p$ ,  $x_i$ ,  $y_i$ . Главное же значение уравнения Ван-дер-Ваальса состоит в том, что оно позволяет исследовать самые общие закономерности в теории фазовых равновесий.

### III.3. ЗАКОНЫ КОНОВАЛОВА

Законы Коновалова устанавливают связи между изменениями состава, давления и температуры в двойных двухфазных системах, они лежат в основе теории перегонки и ректификации бинарных смесей. Законы были обоснованы Коноваловым [19] путем оригинального, строго термодинамического рассмотрения.

Законы Коновалова непосредственно следуют из дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса.

*Первый закон* Коновалова формулируется так:

давление пара раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе;  
температура кипения раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше (больше), чем в растворе.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса, записанного для жидкой и паровой фаз (III.23) и (III.24), получим соответствующие производные:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)^{(l)} \frac{y_1 - x_1}{v^{(lv)}}; \quad (\text{III.25})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial y_1}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial y_1^2}\right)^{(v)} \frac{x_1 - y_1}{v^{(vl)}}; \quad (\text{III.26})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)^{(l)} T \frac{y_1 - x_1}{Q^{(lv)}}; \quad (\text{III.27})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_p = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial y_1^2}\right)^{(v)} T \frac{x_1 - y_1}{Q^{(vl)}}. \quad (\text{III.28})$$

В этих уравнениях вторые производные энергии Гиббса по составу положительны в силу условий устойчивости, знаки объем-

ных и тепловых эффектов конденсации и испарения в обычных условиях вполне определенны, а именно:

$$v^{(lv)} > 0; v^{(vl)} < 0; Q^{(lv)} > 0; Q^{(vl)} < 0. \quad (\text{III.29})$$

Следовательно, знаки производных в (III.25)—(III.28) определяются знаками разности концентраций компонента в жидкости и паре:

$$\begin{aligned} \text{если } y_1 > x_1 - \\ (dp/dx_1)_T > 0 \text{ и } (dp/dy_1)_T > 0; \end{aligned} \quad (\text{III.30a})$$

$$\begin{aligned} \text{если } y_1 < x_1 - \\ (dp/dx_1)_T < 0 \text{ и } (dp/dy_1)_T < 0; \end{aligned} \quad (\text{III.30б})$$

$$\begin{aligned} \text{если } y_1 < x_2 - \\ (dT/dx_1)_p > 0 \text{ и } (dT/dy_1)_p > 0; \end{aligned} \quad (\text{III.31a})$$

$$\begin{aligned} \text{если } y_1 > x_1 - \\ (dT/dx_1)_p < 0 \text{ и } (dT/dy_1)_p < 0. \end{aligned} \quad (\text{III.31б})$$

Соотношения (III.30) представляют собою формулировку первого закона Коновалова для изотермических условий, (III.31) — для изобарных. Эти соотношения могут быть нарушены в том случае, если не выполнены условия (III.29), что для систем жидкость — пар возможно вблизи критических состояний.

*Второй закон Коновалова формулируется так:*

если давление и температура сосуществования двух бинарных фаз имеют экстремум (максимум или минимум), то составы фаз одинаковы.

Это утверждение справедливо для фаз любой природы. В случае систем жидкость — пар второй закон Коновалова определяет основное свойство азеотропов. Он сразу же следует из уравнения (III.25)—(III.28), так как очевидно, что только при условии равенства составов жидкости и пара производные левой части уравнений могут иметь нулевые значения\*.

Положение о *симбатности изменений* составов раствора и пара в изотермических или изобарных условиях называют *третьим законом Коновалова* (иногда это положение определяют как следствие первого закона). Действительно, из сопоставления уравнений (III.25) с (III.26) и (III.27) с (III.28) сразу же получаем:

$$\left( \frac{dy_1}{dx_1} \right)_T = - \frac{(\partial^2 g / \partial x_1^2)^{(l)}}{(\partial^2 g / \partial y_1^2)^{(v)}} \frac{v^{(vl)}}{v^{(lv)}} > 0; \quad (\text{III.32})$$

$$\left( \frac{dy_1}{dx_1} \right)_p = - \frac{(\partial^2 g / \partial x_1^2)^{(l)}}{(\partial^2 g / \partial y_1^2)^{(v)}} \frac{Q^{(vl)}}{Q^{(lv)}} > 0. \quad (\text{III.33})$$

\* Положение, что при экстремумах  $T$  или  $p$  составы равновесных фаз в двухфазных системах должны быть одинаковы, установлено еще Гиббсом, и это положение в общем виде называют *законом Гиббса—Коновалова*. В применении к системам жидкость—пар оно было подробно рассмотрено и иллюстрировано на опыте Коноваловым.

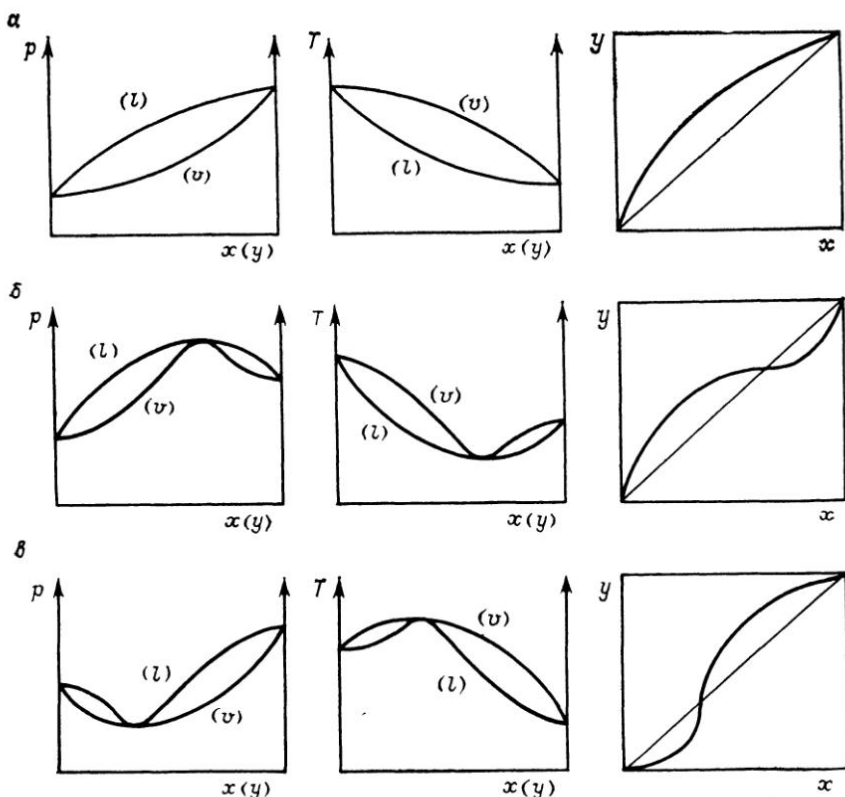


Рис. III.5. Типы (а—в) диаграмм равновесия жидкость—пар в двойных системах

В этих соотношениях значения вторых производных энергии Гиббса по составу положительны в силу условий устойчивости, знаки же  $v^{(l)}$  и  $v^{(v)}$ , как и знаки  $Q^{(l v)}$  и  $Q^{(v l)}$  различны по физическому смыслу величин. Это и определяет знак неравенств.

Симбатность изменений состава раствора и пара может быть нарушена в области, близкой к критическому состоянию системы.

Соотношения (III.32) и (III.33) определяют вид диаграмм  $y(x)$ .

На рис. III.5 схематически изображены три основных типа диаграмм равновесия жидкость — пар в бинарных системах, в которых расслаивание жидкости отсутствует. Диаграммы построены в координатах  $p - x(y)$ ,  $T - x(y)$  и  $y - x$ ; они наглядно иллюстрируют выполнение всех законов Коновалова. Для диаграмм типа а следует оговорить, что через  $x$  и  $y$  выражена концентрация более летучего компонента.



### III.4. ЗАКОНЫ ВРЕВСКОГО

Если законы Коновалова характеризуют изменение состояния равновесия двухкомпонентных двухфазных систем при изобарных или изотермических условиях, то законы (правила) Вревского определяют закономерности влияния на фазовые равновесия бинарных систем изменений температуры и давления при наложении определенных условий на изменения составов равновесных фаз. Как и законы Коновалова, законы Вревского [20] лежат в основе термодинамической теории равновесия жидкость — пар и составляют классическое наследие Ленинградской физико-химической школы.

Мы приведем здесь формулировки законов Вревского без их подробных термодинамических выводов. Выводы наиболее строго изложены в [3, стр. 169], довольно полно воспроизведены в монографии [17, стр. 114], опубликованы в журнальных статьях. Они основываются на раскрытии условий равновесия между жидкостью и паром, записанных в виде:

$$d(\partial g/\partial x_1)^{(l)} = d(\partial g/\partial y_1)^{(v)} \quad \text{или} \quad d\mu_1^{(l)} = d\mu_1^{(v)}.$$

*Первый закон* Вревского формулируется так:

при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше —

$$(dy_1/dT)_{x_1} \geq 0, \quad \text{если} \quad L_1 \geq L_2. \quad (\text{III.34})$$

Покажем кратко, как первый закон следует из условий равновесия. Запишем:

$$d[\mu_i^{(l)}/T] = d[\mu_i^{(v)}/T].$$

Если состав раствора закреплён, а влиянием давления на  $\mu_i^{(l)}$  можно пренебречь, то:

$$d\left[\frac{\mu_i^{(l)}}{T}\right] = \left\{\frac{d[\mu_i^{(l)}/T]}\right\}_{p, x_j} dT = -\frac{H_i^{(l)}}{T^2}.$$

Дифференциал в правой части раскроем, предполагая, что пар ведет себя как идеальный газ, т. е.

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

где  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента.

Тогда:

$$d\left[\frac{\mu_i^{(v)}}{T}\right] = \left\{\frac{d(\mu_i^{(0)}/T)}\right\}_{x_i} dT + R \left(\frac{d \ln p_i}{dT}\right)_{x_j} = -\frac{H_i^{(v)}}{T^2} + R \left(\frac{d \ln p_i}{dT}\right)_{x_i}.$$

Здесь  $H_i^{(l)}$  и  $H_i^{(v)}$  — парциальные молярные энтальпии компонента в жидкой и паровой фазе.

Производная  $(d \ln p_i/dT)_{x_j}$  характеризует изменение парциального давления  $i$ -го компонента над раствором заданного состава при изменении температуры.

Из приведенных соотношений следует:

$$(d \ln p_i/dT)_{p, x_j} = L_i/RT^2. \quad (\text{III.35})$$

Это уравнение аналогично уравнению (II.3), одной из форм записи уравнения Клаузиуса — Клайперона, оно содержит те же допущения.

Если (III.35) записать для первого и второго компонента бинарной смеси и вычесть из одного уравнения другое, то сразу же получим (III.34). Так можно провести сокращенный вывод первого закона Вревского. Заметим, что первый закон Вревского, как это было показано Сторонкиным, может быть нарушен в области состояний, близких к критическому. Рассмотрим еще некоторые полезные соотношения, по своему содержанию близкие к первому закону Вревского.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса, возьмем его в форме (III.23), при условии постоянства состава раствора следует:

$$(dp/dT)_x = Q^{(l v)}/T v^{(l v)}; \quad (\text{III.36})$$

или приближенно:

$$(d \ln p/dT)_x = Q^{(l v)}/RT^2. \quad (\text{III.37})$$

Сочетанием уравнений (III.35) и (III.37) получаем:

$$(d \ln y_1/dT)_x = [L_1 - Q^{(l v)}]/RT^2.$$

Следовательно, при повышении температуры раствора постоянного состава в равновесном паре увеличивается мол. доля того компонента, для которого парциальная молярная теплота испарения больше, чем дифференциальная молярная теплота испарения раствора. Очевидно, что этот вывод можно распространить на системы с любым числом компонентов.

Соотношение (III.36) полезно еще тем, что оно позволяет переходить от уравнений, выражающих зависимость изменения состава от температуры, к уравнениям зависимости состава от давления.

В практике ректификации широко используют величину *относительной летучести*  $\alpha$ , которую определяют так:

$$\alpha_{12} \equiv \frac{y_1}{y_2} / \frac{x_1}{x_2}, \quad (\text{III.38})$$

где индекс 1 относят к более летучему компоненту.

Можно сделать некоторые общие выводы о влиянии изменений температуры (давления) на величину  $\alpha$ . Из (III.35) для бинарной системы следует

$$\left[ \frac{d \ln (y_1/y_2)}{dT} \right]_{x_1} = \frac{L_1 - L_2}{RT^2} \quad \text{или} \quad \left[ \frac{d \ln \alpha_{12}}{dT} \right]_{x_1} = \frac{L_1 - L_2}{RT^2}. \quad (\text{III.39})$$

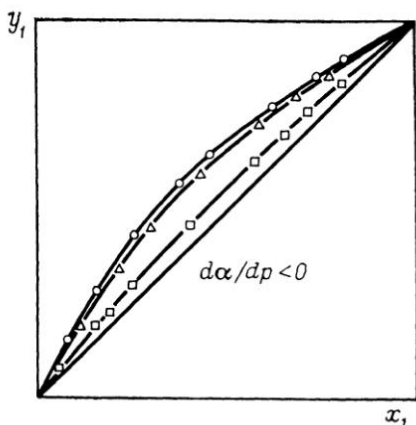


Рис. III.6. Равновесие жидкость—пар в системе ацетон (1)—метилэтилкетон (2). Экспериментальные данные при  $1,013 \cdot 10^5$  (1 атм,  $\circ$ ),  $3,445 \cdot 10^5$  (3,4 атм,  $\triangle$ ) и  $34,45 \cdot 10^5$  (34 атм,  $\square$ ) Па

В бинарных неazeотропных системах при постоянной температуре пар будет содержать больше (относительно раствора) того компонента, который обладает большим давлением пара в чистом состоянии при той же температуре. При постоянном давлении пар будет содержать больше (относительно раствора) того компонента, который обладает меньшей температурой кипения при данном давлении.

Обычно компонент, имеющий в сравнении с другим меньшую температуру кипения (большее давление пара) в чистом состоянии, обладает и меньшей теплотой испарения. Если это так, то, пользуясь уравнением (III.39), нетрудно прийти к заключению, что

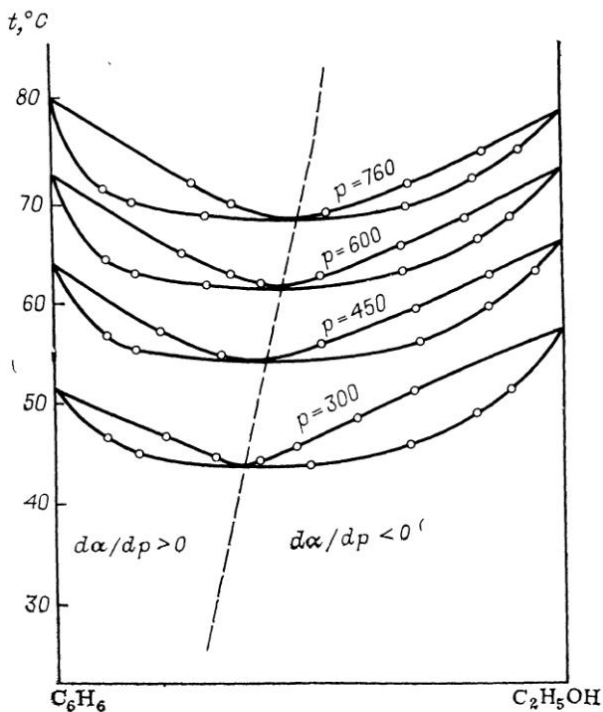


Рис. III.7. Равновесие жидкость—пар в системе бензол—этанол при различных давлениях

при повышении температуры (давления) относительная летучесть будет уменьшаться ( $L_1 - L_2 < 0$ ). В редких случаях такое взаимоотношение между температурами кипения и теплотами испарения может нарушаться, но оно всегда существует в пределах одного класса соединений, соединений одного гомологического ряда. А это значит, что, например, при ректификационном разделении смесей углеводородов или спиртов условия разделения с точки зрения фазовых равновесий всегда лучше при пониженном давлении.

Для азеотропных систем положение иное: в них при изменении температуры (давления)  $\alpha_{1,2}$  изменяется различно по разные стороны от азеотропа, одна часть «рыбки» должна становиться шире, другая — уже. Очевидно, что в части диаграммы, где в паре содержится больше, чем в растворе, компонента с меньшей теплотой испарения при понижении температуры (давления)  $\alpha$  увеличивается. Приведенные положения иллюстрируются диаграммами на рис. III.6 и III.7, которые построены для систем, изученных экспериментально при различных условиях.

*Второй закон* Вревского определяет смещение состава двойных азеотропов при изменении внешних условий; закон формулируется так:

если давление (температура) системы раствор—пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше;

если давление (температура) системы раствор—пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше —

для азеотропа с максимумом  $p$  (минимумом  $T$ ) —

$$(dx_1/dT)_{аз} \geq 0, \text{ если } L_1 \geq L_2 \quad (\text{III.40a})$$

для азеотропа с минимумом  $p$  (максимумом  $T$ ) —

$$(dx_1/dT)_{аз} \geq 0, \text{ если } L_1 \leq L_2 \quad (\text{III.40б})$$

Закон был установлен Вревским строго термодинамически, но сформулирован в качественной форме. Позднее рядом авторов были предложены уравнения, в основном полуэмпирические, предназначенные для количественного расчета влияния температуры на состав бинарного азеотропа.

В работе [21] авторы получили уравнение, которое, как нам представляется, оказалось наиболее удачным количественным выражением второго закона Вревского. Уравнение имеет вид:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} = \frac{x_1 x_2}{1 - (\partial y_1 / \partial x_1)_{T, p}^{аз}} \frac{L_1 - L_2}{RT^2} \quad (\text{III.41})$$

Здесь индекс «аз» снизу означает, что производная берется при сохранении условий азеотропии, индекс «аз» у частной производной сверху означает, что производная относится к азеотропному составу, но без сохранения условий азеотропии.

В (III.41) значение производной в знаменателе правой части уравнения определяется наклоном касательной к кривой  $y(x)$  в точке азеотропа. Значение этой производной меньше единицы в случае азеотропа с минимумом температуры кипения и больше единицы для азеотропа с максимумом температуры кипения. Следовательно, знак разности в знаменателе определяется типом азеотропа:

$$\text{при минимуме } T \text{ (максимуме } p) — [1 - (\partial y_1 / \partial x_1)_{T, p}^{\text{аз}}] > 0; \quad (\text{III.42a})$$

$$\text{при максимуме } T \text{ (минимуме } p) — [1 - (\partial y_1 / \partial x_1)_{T, p}^{\text{аз}}] < 0; \quad (\text{III.42б})$$

Значение производной можно рассчитать по изобарным или изотермическим данным о равновесии жидкость—пар, поскольку для азеотропной точки справедливо:

$$(\partial y_1 / \partial x_1)_{p, T}^{\text{аз}} = (dy_1 / dx_1)_{p, \text{аз}} = (dy_1 / dx_1)_{T, \text{аз}}. \quad (\text{III.43})$$

Значение производной зависит от степени различия составов раствора и пара в конкретной системе, от ширины рыбки.

Учитывая (III.42), приходим к выводу, что знак производной  $(dx_1 / dT)_{\text{аз}}$  в уравнении (III.41) для азеотропа данного типа определяется только знаком разности парциальных молярных теплот испарения компонентов. В уравнение (III.41) входят сомножители, имеющие ясный физический смысл, и они могут быть оценены по экспериментальным данным.

Уравнение позволяет выявить факторы, определяющие значение  $(dx_1 / dT)_{\text{аз}}$  — интенсивность смещения состава азеотропа; оно будет тем больше, чем:

больше различие парциальных молярных теплот испарения компонентов;

меньше разница в составах раствора и пара в данной системе (имеется в виду общий характер равновесия);

ближе состав азеотропной смеси к эквимолярному (произведение  $x_1 x_2$  имеет наибольшее значение 0,25 при  $x_1 = x_2 = 0,5$  и уменьшается при удалении состава азеотропа от эквимолярного).

В разд. III.9 мы возвратимся к уравнению (III.41) в связи с применением его для численных расчетов и там же на примерах изученных систем дадим иллюстрацию роли указанных выше факторов.

Из первого и второго законов Вревского может быть получено следствие (иногда его называют *третьим законом Вревского*) такого содержания:

при изменении температуры (давления) раствора, кривая упругости пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в одном и том же на-

правлении; при изменении температуры (давления) раствора, кривая упругости пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях.

В заключение отметим, что законы Вревского могут быть нарушены в областях, близких к критическому состоянию. Следует также указать, что приведенные выше формулы получены в предположении, что к паровой фазе можно применить закон идеальных газов.

### III.5. ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

#### Идеальная паровая фаза

Термодинамическое изучение равновесия между жидкостью и паром значительно облегчается, если к паровой фазе возможно применить законы идеальных газов. Физически идеальный газ можно определить как совокупность частиц, взаимодействия между которыми пренебрежимо мало. Точнее, энергия взаимодействия между частицами пренебрежимо мала в сравнении с полной энергией системы \*. Модель идеального газа с хорошей степенью точности описывает свойства реальных разреженных газов, в которых средние расстояния между частицами много больше диаметра молекулы.

Уравнение состояния идеального газа:

$$pV = nRT. \quad (\text{III.44})$$

Для одного моля:

$$pV = RT.$$

Эти уравнения справедливы как для индивидуального газа, так и для идеальной газовой смеси.

Химический потенциал идеального газа определяется так:

$$\mu(T, p) = \mu^\oplus(T) + RT \ln p, \quad (\text{III.45})$$

где  $\mu^\oplus(T)$  — химический потенциал газа при единичном давлении.

Для смеси идеальных газов:

аддитивность парциальных давлений выражается *законом Дальтона* —

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (\text{III.46})$$

аддитивность объемов выражается *законом Амага* —

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n. \quad (\text{III.47})$$

При этом парциальным давлением компонента  $p_i$  называется то давление, которое производил бы данный компонент, находясь в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, как и в смеси.

\* В качестве модели идеального газа нельзя принять совокупность точечных частиц, между которыми полностью отсутствуют силы отталкивания. Такие системы не могут быть объектом рассмотрения статистической термодинамики.

Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов выражается так:

$$\mu_i = \mu_i^\oplus(T) + RT \ln p_i. \quad (\text{III.48})$$

Если учесть, что  $p_i = py_i$ , то можно записать

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln y_i, \quad (\text{III.49})$$

где  $\mu_i^0(T, p) = \mu_i^\oplus(T) + RT \ln p$  — химический потенциал чистого газа при температуре  $T$  и давлении  $p$ .

### Идеальная жидкая фаза

Формально идеальный раствор определяют как раствор, обладающий следующим набором термодинамических свойств: при изотермо-изобарическом образовании 1 моль раствора

$$\Delta\mu_i^m = RT \ln x_i \quad (\text{III.50}); \quad \Delta V^m = 0 \quad (\text{III.51}); \quad \Delta H^m = 0; \quad (\text{III.52});$$

$$\Delta S^m = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (\text{III.53}); \quad \Delta G^m = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (\text{III.54})$$

В этих выражениях все величины с верхним индексом  $m$  обозначают функции смешения.

Молярные функции смешения определяются так:

$$A^m = A(T, p, x_1, \dots, x_{n-1}) - \sum_{i=1}^n x_i A_i^0(T, p), \quad (\text{III.55})$$

где  $A_i^0$  — молярное значение функции  $A$  для чистого  $i$ -го компонента.

Как видно, образование идеального раствора происходит без изменения объема, тепловой эффект процесса равен нулю.

Одно из распространенных определений идеального раствора — выполнение закона Рауля во всем интервале концентраций; суть закона:

парциальное давление компонента пропорционально его мол. доле в растворе —

$$p_i = p_i^0 x_i. \quad (\text{III.56})$$

Химический потенциал компонента идеального раствора выражается соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i, \quad (\text{III.57})$$

где  $\mu_i^0(T, p)$  — химический потенциал чистого  $i$ -го компонента при заданных значениях  $T$  и  $p$ .

Определение идеального раствора посредством уравнения (III.57) или же (III.50) и (III.57) следует признать наиболее общим, поскольку из них могут быть получены все остальные; (III.57) аналогично (III.49). Вообще, линейная зависимость химического потенциала от логарифма мол. доли, при коэффициенте пропорциональности  $RT$ , является основной характеристикой

идеальности для фазы переменного состава любой природы. В то же время выполнение одного из соотношений (III.51)—(III.54) не является достаточным условием идеальности.

Идеальные системы, как газовые смеси, так и жидкие растворы, являются удобными стандартами сравнения для реальных систем. Следует отметить, что с позиций молекулярной теории модели идеального раствора и идеальной газовой смеси существенно различны. Свойства газовой смеси аналогичны свойствам индивидуального совершенного газа. Понятие же идеальной чистой жидкости не имеет физического смысла.

В идеальном растворе возникают межмолекулярные взаимодействия, которые по сложности и интенсивности могут быть близки к взаимодействиям в реальных системах различной природы. Основное условие образования идеального раствора состоит в том, что потенциалы межмолекулярного взаимодействия должны быть практически одинаковы для всех сортов молекул раствора. Если раствор бинарный, состоит из компонентов А и В, то должны совпадать потенциалы парного взаимодействия А—А, В—В и А—В (и по виду функции, и по значениям параметров).

Очевидно, что реальные растворы, свойства которых близки к идеальным, могут образовывать вещества, молекулы которых имеют сходное химическое строение, близки по размерам. Такие вещества в чистом состоянии мало различаются по температурам кипения и давлениям пара, по теплотам испарения и другим свойствам. Из опыта известно, что практически идеальными растворами являются смеси веществ, отличающихся лишь по изотопному составу молекул, смеси оптических и некоторых конфигурационных изомеров. Близки к идеальным растворы, образованные соединениями одного гомологического ряда, соседними гомологами. Значительно шире круг систем, где идеальное поведение обнаруживается при малых содержаниях компонентов-примесей.

### Равновесие между жидкостью и паром в идеальных системах

Очевидно, что для идеальных систем диаграммы равновесия жидкость—пар могут быть легко рассчитаны, и для этого следует воспользоваться законами Рауля и Дальтона и иметь данные о давлении паров чистых компонентов, в случае изотермических условий — только при интересующей температуре, в случае изобарных условий — нужна зависимость  $P_i^0$  от температуры в каком-то интервале; эта зависимость может быть задана, например, уравнением Антуана (II.5).

На рис. III.8 построены диаграммы для изотермических и изобарных условий.

Для изотермических условий по закону Рауля:  $p_A = x_A p_A^0$  и  $p_B = x_B p_B^0$ , и парциальные давления компонентов будут:

$$p_A = y_A p, \quad p_B = y_B p.$$



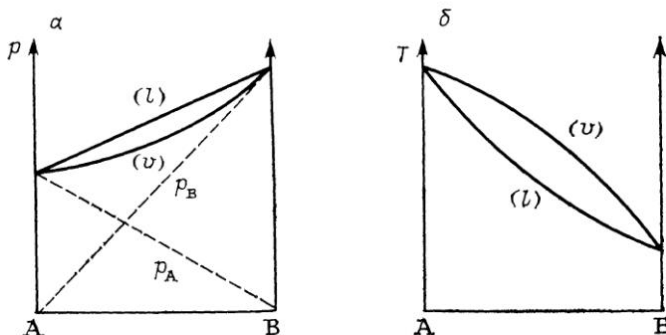


Рис. III.8. Диаграммы равновесия жидкость—пар в идеальных системах для изотермических (а) и изобарных (б) условий

Из этого следует, что относительная летучесть  $\alpha$

$$\alpha \equiv \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (\text{III.58})$$

постоянна и не зависит от состава. В изобарных условиях  $\alpha$  зависит от состава раствора в той мере, в какой изменяется отношение давлений паров чистых компонентов при различных значениях температуры.

### III.6. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

В недавнее время вышла в свет монография авторов [22], специально посвященная проблемам разбавленных молекулярных растворов. В этой книге подробно рассмотрены общая и статистическая термодинамика разбавленных растворов, методы экспериментального изучения фазовых равновесий при высоких разбавлениях, различные варианты методов априорного расчета термодинамических свойств бесконечно разбавленных растворов, включены справочные таблицы значений коэффициентов активности при предельном разбавлении. Поэтому здесь изложение будет предельно кратким, хотя мы подчеркнем еще раз, что за последние годы определенно возрастает внимание к исследованию сильно разбавленных растворов в разных аспектах и это обусловлено прежде всего задачами практики, развитием методов глубокой очистки веществ, отделения малых примесей.

Для растворов при высоком разбавлении оказываются справедливыми некоторые простые зависимости, которые получили название *законов разбавленных растворов*. Это законы Генри и Рауля, закон осмотического давления Вант-Гоффа, закон распределения Нернста, закономерности понижения температуры замерзания (криоскопия), повышения температуры кипения (эбулиоскопия) раст-

воров. Все перечисленные законы открыты экспериментально и уже после этого получили термодинамическую интерпретацию.

Законы бесконечно разбавленных растворов могут быть получены на основании дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса при наложении условий, отвечающих предельному разведению, и некоторых допущений. В этом случае мы и здесь будем иметь логически стройный переход от принципа равновесия через условия равновесия к конкретным законам. Такой путь вывода законов разбавленных растворов реализован в [3, 18].

Но есть и другой строгий путь. При анализе свойств бесконечно разбавленных растворов методами статистической термодинамики можно получить следующие выражения для химических потенциалов растворителя ( $\mu_1$ ) и растворенного вещества ( $\mu_2$ )

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ}(T, p) + RT \ln x_1 \quad (\text{III.59}); \quad \mu_2 = \mu_2^*(T, p) + RT \ln x_2. \quad (\text{III.60})$$

Получается такая же форма концентрационной зависимости химических потенциалов, как для компонентов идеального раствора. Зависимость определяется идеальным энтропийным фактором  $RT \ln x_i$ .

По физическому смыслу это связано с тем, что в бесконечно разбавленном растворе молекулы растворенного вещества не взаимодействуют друг с другом, находятся в окружении только молекул растворителя. При добавлении к такому раствору небольшого числа молекул растворенного вещества они попадают в те же условия, что и уже имевшиеся ранее в растворе (находятся в среднем в том же энергетическом состоянии). Поэтому парциальная молярная энтальпия растворенного вещества не зависит в этой малой области концентраций от состава раствора и не вносит вклада в изменение химического потенциала.

Величины  $\mu_1^{\circ}(T, p)$  в (III.59) и  $\mu_2^*$  в (III.60) называют *стандартными химическими потенциалами* растворителя и растворенного вещества. Стандартный химический потенциал растворителя представляет собою химический потенциал чистого растворителя при заданных  $T$  и  $p$ . Смысл  $\mu_2^*$  ( $T, p$ ) сложнее. Если бы зависимость (III.60) выполнялась при всех концентрациях до  $x_2 = 1$ , то значение  $\mu_2^*$  совпадало бы со значением  $\mu_2^{\circ}$ , т. е.  $\mu_2^*(T, p) = \mu_2^{\circ}(T, p)$ , был бы идеальный раствор. Если же раствор нельзя рассматривать как идеальный во всей области составов, то величину  $\mu_2^*$  следует определить как значение химического потенциала  $\mu_2$  в гипотетической системе, образованной чистым вторым компонентом, но в которой последний имеет те же энергетические свойства, что и в бесконечно разбавленном растворе.

В общем, аналогия в характере зависимости  $\mu_i$  от состава для идеальных и предельно разведенных растворов обуславливает упрощения в термодинамическом описании последних.

Для проблем, обсуждаемых в нашей книге, наиболее важны законы Генри и Рауля. Закон Генри был установлен раньше, в начале прошлого века. Закон утверждает, что растворимость

газа прямо пропорциональна парциальному давлению газа над раствором

$$p_2 = K_{\Gamma} x_2, \quad (\text{III.61})$$

где  $p_2$  — парциальное давление растворенного вещества;  $x_2$  — его мол. доля в растворе;

$$K_{\Gamma} \equiv K_{\Gamma}(T, p) \quad (\text{III.62})$$

Константу  $K_{\Gamma}$  называют *константой Генри*.

Более точна запись закона Генри в форме

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} (p_2/x_2) = K_{\Gamma}, \quad (\text{III.63})$$

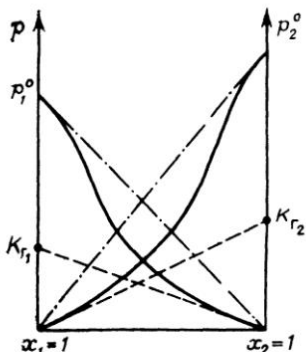
которая подчеркивает, что в общем случае закономерность справедлива только при бесконечном разбавлении.

Отметим, что вид уравнений (III.61) и (III.63) сохранится при выборе другой шкалы концентраций, поскольку при малых содержаниях растворенного вещества его концентрации, выраженные различными способами (мол. доли, моляльности, масс. доли и т. п.) пропорциональны между собою с большой степенью точности. При нескольких растворенных веществах каждое из них характеризуется своим значением  $K_{\Gamma}$ .

Формулировка *закона Рауля* приведена в разд. III.5.

Как уже отмечалось, закон Рауля широко используют как критерий идеальности (или неидеальности) раствора. Наиболее распространенная классификация растворов любой природы основана на оценке знака и значения отклонений от закона Рауля.

Для реальных растворов интервал концентрации, в котором закон Рауля выполняется более или менее точно, зависит от природы компонентов раствора, характера межмолекулярных взаимодействий в растворе. Можно показать, что для данной системы область выполнения закона Рауля относительно больше, чем закона Генри. Очевидно, что для растворов, являющихся идеальными во всем интервале концентраций, законы Генри и Рауля становятся тождественными.



На диаграмме рис. III.9 схематически показаны области выполнения законов Рауля и Генри. Сплошными линиями изображены кривые парциальных давлений. Точками  $p_1^0$  и  $p_2^0$  отмечены давления паров чистых компонентов, точками  $K_{\Gamma 1}$  и  $K_{\Gamma 2}$  — значения констант Генри. Зависимости парциальных давлений от состава, отвечающие закону Рауля, показаны штрихпунктирными прямыми, закону Генри — штриховыми. Области выпол-

Рис. III.9. Области выполнения законов Рауля и Генри

нения законов Генри и Рауля отвечают тем интервалам, где сплошные и прерывистые линии совпадают.

На диаграмме области выполнения законов Рауля и Генри изображены схематически. Для реальных систем эти области зависят от степени неидеальности раствора, могут быть оценены по значениям коэффициентов активности растворенного вещества при предельном разбавлении. Например, при значениях  $\gamma_2^\infty \lesssim 10$  (частный случай) область выполнения закона Генри с точностью до 1 % простирается примерно до  $x_2 = 10^{-3}$ . Подробнее об этом в [22, стр. 86].

### III.7. РЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Для описания свойств реальных систем Льюисом были введены функции *фугитивность* (*летучесть*, *рассеиваемость*) и *активность*. Применение этих функций позволяет удобно сравнивать реальные системы с идеальными, они оказались очень полезными при выполнении различного рода прикладных расчетов, в области равновесий жидкость—пар — в особенности. Введение фугитивности и активности позволяет записывать уравнения для химических потенциалов и других термодинамических функций реальных систем в такой же форме, что и для идеальных.

Фугитивность  $f$  реального газа определяется соотношением

$$\mu = \mu^\oplus(T) + RT \ln f, \quad (\text{III.64})$$

где  $\mu^\oplus(T)$  та же самая величина, что и в уравнении (III.45) для идеального газа.

Для компонента смеси реальных газов:

$$\mu_i = \mu_i^\oplus(T) + RT \ln f_i. \quad (\text{III.65})$$

Величины  $f$  или  $f_i$  отражают всю совокупность эффектов межмолекулярных взаимодействий в реальном газе или газовой смеси. Они являются функциями температуры, давления ( $f$ ) и температуры, давления, состава ( $f_i$ ).

При достаточно низких давлениях, когда все газы можно рассматривать как идеальные, фугитивность становится равной давлению

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1. \quad \text{】(III.66)}$$

\*Как и давление, фугитивность является интенсивной величиной, измеряется в единицах давления.

В некоторых случаях пользуются коэффициентом фугитивности  $\phi_i$ , определяемым как:

$$\phi_i = f_i/p_i. \quad (\text{III.67})$$

Зависимость фугитивности от температуры выражается уравнением:

$$(\partial \ln f / \partial T)_p = -(H - H^\circ) / RT^2, \quad (\text{III.68})$$

где  $H$  — энтальпия 1 моль газа при заданных значениях  $T$  и  $p$ ;  $H^\circ$  — энтальпия 1 моль идеального газа при той же температуре.

Зависимость фугитивности от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = v/RT, \quad (\text{III.69})$$

где  $v$  — молярный объем газа при данных условиях.

Если известна зависимость  $v(p)$ , то фугитивность может быть вычислена по строгой формуле

$$\ln f = \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p}\right) dp, \quad (\text{III.70})$$

которая для компонента газовой смеси примет вид:

$$\ln f_i = \ln p y_i + \frac{1}{RT} \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{p}\right) dp.$$

Уравнение (III.68) и (III.69) аналогичным образом могут быть записаны для компонента смеси.

Понятие фугитивности применимо к любому агрегатному состоянию вещества. В частности, химический потенциал жидкости или компонента жидкого раствора можно представить в формах (III.64) или (III.65) и так как стандартные состояния в этом случае для жидкости и газа выбираются одинаковыми (гипотетический идеальный газ при заданной температуре и единичном давлении), то условия равенства химических потенциалов компонентов в равновесных фазах сводятся к условию равенства фугитивностей:

$$f_i^{(g)} = f_i^{(l)}. \quad (\text{III.71})$$

Такая запись оказывается удобной при различных расчетах парожидкостного равновесия.

Если известно уравнение состояния, которое описывает жидкую и газообразную фазы, то для расчета фугитивностей можно воспользоваться выражениями (III.70). К применению фугитивности в прикладных расчетах мы возвратимся в гл. VII.

Для описания свойств жидкой фазы, неидеального раствора введено понятие активности и коэффициента активности, которые определяются так:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{CT}}(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^{\text{CT}}(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (\text{III.72})$$

где  $\mu_i^{\text{CT}}(T, p)$  — стандартное значение химического потенциала, оно может быть тем же, что и в уравнении (III.57) для идеального раствора;  $a_i$  — активность  $i$ -го компонента;  $\gamma_i$  — его коэффициент активности.

В термодинамике растворов неэлектролитов применяют два основных способа выбора стандартного состояния, которые принято называть симметричным и несимметричным способами. В первом случае для всех компонентов за стандартное принимают со-

стояние чистого вещества при заданных значениях температуры и давления. Для всех компонентов раствора:

$$\mu_i^{\text{CT}}(T, p) = \mu_i^0(T, p); \quad (\text{III.73})$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i. \quad (\text{III.74})$$

Уравнение (III.74) отличается от (III.57) для идеального раствора только появлением коэффициента активности: при этом  $\gamma_i \rightarrow 1$  для  $x_i \rightarrow 1$ .

При симметричном способе компоненты раствора равноправны, разделение на растворитель и растворенное вещество условно. В случае сильно разбавленных растворов при симметричной нормировке значение коэффициента активности растворителя оказывается близким к единице, а значение коэффициента активности растворенного вещества может изменяться в очень широких пределах, составляющих несколько порядков.

Коэффициенты активности растворенного вещества при высоком разбавлении, когда  $x_i \rightarrow 0$ , называют *предельными коэффициентами* активности  $\gamma_i^\infty$  (или коэффициентами активности при бесконечном разбавлении). Величины  $\gamma_i^\infty$  обладают высокой специфичностью, они отражают особенности межмолекулярных взаимодействий растворенного вещества с растворителем, тонкие различия в химических свойствах и строении молекул компонентов раствора. По значениям  $\gamma_i^\infty$  можно судить о степени отклонения от идеального поведения разбавленных растворов: чем выше значения  $\gamma_i^\infty$ , тем уже области, где можно ожидать приближенного выполнения законов разбавленных растворов.

В случае несимметричной нормировки компоненты раствора не являются равноправными, один из них выступает в качестве растворителя. Это естественно, если растворенное вещество (или вещества) является твердым, имеет ограниченную растворимость, или же газообразным в чистом состоянии. В подобных случаях удобнее оказывается нормировка не на чистые компоненты, а на бесконечно разбавленный раствор. Принимается, что в бесконечно разбавленном растворе  $\gamma_i = 1$  как для растворителя, так и для растворенных веществ. Тогда для химического потенциала растворителя

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1 \gamma_1 \quad (\text{III.75})$$

и здесь по-прежнему  $\gamma_1 \rightarrow 1$  при  $x_1 \rightarrow 1$ , но для растворенных веществ

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \dot{\gamma}_i, \quad (\text{III.76})$$

где  $\dot{\gamma}_i \rightarrow 1$  при  $x_i \rightarrow 0$  (точка над символом означает использование несимметричной нормировки);  $\mu_i^*$  — стандартное значение химического потенциала — в данном случае химический потенциал в гипотетической системе, образованной чистым компонентом  $i$ , в которой молекулы находятся в среднем в том же энергетическом состоянии, что и в бесконечно разбавленном по компоненту  $i$  растворе.

Можно показать, что

$$\mu_2^* = \mu_2^0(T, p) + RT \ln \gamma_2^\infty \quad (\text{III.77})$$

и, следовательно:

$$\gamma_2 / \dot{\gamma}_2 = \gamma_2^\infty. \quad (\text{III.78})$$

Приведем соотношения, выражающие влияние на активность и коэффициенты активности изменений температуры и давления, при постоянном составе раствора для симметричной нормировки

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, x_j} &= \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, x_j} = \\ &= \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} - \frac{\mu_i^0}{T} \right) \right] = - \frac{H_i - H_i^0}{RT^2} = - \frac{H_i^m}{RT^2}; \end{aligned} \quad (\text{III.79a})$$

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T, x_j} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T, x_j} = \frac{v_i - v_i^0}{RT} = \frac{v_i^m}{RT}, \quad (\text{III.79б})$$

где  $H_i^m$  — парциальная молярная энтальпия смешения для  $i$ -го компонента;  $v_i^m$  — парциальный молярный объем смешения для  $i$ -го компонента.

### III.8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ И РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Термодинамические свойства неидеального раствора принято характеризовать *избыточными термодинамическими функциями*, которые представляют собою разность между функциями смешения данного раствора и идеального. Избыточные функции обозначают символом  $A^E$ . По определению:

$$\{A_i^E \equiv \Delta A^m - \Delta A_{ид}^m \quad (A = U, H, G, F, S, V, \mu_i \text{ и т. д.}). \quad (\text{III.80})$$

Для индивидуальных веществ (чистых компонентов) все функции смешения равны нулю и, соответственно,  $A^E = 0$ . Значения функций смешения идеального раствора были определены ранее [см. (III.50)—(III.54)]. Для реального раствора любой природы имеем:

$$H^E = \Delta H^m \quad (\text{III.81}); \quad V^E = \Delta V^m; \quad (\text{III.82})$$

$$S^E = \Delta S^m + R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i; \quad (\text{III.83})$$

$$G^E = \Delta G^m - RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i; \quad (\text{III.84})$$

$$\mu_i^E = \Delta \mu_i^m - RT \ln x_i. \quad (\text{III.85})$$

Для изучения равновесий жидкость—пар особое значение имеют избыточная энергия Гиббса и избыточный химический потенциал,

которые прямо связаны с активностями и коэффициентами активности:

$$\Delta\mu_i^m = RT \ln a_i; \quad \mu_i^E = RT \ln \gamma_i; \quad (\text{III.86})$$

$$\Delta g^m = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln a_i; \quad g^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i. \quad (\text{III.87})$$

Подчеркнем, что при вычислении функций смешения пользуются симметричной системой нормировки. Значение и знак  $g^E$  определяют характер и степень отклонения раствора от идеального поведения.

Для идеального раствора, когда  $\gamma_i = 1$ , выполняется закон Рауля:  $p_{i \text{ ид}} = p_i^0 x_i$ . Для неидеального раствора (но при условии применимости к пару законов идеальных газов):

$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i. \quad (\text{III.88})$$

При отклонениях от закона Рауля:

положительных —  $p_i > p_{i \text{ ид}}; \gamma_i > 1; g^E > 0;$

отрицательных —  $p_i < p_{i \text{ ид}}; \gamma_i < 1; g^E < 0.$

Очевидно, что если для двойной или многокомпонентной систем при небольших давлениях каким-либо путем, из эксперимента или расчетом, вычислены значения  $\Delta g^m$  и  $g^E$ , то это означает, что получены полные данные о равновесии жидкость—пар.

С другой стороны, и это важно, для растворов неэлектролитов изотермические данные о равновесии жидкость—пар являются основным, а для очень многих систем и единственным источником получения сведений о значениях коэффициента активности,  $\Delta g^m$  и  $g^E$ . Если же получены политермические данные о равновесии жидкость—пар, то по ним, пользуясь формулами разд. III.7, можно вычислить и другие избыточные функции смешения —  $H^E, S^E$ .

К настоящему времени основной объем данных о термодинамических функциях смешения для растворов неэлектролитов накоплен или сочетанием исследования равновесия жидкость—пар в изотермических условиях с калориметрическими измерениями тепловых эффектов смешения, или же на основании политермических исследований равновесий жидкость—пар и соответствующей обработки полученных данных.

Сопоставим характер диаграмм равновесия жидкость—пар со значениями функций смешения. Первые работы в этой области были выполнены Долежалекком, который связал положительные отклонения от закона Рауля с диссоциацией ассоциированного компонента, а отрицательные — с образованием соединения.

В общем, положения Долежалека остаются справедливыми. Но следует иметь в виду, что значения функций смешения определяются совокупным влиянием многих факторов, в первую очередь



это протон-донорные и протон-акцепторные свойства молекул компонентов раствора, их полярность, соотношение вкладов специфических и универсальных (вандерваальсовых) межмолекулярных взаимодействий, относительные размеры молекул и их форма и т. п.

Здесь мы не имеем возможности останавливаться подробнее на связи молекулярных и макроскопических свойств растворов. Отметим только, что сравнительно проще проследить связи молекулярных свойств со значениями  $H^E$  и  $TS^E$  [24]. При этом

в системах некоторого типа определяющим является значение  $\Delta H^m$ , в других —  $\Delta S^m$ . Эти обстоятельства оказали влияние на формулировки первых приближенных моделей молекулярных растворов — *регулярных* ( $S^E = 0$ ) и *атермических* ( $\Delta H^m = 0$ ).

Величины  $\Delta g^m$  и  $g^E$  определяются соотношением энтальпийных (энергетических) и энтропийных (структурных) вкладов. Их соотношением определяется и самая возможность образования гомогенного раствора ( $\Delta g^m < 0$ ) и знак  $g^E$ :

$$\Delta g^m = \Delta H^m - T \Delta S^m; \quad g^E = H^E - TS^E.$$

(III.89)

Во многих реальных системах величины  $H^E$  и  $TS^E$  в боль-

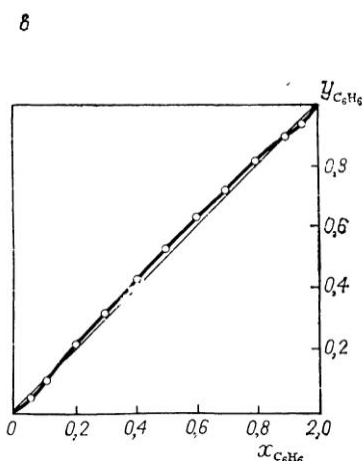
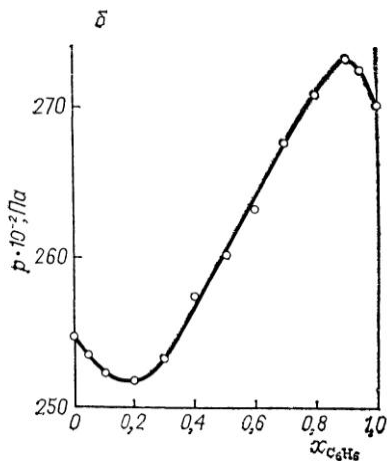
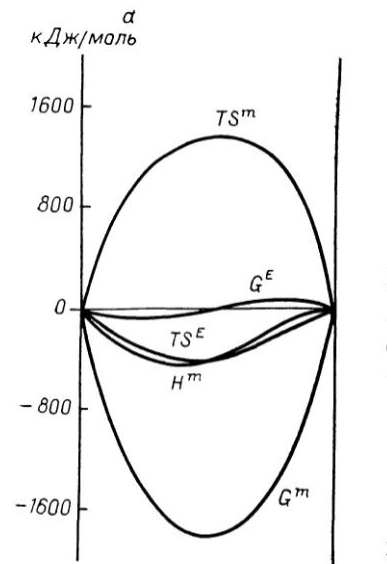


Рис. III.10. Термодинамические функции смешения (а) и диаграммы  $p-x$  (б) и  $x-y$  (в) для системы бензол—перфторбензол при 50 °С

шей или меньшей степени компенсируют друг друга, уменьшая абсолютные значения  $g^E$ . Показателен пример системы бензол-перфторбензол [23], которая отличается сложным характером межмолекулярных взаимодействий. Но для этой системы значения  $TS^E$  и  $\Delta H^m$  очень близки, значение  $g^E$  очень мало и система близка к идеальной. Но по характеру равновесия система необычна — в ней образуются два азеотропа и это, насколько нам известно, единственный пример бинарной системы из неэлектролитов, для которой установлен факт образования двух азеотропов (рис. III.10). На рис. III.10, *a* построены функции смещения для этой системы, а на рис. III.10, *б, в* — диаграммы равновесия жидкость—пар.

Для выполнения практических расчетов по равновесиям жидкость — пар особое значение имеют сведения об энтальпиях смещения. В этой главе ранее приводились уравнения, которые определяют влияние изменений температуры и давления на состав пара, на относительную летучесть смесей, на смещение состава азеотропных смесей и т. п. \*. В эти уравнения входили значения парциальных молярных теплот испарения компонентов  $L_i$ , которые, как правило, находят по теплотам испарения чистых веществ  $L_i^0$  и парциальным теплотам смещения  $H_i^m: L_i = L_i^0 - H_i^m$ .

Прямых калориметрических измерений теплот испарения растворов очень мало. В гл. II были указаны источники сведений о теплотах испарения индивидуальных веществ.

Данных о теплотах смещения неэлектролитов в литературе много, они собраны и обобщены в справочных изданиях [24, 25]. В [24], кроме справочных таблиц, обсуждены величины  $\Delta H^m$  в системах различной химической природы, закономерности изменения  $\Delta H^m$  в рядах родственных систем, точность расчета тепловых эффектов из политермических данных о равновесии жидкость—пар.

Данных о теплотах смещения много, но все же меньше, чем о теплотах испарения чистых веществ (последние значительно легче и определить при необходимости), поэтому для целей практических расчетов привлекательна возможность замены  $L_i$  на  $L_i^0$ . Это можно сделать достаточно часто, поскольку в уравнения обычно входит разность  $L_1 - L_2 = (L_1^0 - L_2^0) - (H_1^m - H_2^m)$  и замена вполне допустима, когда  $|L_1^0 - L_2^0| \gg |H_1^m - H_2^m|$ .

Соотношение слагаемых зависит не только от природы системы, но и от состава раствора, для которого выполняется расчет. Энтальпии  $H_1^m$  и  $H_2^m$  — это парциальные молярные величины, и они равны между собою в экстремуме  $\Delta H^m(x)$ , их разность мала в окрестности точки экстремума, которая обычно лежит в области

\* В следующих главах книги будет показано, что теплоты смещения необходимы для решения и многих других существенных вопросов, связанных с проблемами априорных методов расчета равновесий жидкость — пар, проверки термодинамической согласованности данных.

средних концентраций, вблизи от эквимолярного состава. Значения  $H_1^m$  и  $H_2^m$  для растворенных веществ и их разность почти всегда будут велики для разбавленных растворов. Подробнее об этих вопросах см. в [24].

### III.9. ОБ АЗЕОТРОПИИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В начале обратим внимание читателя на очень любопытное обстоятельство: системы, в которых образуется азеотропная смесь, обладают существенными особенностями в термодинамическом описании, есть основания говорить о целом научном направлении термодинамики азеотропных систем. Образование азеотропа оказывает принципиальное влияние на протекание процессов перегонки и ректификации как в двойных, так и в более сложных системах. И в то же время азеотропные системы не обладают абсолютно никакими особенностями в чисто химическом отношении, не обладают какой-либо спецификой межмолекулярных взаимодействий. Нередко встречающееся замечание, что азеотропизм — это как бы крайнее проявление неидеальности системы, является неточным.

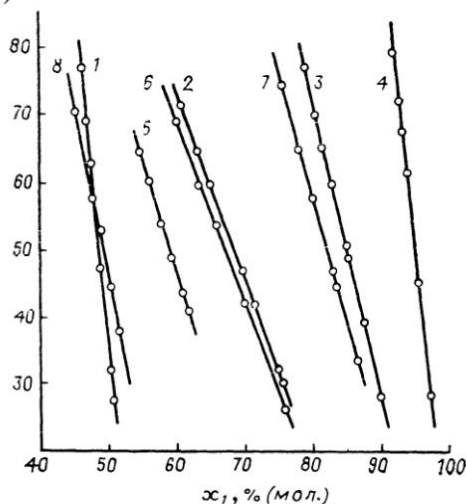
Азеотропы могут образовываться в системах при очень небольших значениях избыточной энергии Гиббса  $g^E$ , если температуры кипения компонентов системы близки (или близки давления пара). Характерные примеры — приведенная в разд. III.8 система бензол—перфторбензол, где при очень малых значениях  $g^E$  образуется даже два азеотропа; или азеотропная система бензол—циклогексан, в которой также малы значения  $g^E$ , но очень близки температуры кипения компонентов (при атмосферном давлении бензол кипит при 80,1 °С, а циклогексан — 80,7 °С).

В ряду хорошо известных двойных систем вода—предельные спирты (от метанола до пропанола и трет. бутанола) резко изменяется вид фазовой диаграммы. Система вода—метанол неазеотропна; с этанолом вода образует слабо выраженный азеотроп, который исчезает при понижении давления; в системах же вода — пропанол и вода—трет. бутанол образуются ярко выраженные азеотропы. При этом максимальные значения  $g^E$  в последних трех системах очень близки между собою и все системы сходны по характеру межмолекулярных взаимодействий.

Влияние температуры на смещение состава азеотропа описывается уравнением (III.43). Это дифференциальное уравнение, но его можно использовать для практических расчетов, поскольку, как показывает опыт, для большинства бинарных систем зависимость состава азеотропа от температуры оказывается очень близкой к линейной (рис. III.11). Для всех систем, данные для которых изображены на рис. III.11, линейная зависимость выполняется с большой точностью. В лаборатории авторов в разное время изучено более 50 бинарных азеотропных систем, и из их числа только

Рис. III.11. Зависимость состава азеотропа от температуры для двойных систем:

1 — циклогексан — бензол; 2 — бензол — изопропанол; 3 — бензол — пропанол; 4 — бензол — изобутанол; 5 — циклогексан — этанол; 6 — циклогексан — изопропанол; 7 — циклогексан — пропанол; 8 — циклогексан — этилацетат



в системе втор. бутанол—вода зависимость  $x_{аз}(T)$  значительно отличалась от линейной.

Для нескольких десятков бинарных систем вычислены смещения состава азеотропов, результаты расчетов оказались во вполне удовлетворительном согласии с опытом. Согласие было хорошим при использовании значений парциальных молярных теплот испарения, для некоторых систем заметно хуже, если в расчет вводились теплоты испарения чистых веществ.

Уравнение (III.41), как указывалось, позволяет установить факторы, влияющие на интенсивность смещения состава азеотропа. Эти факторы были перечислены ранее, дадим иллюстрацию на примере нескольких систем (рис. III.12). Состав азеотропа в системе триэтиламин—этанол (3) смещается необычно быстро —  $(dx/dt)_{аз} = 0,78$  % (мол.)/град, в — других значительно медленнее. Так для системы циклогексан—бензол (1)  $(dx/dt)_{аз} = 0,09$ , а бензол—втор. бутанол (2) —  $0,18$  % (мол.)/град. В то же время разность парциальных молярных теплот испарения из раствора азеотропного состава наибольшая в системе 2 ( $\approx 16,2$  кДж/моль), в случае системы триэтиламин—этанол (3)  $\approx 6,2$  кДж/моль, а для системы 1 не превышает  $0,83$  кДж/моль.

Здесь наглядно выступает роль других факторов — характера равновесия (ширины рыбки) и расположения азеотропа. В системе триэтиламин—этанол все факторы очень благоприятны для быстрого смещения азеотропа — достаточно велика разность теплот испарения, в системе мала разница в составах раствора и пара [следовательно, производная  $(dy/dx)_{T,p}^{аз}$  близка к единице и мал знаменатель правой части уравнения], азеотроп расположен в средней области концентраций. Совокупность этих условий и приводит к очень быстрому смещению состава азеотропа. В системе бензол—циклогексан разница теплот испарения очень мала, но другие факторы особенно благоприятны, и потому наблюдается заметное смещение состава азеотропа. В системе втор. бутанол—бензол очень велика разница теплот испарения, но велико и различие в составах раствора и пара, состав азеотропа находится

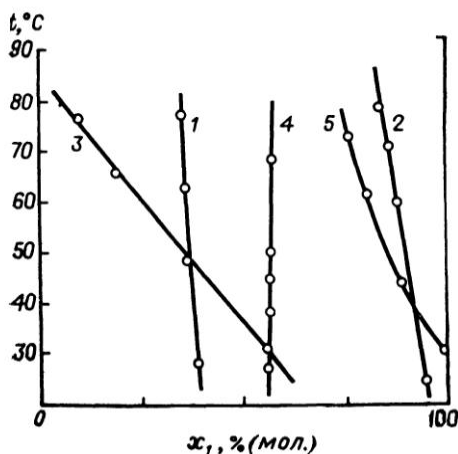


Рис. III.12. Зависимость состава азеотропа от температуры для двойных систем:

1 — циклогексан — бензол; 2 — бензол — втор. бутанол; 3 — триэтиламин — этанол; 4 — трет. бутанол — вода; 5 — этанол — вода

у края диаграммы. В результате смещение его состава при изменении температуры немногим быстрее, чем в случае системы бензол—циклогексан, и значительно медленнее, чем в системе триэтиламин—этанол. Состав азеотропа трет. бутанол—вода не зависит от температуры, поскольку парциальные теплоты испарения воды и

спирта практически одинаковы. Система этанол—вода интересна исчезновением азеотропа при изменении условий.

Обширные исследования азеотропии были выполнены в Польше Свентославским и его школой [26]. В частности, Свентославским было введено понятие *тангенциальной азеотропии* и почти тангенциальной азеотропии; по существу — это случаи образования азеотропов при очень высоком разбавлении. Система этиловый спирт—вода — типичный пример системы с образованием тангенциального азеотропа. Подобного рода системы сложны для ректификации. В работах Свентославского было много сделано для систематизации данных об азеотропии, изучены азеотропные ряды.

### III.10. ТРЕХФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ—ПАР В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим равновесие с паром расслаивающихся растворов, равновесие двух жидких фаз и пара. Двойная трехфазная система имеет одну степень свободы и это означает, что расслаивающийся раствор при заданном значении давления испаряется при постоянной температуре и без изменения состава сосуществующих фаз до исчезновения одного из жидких слоев. Подобные системы называют *гетероазеотропными*. Гетероазеотропные системы могут быть двух типов в зависимости от того, разделяется ли пар при конденсации на два жидких слоя (рис. III.13, а), или же конденсат представляет собою гомогенный раствор (рис. III.13, б).

В первом случае расслаивающийся раствор кипит при более низкой температуре, чем каждый из чистых компонентов, во втором температура кипения расслаивающегося раствора

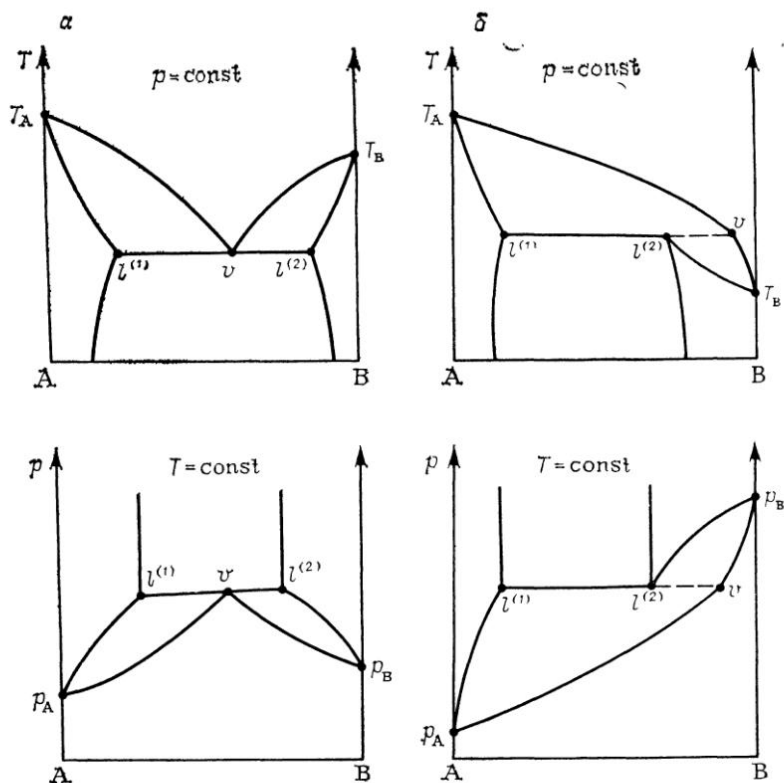


Рис. III.13. Диаграммы равновесия расслаивающихся растворов с паром

будет промежуточной между температурами кипения компонентов\*.

Под *составом* гетероазеотропа понимается состав пара, равновесного с расслаивающимся раствором. Для двойных трехфазных систем жидкость—жидкость—пар вопросы влияния температуры и давления на состав пара и на состав гетероазеотропной смеси становятся тождественными. Напомним, что для двойных двухфазных систем эти вопросы существенно различны, ответы на них даются первым и вторым законами Вревского.

Соответствующие уравнения для трехфазных систем могут быть получены различными путями. Можно использовать условия равновесия, выраженные через изменения  $T$ ,  $p$  и мол. долей компонентов в сосуществующих фазах, записать два уравнения Ван-дер-Ваальса, каждое из которых описывает равновесие между па-

\* Некоторые авторы гетероазеотропными называют только системы первого типа.

ровой фазой и одной из двух жидких фаз [27]. После некоторых преобразований получается выражение:

$$\left(\frac{dy_1}{dT}\right) \frac{RT^2}{y_1(1-y_1)} = L_1^0 - L_2^0 - \frac{\Delta H^{(2)} - \Delta H^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}, \quad (\text{III.90})$$

где индексы (1) и (2) сверху относятся к жидким слоям;  $\Delta H^{(1)}$  и  $\Delta H^{(2)}$  — молярные теплоты образования равновесных жидких слоев.

Другой путь вывода уравнения, аналогичного (III.90), основывается на методе описания свойств многофазных систем, суть которого состоит в том, что несколько фаз гетерогенной системы формально рассматривают как одну фазу, *гетерогенный комплекс*. При этом к любой совокупности фаз можно применять все термодинамические уравнения фазы, если в этих уравнениях величины, относятся к выбранному гетерогенному комплексу. Таким путем может быть получено следующее уравнение [28]:

$$\left(\frac{dy_1}{dT}\right) \frac{RT^2}{y_1(1-y_1)} = L_1^{(r)} - L_2^{(r)}, \quad (\text{III.91})$$

где индекс (r) относится к гетерогенному комплексу, в данном случае к бинарному расслаивающемуся раствору;  $L_1^r$  и  $L_2^r$  представляют собою парциальные молярные теплоты испарения 1- и 2-го компонентов из двойного расслаивающегося раствора\*.

Из (III.91) следует, что при повышении температуры двойного расслаивающегося раствора его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого из расслаивающегося раствора больше. Эта формулировка аналогична первому закону Вревского для двухфазных систем.

Величины  $L_i^r$  не отличаются по смыслу от соответствующих величин для гомогенных растворов. Они доступны экспериментально определению как калориметрическим путем, так и на основании данных о равновесии расслаивающихся растворов с паром при нескольких температурах. Для расслаивающегося раствора заданного общего состава величины  $L_i^r$  могут быть приближенно рассчитаны по уравнению

$$\left(d \ln p_i/dT\right)_{x_1^{(r)}, \dots, x_{n-1}^{(r)}} = L_i^{(r)}/RT^2, \quad (\text{III.92})$$

которое справедливо для систем с любым числом компонентов.

Значение  $Q^{r \text{ vap}}$  — дифференциальной молярной теплоты испарения из расслаивающегося раствора — может быть вычислено по уравнению

$$\left(d \ln p/dT\right)_{x_1^{(r)}, \dots, x_{n-1}^{(r)}} = Q^{(r \text{ vap})}/RT^2.$$

---

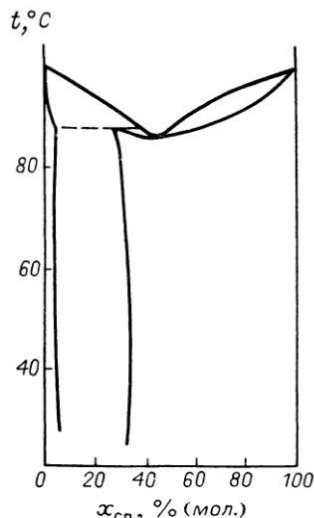
\* Уравнения (III.90) и (III.91) по существу тождественны. Первое получается из второго, если учесть, что  $L_i^r = L_i^0 - H_i^r$ , где  $H_i^r$  — парциальная молярная теплота смешения  $i$ -го компонента в расслаивающемся растворе, и что  $H_1^r$  и  $H_2^r$  для двойной системы постоянны при заданной температуре, причем:

$$H_1^r - H_2^r = [\Delta H^{(2)} - \Delta H^{(1)}]/[x_1^{(2)} - x_1^{(1)}].$$

Рис. III.14. Диаграмма фазовых равновесий в системе вода — втор. бутанол при 1013 гПа

В заключение укажем на существование систем, в которых одновременно с расслаиванием жидкой фазы образуется истинный азеотроп, состав которого располагается в области гомогенных растворов. В системах образуются азеотропы двух типов — гетероазеотроп (состав пара над расслаивающимся раствором) и истинный азеотроп в двухфазной системе. Из числа систем, изученных экспериментально авторами книги, такие случаи обнаружены для смесей вода — втор. бутанол, вода — метилэтилкетон, вода — изомасляный альдегид и вода — изовалериановый альдегид. Во всех системах азеотроп лежит в области гомогенных растворов, богатых органическим компонентом, и температура кипения (давление пара) азеотропа очень мало отличаются от температуры кипения (давление пара) для расслаивающегося раствора при тех же условиях. Состав азеотропа близок к составу пара над расслаивающимся раствором.

Для примера на рис. III.14 приведена диаграмма системы вода — втор. бутанол. Здесь температура кипения азеотропа только на сотые градуса ниже, чем расслаивающегося раствора. Возможно, что подобные диаграммы часто встречаются в водных системах. Для их построения необходимо тщательное экспериментальное исследование.



### III.11. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Ранее мы рассматривали диаграммы фазовых равновесий при умеренных давлениях. В тех случаях, когда достигнуты значения критических параметров для чистых компонентов или для смесей какого-либо состава, возникают особенности в структуре фазовых диаграмм. Остановимся кратко на термодинамических соотношениях для критического состояния равновесия жидкость — газ.

Напомним, что *критическое состояние* — это конечное состояние двухфазного равновесия, при котором сосуществующие фазы становятся полностью тождественными, различия всех термодинамических свойств исчезают. Критическая фаза имеет на две степени свободы меньше, т. е. при подсчете числа степеней свободы она учитывается втрое. Это означает, что критическая фаза подчиняется двум особым уравнениям, называемым *уравне-*



ниями критической фазы. Однокомпонентная критическая фаза неинвариантна и графически изображается точкой, называемой критической. Критическая фаза двухкомпонентной системы является моновариантной. Поэтому совокупность всех ее состояний графически будет изображаться критической кривой.

В критической точке сходятся поля диаграмм, отвечающих стабильному, метастабильному и лабильному состояниям. Таким образом, она принадлежит одновременно двум границам устойчивости: относительно непрерывных изменений состояния (граница между метастабильными и лабильными состояниями — спинодаль) и относительно конечных изменений (граница между метастабильными и стабильными состояниями — бинодаль).

Уравнения критической фазы можно получить из критерия устойчивости, записанного через энергию Гельмгольца:

$$\delta^2 f_T(v, x_1, \dots, x_{n-1}) > 0. \quad (\text{III.93})$$

В случае однокомпонентных систем, как уже было показано, критическая точка лежит на границе механической устойчивости и удовлетворяет уравнениям:

$$(\partial p / \partial v)_T^c = 0; \quad (\partial^2 p / \partial v^2)_T^c = 0.$$

Из соотношения (III.93) следует, что для бинарной системы, устойчивой относительно флуктуаций плотности и состава, определитель

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial v} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial v} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} \end{vmatrix}$$

должен быть положителен, или в другой записи, после преобразований:

$$D = - (\partial p / \partial v)_{T, x_2} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right)_{T, p} > 0.$$

Если система теряет механическую или диффузионную устойчивость, определитель  $D$  становится равным нулю. Однако можно показать, что при переходе из области устойчивых состояний в область неустойчивых первым нарушается условие диффузионной устойчивости. Это проиллюстрировано на рис. III.15, где изображена  $(v, x)$ -проекция  $(p, v, x)$ -поверхности. Внешняя кривая  $1$  — линия сосуществования равновесных фаз (бинодаль). Она соприкасается в критической точке  $C$  со спинодалью  $2$ , являющейся границей диффузионной устойчивости. Область механической неустойчивости (ограничена кривой  $3$ ) лежит внутри области неустойчивости диффузионной. Границы этих областей сливаются только при  $x_1 = 1$ , т. е. в случае однокомпонентной системы.

Таким образом, критическое состояние жидкость—газ бинарной системы определяется только условием устойчивости по

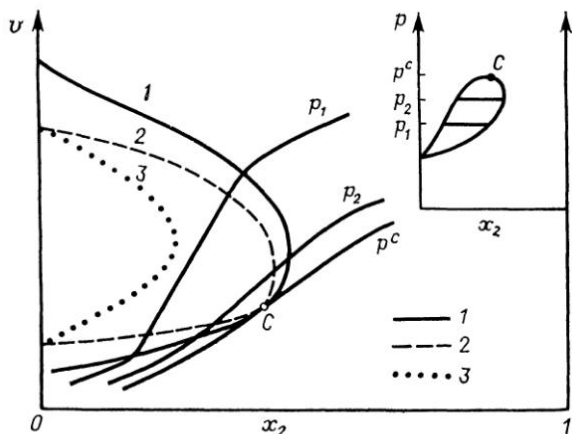


Рис. III.15.  $(v, x)$ - и  $(p, x)$ - проекции  $(p, v, x)$ -поверхности при температурах выше критической температуры второго компонента. Бинодаль (1) и граница диффузионной (2) и механической (3) устойчивостей; C — критическая точка

отношению к диффузии, т. е. описывается теми же термодинамическими соотношениями, что и критическое состояние равновесия жидкость—жидкость.

Уравнения критической фазы имеют вид:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T, p}^{cr} = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x_2^3}\right)_{T, p}^{cr} = 0.$$

Условие устойчивости самой критической фазы определяет знак первой ненулевой производной:

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x_2^4}\right)_{T, p}^{cr} > 0.$$

В эквивалентной форме эти уравнения можно записать на языке химических потенциалов:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T, p}^{cr} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2}\right)_{T, p}^{cr} = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_2^3}\right)_{T, p}^{cr} < 0.$$

Типичные фазовые диаграммы системы с надкритическим компонентом представлены в виде двумерных проекций  $(p, T, x)$ -поверхности на рис. III.16. Критическая точка C всегда соответствует максимальному значению  $p$  (при  $T = \text{const}$ ) или минимальному значению  $T$  (при  $p = \text{const}$ ). Заметим, что при давлениях, больших  $p_R$  перестает выполняться первый закон Коновалова при изотермических условиях. Соответственно, при изобарных условиях он становится недействительным при температурах меньших  $T_R$ .

Производная  $(\partial p / \partial T)_x^{cr}$  в общем случае в критической точке нулю не равна. Рассмотрим возможные типы  $(p, T)$ -диаграмм для раствора постоянного состава (рис. III.17). На рис. III.17, а критическая точка C лежит между точкой максимального давления A и точкой максимальной температуры B. Если смесь такого

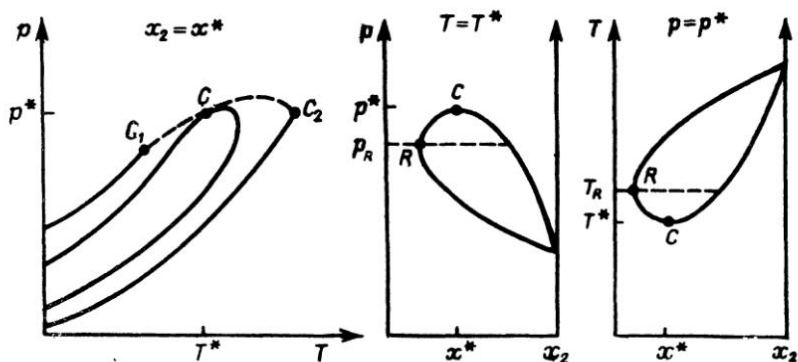


Рис. III.16. Двумерные проекции  $(p, T, x)$ -поверхности  $C_1$  и  $C_2$  — критические точки чистых компонентов

состава изотермически сжимать при температуре меньшей  $T_C$ , то происходит обычная конденсация. Однако если сжатие проводить при  $T_C < T < T_B$ , то жидкость, появившаяся при первом пересечении линии пара, исчезнет при вторичном пересечении этой линии. Испарение жидкости при изотермическом увеличении давления называют *ретроградной конденсацией*. В определенном интервале температур ретроградная конденсация происходит и тогда, когда  $T_C < T_A$  (рис. III.17, б). Если точки расположены в порядке  $A, B, C$ , то при  $T_C < T < T_B$  изотерма дважды пересечет линию жидкости (рис. III.17, в). Это явление называется *ретроградным испарением*.

До сих пор мы рассматривали критические фазы бинарных систем, не образующих азеотропных смесей. Особым случаем является критическая точка равновесия жидкость—газ, совпадающая с азеотропной. При этом меняется расположение граничных линий на  $(v, x)$ -проекции  $(p, v, x)$ -поверхности (рис. III.18). Вблизи критического состояния система ведет себя подобно чистому веществу. Критическая точка отвечает экстремуму на

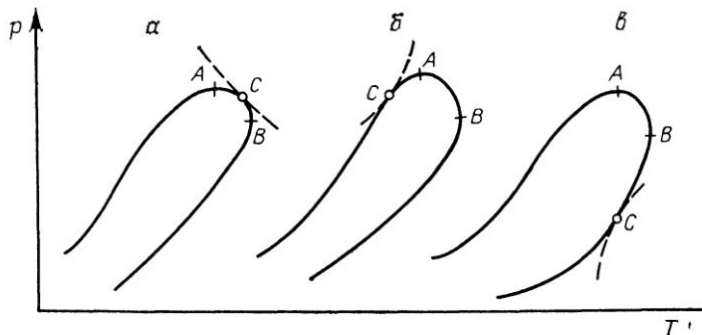


Рис. III.17. Типы  $(p, T)$ -диаграмм для раствора постоянного состава

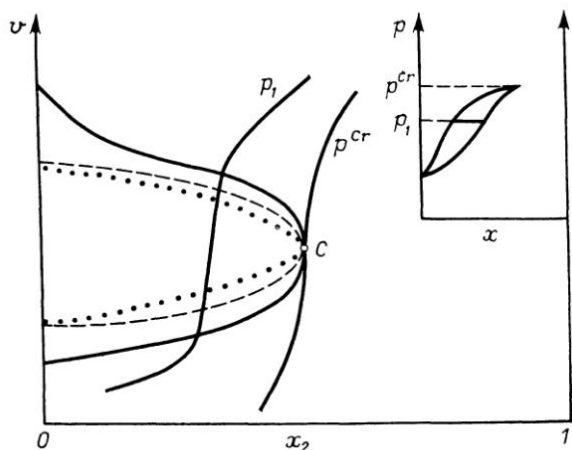


Рис. III.18.  $(v, x)$ - и  $(p, x)$ -Диаграммы для систем с критической азеотропной точкой (обозначения см. рис. III.15)

$(v, x)$ -кривой. Она принадлежит одновременно границам и диффузионной, и механической устойчивости. Поскольку критическое азеотропное состояние неинвариантно, оно описывается тремя уравнениями:

$$(\partial p / \partial v)_{T, x_2}^{cr} = 0; \quad (\partial^2 p / \partial v^2)_{T, x_2}^{cr} = 0; \quad (\partial p / \partial x_2)_{T, v}^{cr} = 0.$$

Пример фазовой диаграммы для системы с азеотропом приведен на рис. III.19 в виде  $(p, x)$ - и  $(p, T)$ -проекций  $(p, T, x)$ -поверхности. Критические состояния, наблюдаемые при температурах

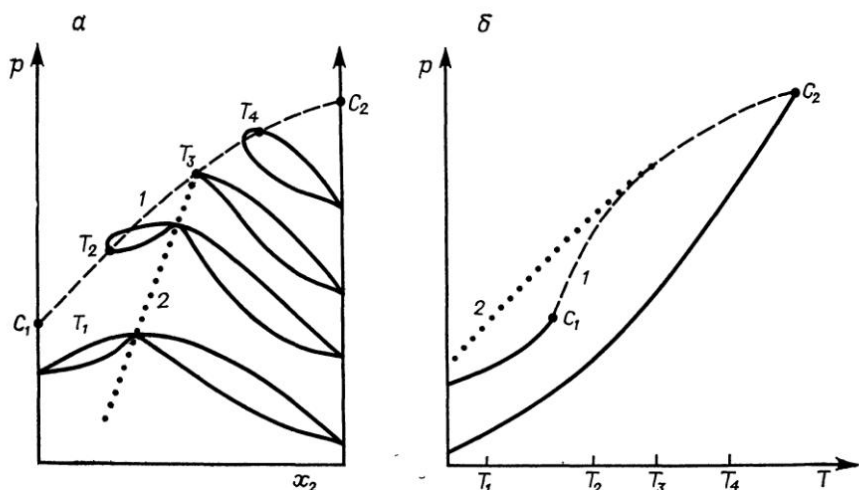


Рис. III.19.  $(p, x)$ - и  $(p, T)$ -Диаграммы (а, б) фазовых равновесий для системы  $\text{CO}_2$ -этилен. Критическая кривая (1) и азеотропная линия (2);  $C_1, C_2$  — критические точки компонентов

ниже  $T_3$  (температура  $T_2$ ), отвечают минимуму на кривых ( $p$ ,  $x$ ). При температурах выше  $T_3$  критическая точка, как и в неазеотропных системах, соответствует максимальному значению  $p$  (температура  $T_4$ ).

Систематическое исследование фазовых равновесий в системах с надкритическими компонентами было начато еще в начале века работами голландских физиков Ван-дер-Ваальса, Камерлинг-Онесса, Куенена и др. В последние десятилетия интерес к исследованию фазового поведения растворов при высоких давлениях необычайно возрос. Это обусловлено практическими потребностями, прежде всего, эксплуатации нефтегазовых месторождений, переработки нефти и газа. При высоких давлениях проводятся многие процессы абсорбционного разделения веществ.

Большой вклад в изучение фазовых равновесий при высоких давлениях сделали Кричевский и его школа [30—32]. В [30, первая ссылка], ставшей классической, подробно рассмотрены теоретические вопросы критических явлений, растворимости газов в жидкостях под давлением, растворимости жидкостей в сжатых газах. Теоретические результаты широко иллюстрируются экспериментальными данными.

Термодинамика бесконечно разбавленных критических фаз разработана Кричевским в [30, вторая ссылка]. Показано, что если предельное состояние бесконечно разбавленного раствора представляет собой критическую фазу чистого растворителя, то значения ряда свойств такого раствора при  $x_2 \rightarrow 0$  сильно зависят от пути подхода системы к своему пределу. Например, вдоль пути «критическая кривая»  $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial \mu_1 / \partial x_2)_{T, p} = 0$ , на других путях, ведущих к критической фазе чистого растворителя, эта величина может быть только меньше (по абсолютному значению) или равно  $RT$ .

Кричевский с сотрудниками первыми экспериментально обнаружили явление расслаивания газовых смесей. Этому вопросу посвящена книга Циклиса [31]. Результаты экспериментальных и теоретических исследований азеотропных смесей при высоких давлениях изложены в [32].

В этом разделе представлены типы обобщенных диаграмм фазовых равновесий как при низких, так и при высоких давлениях. Поиск общих закономерностей фазового поведения смесей в широком интервале температур и давлений связан с классификацией поверхностей равновесия в координатах  $p$ ,  $T$ ,  $x$ . Обычно анализ этой трехмерной поверхности заменяют рассмотрением ее двумерных проекций. В этом случае для бинарных систем наиболее удобна ( $p$ ,  $T$ )-проекция, поскольку фазовые ( $p$ ,  $x$ )- или ( $T$ ,  $x$ )-диаграммы не отражают последовательности осуществления различных типов равновесий.

На ( $p$ ,  $T$ )-диаграммах изображают линии моновариантных равновесий и невариантные точки. Каждый чистый компонент

представлен линией давления пара, которая заканчивается в критической точке равновесия жидкость — газ. (На рисунках эта критическая точка для компонента  $i$  обозначается как  $C_i$ ;  $i = 1, 2$ ; второй компонент является менее летучим).

В бинарной системе критическая фаза обладает одной степенью свободы. Геометрическим местом критических точек, соответствующих последовательности смесей различного состава, является критическая кривая в  $(p, T, x)$ -координатах. Так же будем называть и ее проекцию на плоскость  $p, T$ . В зависимости от типа системы на фазовой диаграмме могут быть одна или несколько критических кривых.

На  $(p, T)$ -диаграммах бинарных систем с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей изображают кривую, отвечающую моновариантным трехфазным равновесиям жидкость — жидкость — газ. Эту кривую называют *трехфазной линией*, а точку пересечения ее с критической кривой — критической конечной точкой ( $C_e$ ).

Моновариантными являются азеотропные равновесия жидкость — газ. Они изображаются на диаграммах линиями, называемыми *азеотропными*. При этом линии, отвечающие положительным азеотропам, в дальнейшем для краткости будем называть «положительными азеотропными линиями», а отвечающие отрицательным азеотропам — «отрицательными азеотропными линиями». Точку пересечения азеотропной линии с критической кривой называют критической азеотропной точкой ( $C_a$ ).

Таким образом, на  $(p, T)$ -диаграммах бинарных систем могут присутствовать следующие линии, отвечающие равновесиям флюидных фаз: линии насыщения для чистых компонентов, критические кривые, линии трехфазных равновесий жидкость — жидкость — газ, азеотропные линии. На приводимых далее диаграммах указываются лишь эти линии; равновесия флюидных и твердых фаз не рассматриваются.

Классификация фазовых диаграмм предложена Скоттом и Ван-Кониенбергом [33] и получила дальнейшее развитие в [34]. Анализ топологических свойств фазовых диаграмм экспериментально изученных систем позволяет выделить 6 основных типов фазового поведения, которые описываются ниже. Примеры экспериментально исследованных бинарных смесей, приводимые для иллюстрации, заимствованы из [34].

**Тип I.** Основная особенность диаграмм этого типа — наличие одной непрерывной критической кривой, соединяющей критические точки чистых компонентов, и отсутствие области расслаивания жидких растворов. На рис. III.20 показаны возможные формы критической кривой. Фазовые диаграммы типа I обычно присущи системам, образованным веществами близкой химической природы и (или) имеющими критические параметры одного порядка.

Почти линейная критическая кривая  $I$  характерна для смесей, образованных веществами с очень близкими критическими пара-

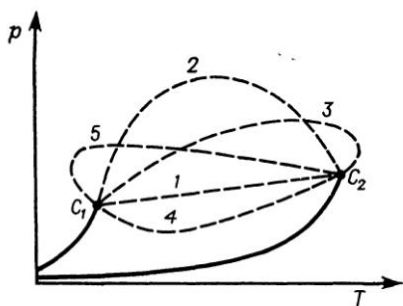


Рис. III.20. Возможные формы критической кривой для систем типа I

метрами ( $\text{CO}_2 + \text{NO}$ , бензол + толуол). При небольших давлениях растворы обнаруживают малые отклонения от закона Рауля.

Выпуклые кривые 2, часто с наличием максимума, характерны для систем со сравнительно большими различиями в критических температурах и объемах чистых компонентов. Например, системы

$\text{Ar} + \text{Kr}$ ,  $\text{Ar} + \text{CH}_4$ ,  $\text{Kr} + \text{CH}_4$ , гексан + гептан, + октан, + декан. Если различия между критическими температурами и объемами компонентов превышают некоторый предел, критическая линия перестает быть непрерывной и обнаруживаются диаграммы типа IV и V.

Наличие максимумов по температуре на критической кривой 3 обычно сочетается с отрицательной азеотропией. На  $(p, T)$ -диаграмме (рис. III.21, а) азеотропная линия располагается ниже линий насыщения компонентов и заканчивается в критической азеотропной точке на критической кривой. В этой точке критическая и азеотропная линии имеют общую касательную.

Рассмотрим последовательность различных равновесий на  $(p, x)$ -диаграммах (рис. III.21, б). При  $T < T_1^{\text{Cr}}$  критические яв-

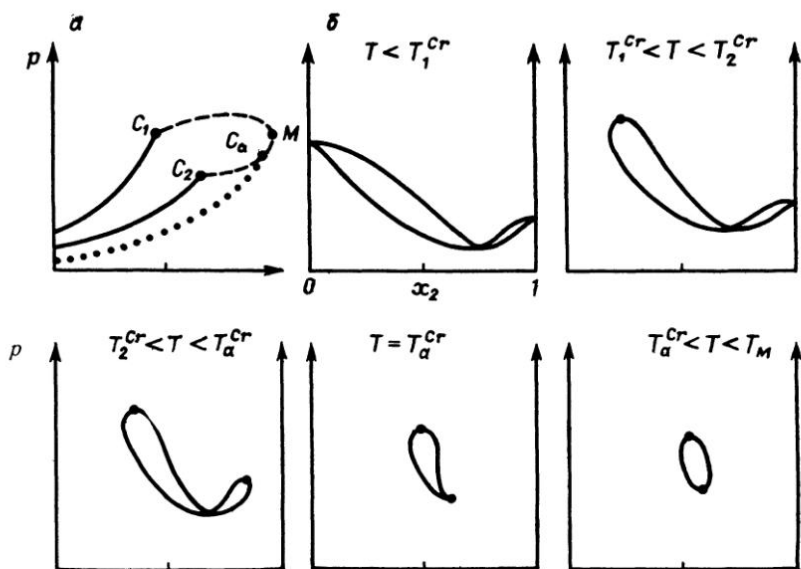


Рис. III.21.  $(p, T)$ - и  $(p, x)$ -Диаграммы (а, б) типа I, вариант 3

ления отсутствуют; температура  $T = T_1^{cr}$  отвечает критической точке первого компонента. Дальнейшее повышение температуры приводит к отделению двухфазной области от оси  $x_2 = 0$ . При  $T = T_2^{cr}$  на диаграмме появляется вторая критическая точка — критическая точка второго компонента. При более высоких температурах ( $T_2^{cr} < T < T_M$ ) на изотерме равновесия присутствуют две критические точки; при  $T = T_a^{cr}$  точка с большим значением  $x_2^{cr}$  отвечает критическому азеотропному состоянию. Наблюдаемое в системах типа I, вариант 3 равновесное сосуществование двух флюидных фаз при температуре, выше критической температуры менее летучего компонента, Скотт назвал расслаиванием газ—газ третьего рода. Системы с критической кривой типа I, вариант 3 встречаются очень редко. Примером могут служить  $\text{HCl} + (\text{CH}_3)_2\text{O}$ , циклопентан + тетраэтилсилан.

Вогнутые критические кривые, часто с наличием минимума по давлению (вариант 4), характерны для смесей полярных веществ с неполярными и для некоторых смесей ароматических углеводородов с алифатическими или алициклическими углеводородами. К этому типу принадлежат системы  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$ , метанол + бензол, гексан + толуол, циклогексан + бензол. Для растворов наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля, часто значительные.

Минимум по температуре на критической кривой (вариант 5) обычно сочетается с наличием положительной азеотропной линии. Как и в варианте 3 азеотропная линия в критической азеотропной точке касается критической кривой. Примерами таких систем являются ацетон + пентан, + гексан, + гептан, вода + пропанол,  $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ .

Рис. III.20 не исчерпывает всех возможных форм критической кривой для систем типа I, т. е. систем, где эта кривая непрерывна. Так более сложную форму имеют критические кривые для смесей аммиак + 2,2,4-триметилпентан, метан + бутан.

**Тип II.** Системы, относимые к типу II, в отличие от предыдущих, характеризуются наличием расслаивания жидких растворов. Это приводит к появлению на  $(p, T)$ -диаграмме (рис. III.22, а) линии трехфазных равновесий жидкость—жидкость—газ и второй критической кривой (для равновесия жидкость—жидкость), которая начинается от верхней критической конечной точки  $C_e$  и продолжается до точки  $C_m$ , отвечающей критическому жидкому раствору в равновесии с твердой фазой. Наклон кривой  $C_e - C_m$  может быть как положительным, так и отрицательным. Трехфазная линия может лежать не только между линиями насыщения чистых компонентов, как изображено на рисунке, но и располагаться выше их. Однако всегда  $T_e^{cr} < T_1^{cr}$ . Фазовые диаграммы могут быть усложнены положительными или отрицательными азеотропными линиями. Вследствие этого при низких температурах и давлениях можно выделить 4 варианта  $(p, x)$ -диаграмм (рис. III.22, б):



1. Трехфазная линия лежит между линиями насыщения чистых компонентов, азеотропных линий нет. Такие диаграммы имеют растворы ограниченно смешивающихся веществ с очень разными летучестями. Например, пентан + нитробензол,  $\text{CO}_2$  + октан, +декан, +октанол.

2. Дополнительно к предыдущему случаю имеется положительная азеотропная линия. Такой вид диаграмм более редок, но встречается для некоторых водных систем, например, вода + фенол.

3. Линия трехфазных равновесий жидкость—жидкость—газ лежит выше кривых давлений пара чистых компонентов, что приводит к существованию гетероазеотропных равновесий трех фаз. Этот вид диаграмм очень распространен во всех случаях, когда раствор состоит из ограниченно смешивающихся компонентов с близкими давлениями паров. Примерами могут служить смеси перфторалканов или перфторциклоалканов с соответствующими углеводородами.

4. По сравнению с 1-м вариантом добавляется отрицательный гомоазеотроп. Такие случаи чрезвычайно редки. На кривой избыточной энергии Гиббса положительные значения  $g^E$  в области расщепления переходят в отрицательные в районе азеотропа. Примером является система уксусная кислота + триэтиламин.

**Тип III.** Тогда, когда область расщепления большая и трехфазная линия продолжается в сторону высоких температур, критическая кривая разрывается и тип II переходит в тип III. Послед-

ний характеризуется отсутствием непрерывной критической кривой, соединяющей критические точки чистых компонентов  $C_1$  и  $C_2$ .

Одна критическая кривая начинается в точке  $C_1$  и заканчивается в



Рис. 111.22.  $(p, T)$ - и  $(p, x)$ -Диаграммы (а, б) типа II

верхней критической конечной точке  $C_e$ . Эта кривая обычно весьма коротка, порядка нескольких градусов. Вторая критическая кривая начинается в критической точке менее летучего компонента  $C_2$  и продолжается в районе высоких давлений вплоть до появления твердой фазы.

Возможны 4 различных варианта формы этой критической кривой (рис. III.23, а):

1. Кривая сначала имеет максимум по давлению, затем минимум, после чего с отрицательным наклоном уходит в область высоких давлений. Такую форму имеют критические кривые в смесях двуокиси углерода с нормальными алканами от  $C_{13}$  до  $C_{30}$ , а также в системах этан + метанол, метан + метилциклопентан.

2. Похожее фазовое поведение могут проявлять и системы с критической кривой без экстремумов. К ним относятся  $CO_2$  + сквален, + 2,5-гександиол, этан + нитрометан, + N, N-диметилформамид.

3. Отличительной особенностью многих систем типа III является минимум по температуре на критической кривой 3. Впервые система такого типа — аммиак + азот — была эксперимен-

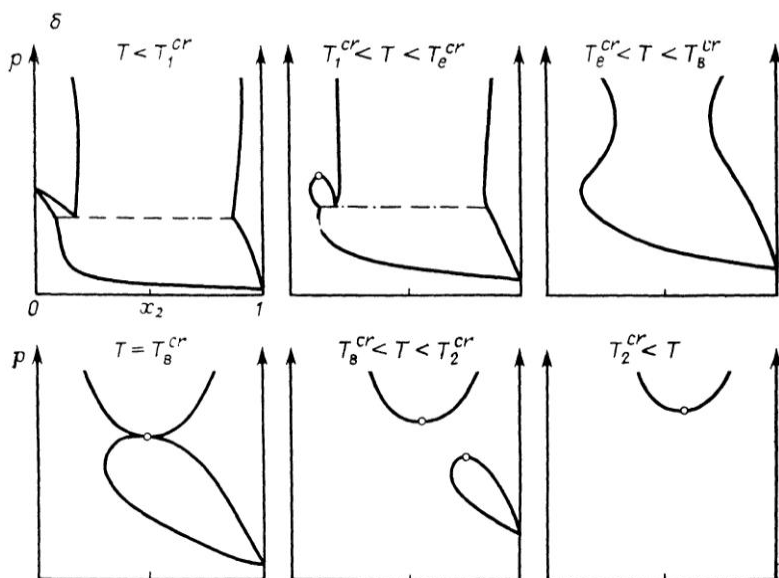
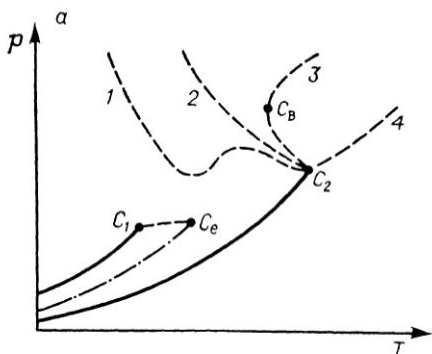


Рис. III.23. ( $p, T$ )- и ( $p, x$ )-Диаграммы типа III (б — вариант 3)

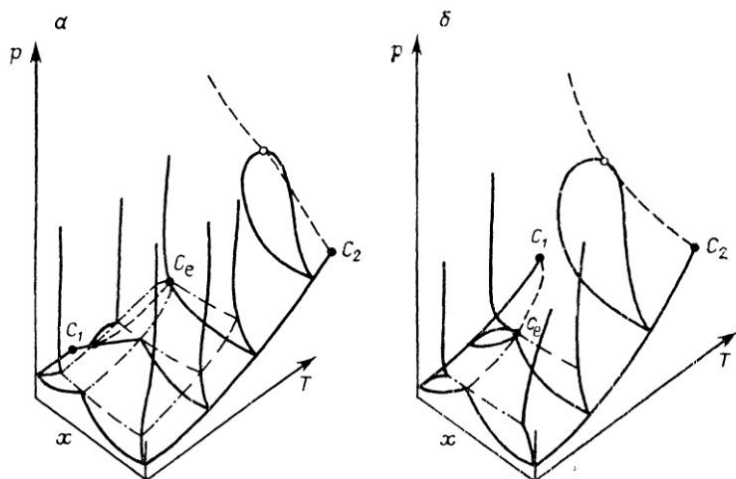


Рис. III.24.  $(p, T, x)$ -Поверхности для систем с гетероазетропом:  $a$  — температура конечной критической точки  $C_e$  лежит между критическими температурами чистых компонентов;  $b$  — эта температура меньше критических температур обоих компонентов

тально исследована Кричевским [35]. На рис. III.23,  $b$  прослежена эволюция фазовых  $(p, x)$ -диаграмм для подобных систем. При низких температурах диаграмма аналогична представленной на рис. III.22,  $b, 1$ . При  $T = T_1^{cr}$  появляется критическая точка равновесия жидкость—газ, которая существует вплоть до температуры конечной критической точки  $C_e$  ( $T_e^{cr}$ ). Изотермы для  $T_e^{cr} < T < T_B^{cr}$  ( $T_B^{cr}$  — температура, отвечающая точке  $S_B$  на рис. III.23,  $a$ ), указывают на существование максимума растворимости первого компонента во втором при повышенных давлениях. В точке  $S_B$ , называемой двойной гомогенной точкой, двухфазная область разделяется на две части, имеющие общую критическую точку. Нижняя часть отвечает равновесию жидкость—газ и при повышении температуры вырождается в критическую точку менее летучего компонента. Верхняя часть двухфазной области соответствует так называемому равновесию газ—газ второго рода и продолжает существовать при температурах выше критической  $T_2^{cr}$ . В настоящее время обнаружено несколько десятков систем такого типа, например, аммиак+азот, +аргон, +метан, вода + этан, +бензол, +двуокись углерода, неон + + криптон.

4. Несколько иначе проходит эволюция изотерм фазовых равновесий для систем с критической кривой 4. В этом случае нет ни одной изотермы с двумя или более критическими точками; от третьей диаграммы на рис. III.23,  $b$  сразу происходит переход к шестой. Двухфазное равновесие при  $T > T_2^{cr}$  называют равновесием газ—газ первого рода. За исключением системы вода + аргон,

все системы этого типа содержат в качестве одного из компонентов гелий.

Заметим, что термин «равновесие газ—газ», предложенный Камерлинг-Оннесом является, по-видимому, не совсем удачным и многие исследователи считают более предпочтительным термин «равновесие флюид—флюид» [36].

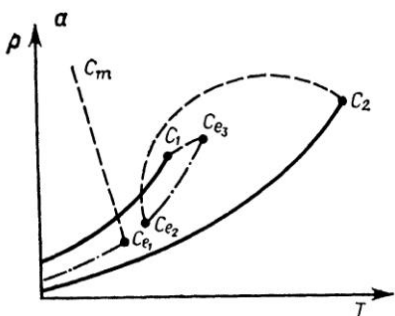
В рассмотренных вариантах типа III трехфазная линия располагалась между кривыми давления паров чистых компонентов. В некоторых случаях она лежит выше линий насыщения компонентов, что свидетельствует о гетероазетропии. При этом возможны две ситуации, изображенные на рис. III.24: *a* — трехфазная линия доходит до температуры более высокой, чем температура критической точки первого компонента; *б* — температура конечной критической точки  $C_e$  меньше критических температур обоих чистых компонентов. Интересной особенностью систем, имеющих диаграммы этого типа, является то, что давление пара при гетероазетропном равновесии вблизи верхней конечной критической точки больше суммы давлений паров чистых компонентов при той же температуре.

Системы вода + диэтиловый эфир, +1-бутен, +этоксизтанол имеют диаграммы, изображенные на рис. III.24, *a*. Для водных растворов пентана, гексана, гептана, циклогексана наблюдаются диаграммы, представленные на рис. III.24, *б*.

**Тип IV.** Системы, относящиеся к этому типу, отличаются особенно сложным фазовым поведением (рис. III.25). Критическая кривая, начинающаяся в критической точке менее летучего компонента  $C_2$ , заканчивается в нижней конечной критической точке  $C_{e_2}$  на трехфазной линии. Таким образом, в начале это критическая кривая равновесия жидкость—газ, затем, меняя непрерывно свой характер, она становится критической кривой равновесия жидкость—жидкость. Линия трехфазных равновесий  $C_{e_2} - C_{e_3}$  обычно очень коротка. Верхняя конечная критическая точка  $C_{e_3}$  связана небольшой критической кривой с критической точкой первого компонента  $C_1$ . В низкотемпературной области есть еще одна трехфазная линия, заканчивающаяся верхней конечной критической точкой  $C_{e_1}$ . В этой точке начинается третья критическая линия  $C_{e_1} - C_m$ , которая продолжается в область высоких давлений до границы, отвечающей критическому жидкому раствору в равновесии с твердой фазой. Более ясное представление о фазовом поведении типа IV можно получить, рассматривая ( $p, x$ )-диаграммы при различных температурах (рис. III.25, *б*). При температурах  $T < T_{e_1}^{cr}$  растворы расслаиваются; при  $T_{e_1}^{cr}$  расслаивание исчезает и появляется вновь при  $T_{e_2}^{cr}$ . В области температур от  $T_{e_2}^{cr}$  до  $T_2^{cr}$  происходит эволюция критической точки равновесия жидкость—жидкость в критическую точку равновесия жидкость—газ менее летучего компонента.

При  $T = T_1^{cr}$  появляется вторая критическая точка, которая исчезает при температуре  $T_{e_3}^{cr}$  вместе с трехфазным равновесием.

Примеров систем такого типа обнаружено не много: метанол + 1-гексен, +2-метил-1-пентен, +2,3-диметил-1-бутен, а также несколько полимерных систем: циклогексан + полистирол, бензол + полиизобутилен.



**Тип V.** Диаграммы фазовых равновесий типа V качественно похожи на высокотемпературную часть диаграмм типа IV. Две критические кривые ( $C_1 - C_{e_2}$  и  $C_2 - C_{e_1}$ ) соединяют критические точки чистых компонентов с соответствующими ко-

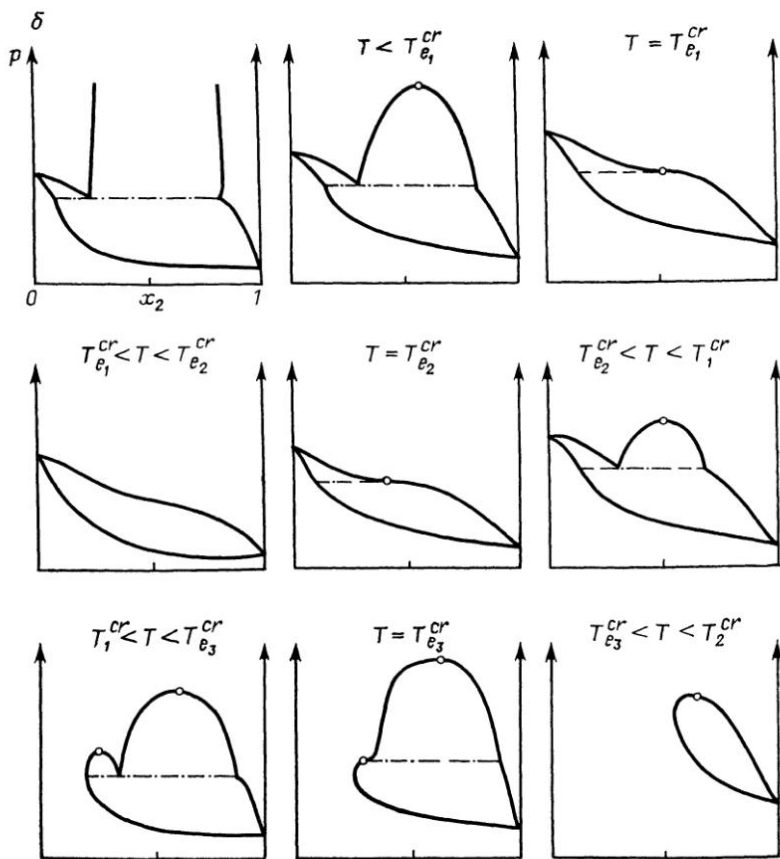


Рис. III.25.  $(p, T)$ - и  $(p, x)$ -Диаграммы (а, б) типа IV

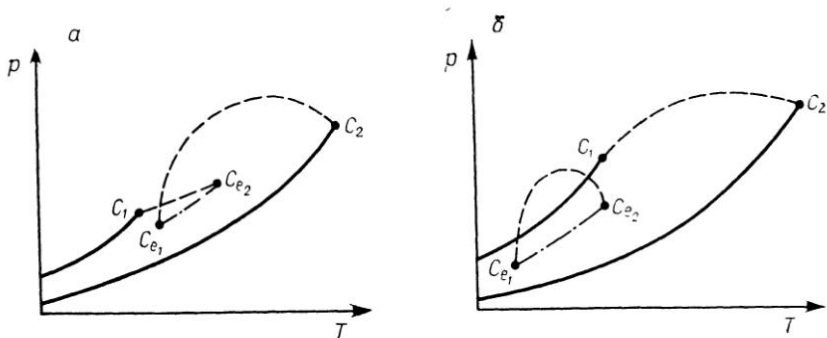


Рис. III.26. ( $p, T$ )-Диаграмма типа V (а) и VI (б)

нечными критическими точками на единственной трехфазной линии  $C_{e_1} - C_{e_2}$  (рис. III.26, а). Заметим, что нижняя конечная критическая точка может отвечать температуре как ниже, так и выше  $T_1^c$ .

Тип V фазового поведения достаточно распространен среди систем, компоненты которых значительно различаются по критическим параметрам: этан + этанол, +1-пропанол, +1-бутанол, метан + гексан, +2-метилпентан. При невысоких температурах жидкие растворы являются гомогенными во всей концентрационной области. Но около критической точки более летучего компонента существует температурный интервал, в котором происходит расслаивание жидкого раствора.

Иногда критическая кривая  $C_2 - C_{e_1}$  заканчивается в области существования твердой фазы и нижняя конечная критическая точка  $C_{e_1}$  становится метастабильной.

Для характеристики взаимной растворимости жидкостей в таких системах Роулинсон предложил термин *абсолютная несмешиваемость*: ни при какой температуре (от границы твердая фаза — жидкость до критической кривой жидкость — газ) полная смешиваемость жидкостей отсутствует. Примерами являются системы метан + гептан, +2-метилгексан, +толуол.

**Тип VI.** Фазовые диаграммы типа VI во многом похожи на диаграммы типа II и отличаются от них только наличием нижней конечной критической точки (рис. III.26, б). Такое фазовое поведение обнаруживается для систем сложной химической природы, где оба компонента или один из них способны и к самоассоциации, и к образованию смешанных ассоциатов. Обычно одним из компонентов этих систем является вода или тяжелая вода.

Критические кривые на рис. III.26, б, начинающиеся в конечных критических точках  $C_{e_1}$  и  $C_{e_2}$ , соединяются в точке верхнего критического давления (гиперкритической точке, где  $dT^{cr}/dp = \pm\infty$ ). При более высоких давлениях раствор остается гомогенным во всей области концентраций. Диаграммы, подобные изображенным на рис. III.26, б, обнаружены в системах вода + 2-бутанол, +2-бутоксигетанол.

Возможен вариант, когда критические кривые, идущие из точек  $C_{e1}$  и  $C_{e2}$ , расходятся и не образуют замкнутой куполообразной области. В этом случае область несмешиваемости увеличивается с возрастанием давления. Известны две такие системы: тяжелая вода +3-метилпиридин и вода +4-метилпиперидин.

В системах вода +2-метилпиридин, +3-метилпиридин, тяжелая вода +4-метилпиридин при низких давлениях растворы остаются гомогенными. Расслаивание возникает только при высоких давлениях. Куполообразная область ограниченной смешиваемости жидкостей на рис. III.26, б в этом случае обращена вниз.

Наконец, возможна комбинация последнего варианта с первым. Область расслаивания существует при низких и высоких давлениях, а при средних компоненты смешиваются во всех соотношениях. Единственным примером служит система тяжелая вода +2-метилпиридин.

Мы рассмотрели типы фазовых диаграмм экспериментально исследованных бинарных систем. В ряде работ сделаны успешные попытки описать типы фазового поведения на основе уравнений состояния. Скотт и Ван-Кониенберг [33] показали возможность применения одножидкостной модели уравнения состояния Ван-ден-Ваальса для качественного описания наблюдаемых типов фазовых диаграмм. Они выделили области значений параметров модели, соответствующих каждому типу (кроме типа VI), и предсказали существование новых, экспериментально еще не обнаруженных типов фазовых диаграмм.

На основе одножидкостной модели уравнения состояния в [37] изучено фазовое поведение бинарных леннард-джонсовских систем. Несмотря на некоторые упрощения, эта модель качественно верно описывает фазовые диаграммы большинства реальных смесей. Выявлены некоторые новые типы диаграмм, в частности, установлена возможность сосуществования одной газовой и трех жидких фаз в четырехфазной точке бинарной системы. Эта ситуация реализуется в пяти типах фазовых диаграмм, которые пока экспериментально не обнаружены. В результате анализа зависимостей фазового поведения бинарных систем от межмолекулярного взаимодействия компонентов точно локализованы границы между типами в пространстве параметров модели.

Бошкову [38] удалось определить область значений параметров уравнения состояния, описывающего фазовое поведение типа VI.

## ТРОЙНЫЕ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

В технологической практике, при расчетах процессов разделения смесей исследователь, как правило, встречается с многокомпонентными системами. Тройные системы тоже следует относить к многокомпонентным, и они выделены с заглавии с целью подчеркнуть их особое значение. В системах из трех компонентов проявляются все специфические свойства многокомпонентных систем, но они в то же время относительно проще при экспериментальном исследовании, фазовые диаграммы тройных систем удобны для графического представления. Для большого числа тройных систем имеются надежные экспериментальные данные о равновесиях жидкость — пар и жидкость — жидкость — пар, об азеотропных свойствах и т. п. Поэтому на примере тройных систем оказывается удобным иллюстрировать термодинамические закономерности, справедливые для многокомпонентных систем вообще, проверять надежность методов расчета равновесий в многокомпонентных системах.

Несмотря на значение и сложность многокомпонентных систем, настоящая глава будет краткой. Дело в том, что центральной проблеме — методам априорного расчета равновесий жидкость — пар в многокомпонентных системах — посвящены гл. VII—IX. На особенностях экспериментального изучения равновесия жидкость — пар в тройных и многокомпонентных системах и методах проверки термодинамической согласованности данных мы остановимся в гл. V и VI. Некоторые общие термодинамические соотношения, применимые к системам с любым числом компонентов, обсуждались в гл. III.

Значительный вклад в изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах, в основе которого лежит детальный анализ процессов открытого испарения (конденсации) и установление термодинамикотопологических закономерностей в структуре диаграмм равновесия жидкость — пар, развито в работах Жарова и Серафимова [39]. Попытка более или менее подробного пересказа содержания этой оригинальной и обстоятельной монографии вряд ли будет оправданной, тем более потому, что одно из достоинств ее — строгость и последовательность изложения. Некоторые вопросы термодинамической теории равновесий жидкость — пар в многокомпонентных системах решены авторами настоящей книги (Морачевский и Смирнова) в работах, выполненных совместно со Сторонкиным. Эти результаты также достаточно полно отражены в отечественной монографической литературе, в частности, в указанной в предыдущих главах монографии Сторонкина, в монографиях Когана.

В связи со сказанным, в настоящую главу включен только материал, необходимый для цельности построения книги, и очень кратко упомянуты основные результаты исследования названных выше проблем с указанием основной литературы.

## IV.1. ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ

По мере увеличения числа компонентов системы диаграммы равновесия жидкость—пар резко усложняются, становятся все менее доступными для удобного геометрического представления. Для изображения состава тройных систем применяется треугольник концентраций, обычно это равносторонний треугольник Гиббса, изредка диаграммы строятся на прямоугольном треугольнике (см., например, рис. VI.5). С целью изображения состава четырехкомпонентных систем надо пользоваться уже тетраэдром. Обычно при графическом представлении данных для четверных



систем строят сечения тетраэдра какой-либо плоскостью. Изображение состава систем с большим числом компонентов ( $n$ -компонентных) требует применения геометрического образа, имеющего  $n - 1$  измерение.

В разд. III.1 подробно рассмотрена связь между кривыми энергии Гиббса  $g(x)$  и  $g(y)$  для жидкой и паровой фаз и видом диаграммы равновесия жидкость—пар для двойных систем различных типов. Аналогичные связи между функцией  $g(T, p, x_i)$  и диаграммами равновесия существуют, разумеется, и в многокомпонентных системах. В случае тройных систем для заданных значений  $T$  и  $p$  представим над плоскостью треугольника поверхности  $g(x_1, x_2)$  и  $g(y_1, y_2)$ . В силу условий устойчивости эти поверхности обращены выпуклостью к плоскости треугольника составов. При значениях  $T$  и  $p$ , отвечающих условиям сосуществования жидкости и пара, поверхности пересекаются. Точки на обеих поверхностях, отвечающие составам равновесных фаз, жидкости и пара, имеют общую касательную плоскость. Прямая, соединяющая точки касания, окажется одною из нод жидкость—пар в тройной системе. На осях, построенных из вершин треугольника концентраций, касательная плоскость отсекает отрезки, которые определяют значения химических потенциалов компонентов в равновесных фазах.

Перейдем к рассмотрению диаграмм равновесия жидкость—пар в тройных системах на конкретных примерах. При этом в качестве примеров приводятся системы, отличающиеся по типу диаграмм, и такие, для которых надежные экспериментальные данные получены, главным образом, в работах авторов книги.

Трехкомпонентные двухфазные системы жидкость—пар обладают тремя степенями свободы и из этого следует, что заданием состава одной из фаз и температуры или давления однозначно определяется состояние системы.

Диаграммы состояния тройных систем строят, как правило, в условиях постоянства общего давления или температуры. В первом случае над треугольником концентраций располагается поверхность температуры кипения раствора и над нею поверхность конденсации. Поверхности сходятся над углами треугольника (температуры кипения и конденсации чистых компонентов) и касаются друг друга в точках бинарных и тройных азеотропов, если таковые в системе образуются. Между поверхностями заключена гетерогенная область.

Для изотермических условий будем иметь поверхность конденсации  $p(y_1, y_2)$  и над нею поверхность давления пара над раствором  $p(x_1, x_2)$ . Заметим, что в случае систем, в которых раствор является идеальным, поверхность  $p(x_1, x_2)$  будет плоской.

Графически данные о равновесии жидкость—пар в тройных системах обычно представляют в виде проекций изотермо-изобар поверхности температуры кипения или проекций изотермо-изобар поверхности давления пара. Для иллюстрации приведем раз-

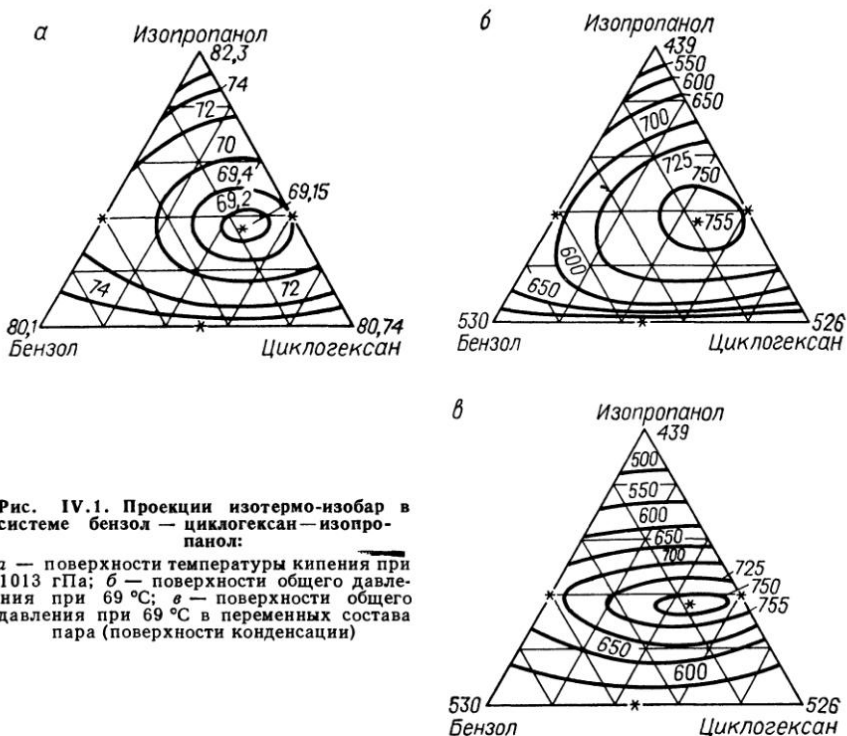


Рис. IV.1. Проекция изотермо-изобар в системе бензол — циклогексан — изопропанол:

*а* — поверхности температуры кипения при 1013 гПа; *б* — поверхности общего давления при 69 °С; *в* — поверхности общего давления при 69 °С в переменных состава пара (поверхности конденсации)

личные диаграммы для системы бензол—циклогексан—изопропанол (рис. IV.1) [40]. В системе, как видно, образуются три бинарных азеотропа и тройной азеотроп. Все азеотропы характеризуются минимумом температуры кипения (максимумом давления пара). Бинарные азеотропы порождают «лощины» на поверхности температуры кипения и «хребты» на поверхности давления пара. Лощины и хребты принято называть складками поверхности. Пересечение складок (точнее — пересечение лощинных или хребтовых линий) определяет состав тройного азеотропа. Рис. IV.1, *а*, *б* построены в переменных состава раствора, иначе говоря, изотермо-изобары на этих диаграммах являются проекциями сечений поверхности температуры кипения раствора и поверхности давления пара над раствором плоскостями, отвечающими указанному значению температуры и давления. На рис. IV.3, *в* построена диаграмма в переменных состава пара, это проекция сечения поверхности конденсации. Для растворов, точки состава которых расположены на одной из изотермо-изобар диаграммы (рис. IV.1, *б*), составы равновесного пара должны лежать на соответствующей изотермо-изобаре диаграммы рис. IV.1, *в*.

На рис. IV.2 изображена диаграмма для системы бензол—циклогексан—метанол. В этой системе есть три бинарных азеотропа,

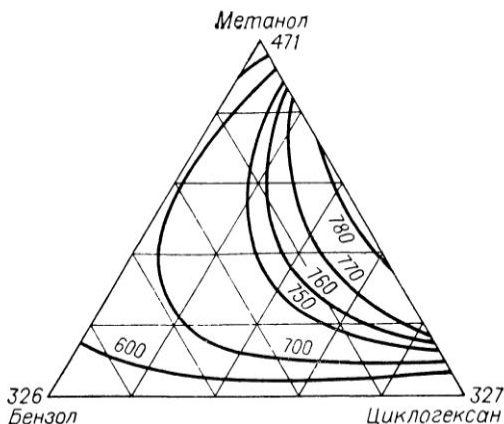


Рис. IV.2. Проекция изотермо-изобар поверхности общего давления при 55 °С в системе бензол—циклогексан—метанол

но тройной азеотроп не образуется. Наибольшим давлением пара (наименьшей температурой кипения) обладает бинарный азеотроп метанол—циклогексан. Не требуют иллюстрации более простые системы, в которых, например, образуется только один бинарный азеотроп или два бинарных азеотропа одного типа.

Более сложны и достаточно распространены системы, в которых образуется седловинный азеотроп; состав последнего лежит в точке пересечения ложинной и хребтовой линий. Подобную диаграмму имеет система ацетон—этанол—хлороформ (рис. IV.3) [41]. Здесь образуется азеотроп с минимумом температуры кипения в системе хлороформ—этанол и азеотроп ацетон—хлороформ с максимальной температурой кипения (для системы ацетон—хлороформ отклонение от идеального поведения отрицательно). Тройной седловинный азеотроп имеет промежуточную температуру кипения, 63,2 °С.

Необычна диаграмма в системе уксусная кислота—муравьиная кислота—вода (рис. IV.4) [42], где две пары компонентов не образуют азеотропной смеси, в третьей паре, между водой и муравьиной кислотой существует азеотроп с максимумом температуры кипения, и образуется тройной седловинный азеотроп. Температура кипения тройного азеотропа 107,05 °С, несколько ниже, чем бинарного азеотропа вода—муравьиная кислота. Отметим, что до настоящего времени, насколько нам известно, не изучено экспериментально ни одной тройной системы, в которой бы образовывался тройной азеотроп с максимумом температуры кипения.

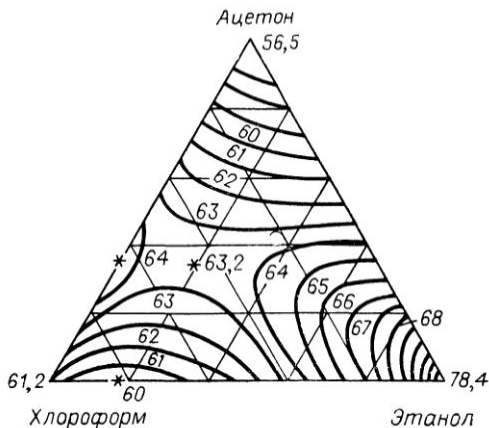


Рис. IV.3. Проекция изотермо-изобар поверхности температуры кипения при 1013 гПа в системе ацетон—хлороформ—этанол

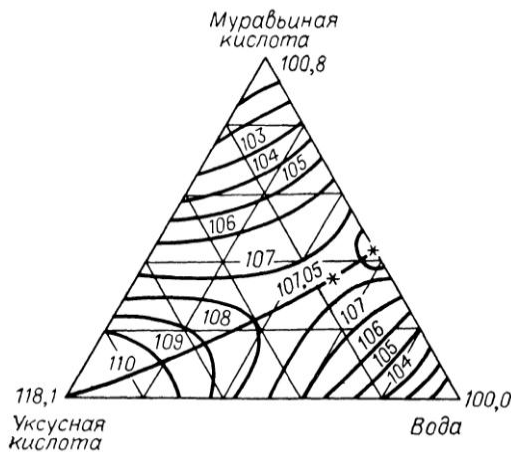
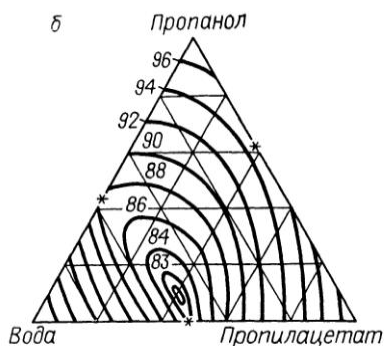
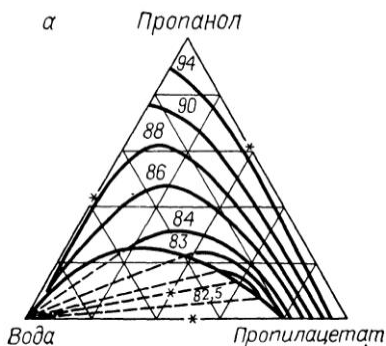


Рис. IV.4. Проекция изотермо-изобар поверхности температуры кипения при 1013 гПа в системе уксусная кислота (А) — муравьиная кислота (В) — вода (С)

Рассмотрим кратко диаграммы тройных систем с расслаиванием жидкой фазы. В качестве примера возьмем систему пропанол — пропилацетат — вода, изученную с большой подробностью [43]. На диаграмме рис. IV.5, а построены проекции изотермо-изобар поверхности температуры кипения, на ней же нанесена

бинодальная кривая и ноды жидкость—жидкость при температурах кипения растворов. В системах с расслаиванием поверхность температуры кипения не гладкая, над областью существования двух жидких фаз она имеет вид линейчатой поверхности, образо-



9

Рис. IV.5. Проекция изотермо—изобар в системе вода—пропилацетат—пропанол: а — поверхности температуры кипения при 1013 гПа; б — поверхности температуры кипения при 266,6 гПа; в — общего давления при 80 °С

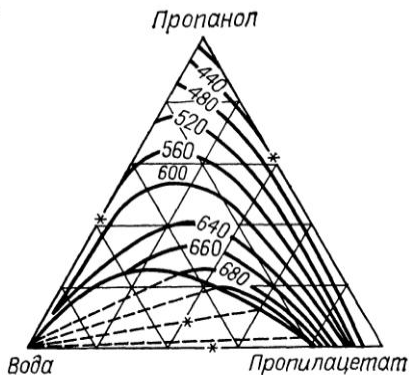


Рис. IV.6. Взаимная растворимость компонентов и составы пара расслаивающихся растворов в системе вода—пропилацетат—пропанол при температурах кипения [давление—1013 гПа; состав—%(масс.)]

ванной нодами жидкость—жидкость, каждая из которых соединяет составы жидких слоев, кипящих при одинаковой температуре. Поверхность конденсации имеет такой же вид, как и для тройных двухфазных систем жидкость—пар (см. рис. IV.5, б). На рис. IV.5, в построены проекции изотермоизобар поверхности общего давления над гомогенными и расслаивающимися растворами.

В случае трехфазных равновесий жидкость—жидкость—пар составы пара, равновесного с расслаивающимся раствором, лежат на линии, которая располагается над областью расслаивания (в этом случае пар после конденсации разделяется на два жидких слоя) или над областью, отвечающей гомогенным растворам (при конденсации нет расслоения). Первый случай реализуется в рассмотренной системе пропанол—пропилацетат—вода (рис. IV.6), второй, например, в системе втор. бутанол—трет. бутанол—вода (рис. IV.7).

Тройной гетероазеотроп образуется тогда, когда какая-то пара сопряженных жидких слоев кипит при минимальной температуре в сравнении с жидкими слоями соседних составов (обладает максимальным давлением пара). При этом под составом тройного гетероазеотропа понимают состав пара, равновесного с этими жидкими слоями. При образовании тройного гетероазеотропа существует линейная связь между составами трех равновесных фаз, состав пара (гетероазеотропа) лежит на соответствующей ноды жидкость—жидкость или на продолжении такой ноды. В первой из взятых для примера систем (см. рис. IV.6) образуется

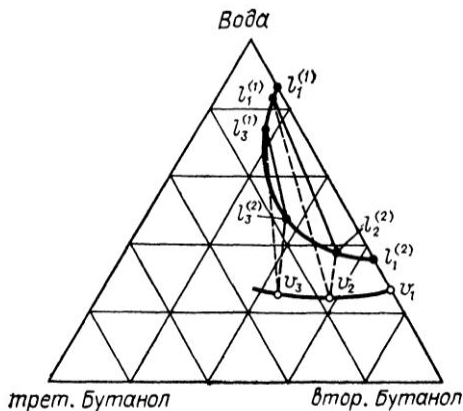
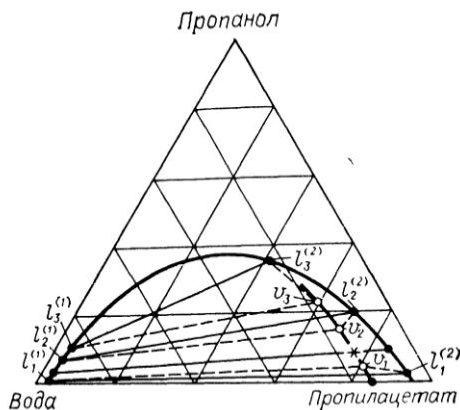


Рис. IV.7. Составы равновесных фаз при температурах кипения в системе трет. бутанол — втор. бутанол — вода при 1013 гПа

тройной азеотроп, ему отвечает состав пара  $v_2$ , который лежит на ноде  $l_2^{(1)} - l_2^{(2)}$ . Во второй системе (см. рис. IV.7) тройной гетероазеотроп не образуется. В тройных гетероазеотропных системах линейная связь между составами трех фаз снижает число степеней свободы, эти системы являются моновариантными, как и все азеотропные системы.

Отметим, что к настоящему времени известны только тройные гетероазеотропы, обладающие минимальной температурой кипения (максимальным давлением пара), обычно они встречаются в тройных системах, где расслаивается одна из бинарных систем. Затруднительно привести примеры гетероазеотропных систем с большой областью расслаивания, включающей две бинарные системы. Сложные гетероазеотропные системы, в которых образуются три сосуществующие жидкие фазы, изучены в работе [44].

Мы не имеем возможности подробнее остановиться на структуре диаграмм равновесия жидкость—пар и жидкость—жидкость—пар в тройных и более сложных системах. Наиболее подробно и наглядно диаграммы таких систем представлены в [39], особенно полезны графические построения для четырехкомпонентных систем. Хорошие диаграммы для тройных систем приведены в учебнике по физической химии под ред. Б. П. Никольского [45] (обычно в учебной литературе этим вопросам уделяется минимальное внимание). Для ознакомления с общими способами изображения состава многокомпонентных систем и построения для них диаграмм состояния можно рекомендовать заслуженную книгу Аносова и Погодина [46].

#### IV.2. ПРОЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОВ КОНОВАЛОВА И ВРЕВСКОГО В ТРОЙНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Законы Коновалова и Вревского устанавливают взаимосвязь между изменениями параметров состояния системы — состава, температуры и давления, лежат в основе теории и практики перегонки и ректификации двойных систем. Очевидно, что закономерности, аналогичные законам Коновалова и Вревского, существуют и для систем с большим числом компонентов.

Второй закон Коновалова (закон Гиббса—Коновалова), утверждающий равенство составов сосуществующих фаз при условиях экстремума температуры и давления, применим к двухфазным системам любой природы и с любым числом компонентов, это положение известно давно.

Вопрос о проявлении первого закона Коновалова в многокомпонентных и, в частности, тройных системах был исследован в работах Сторонкина и его сотр. Формулировки первого закона Коновалова (III.30) и (III.31) следуют из уравнения Ван-дер-Ваальса для двойных систем, для многокомпонентных систем

рассмотрение основывается на обобщенном уравнении (III.17), которое в случае тройных систем принимает вид:

$$v^{(l v)} dp - s^{(l v)} dT = \varphi_1 dx_1 + \varphi_2 dx_2, \quad (IV.1)$$

где

$$\varphi_1 = \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} (y_1 - x_1) + \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} (y_2 - x_2);$$

$$\varphi_2 = \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} (y_1 - x_1) + \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} (y_2 - x_2).$$

Уравнение (IV.1) записано в переменных состава раствора; при постоянной температуре это будет уравнение поверхности давления пара, при постоянном давлении — поверхности температуры кипения. Если же уравнение Ван-дер-Ваальса записать в переменных состава пара, то получим уравнения поверхностей конденсации.

Специфика многокомпонентных систем состоит в том, что в них можно осуществить бесконечное множество способов изменения состава, тогда как в двойных системах возможен только один способ ( $dx_1 = -dx_2$ ). Рассмотрим для простоты тройные системы. Каждому способу изменения состава тройного раствора в концентрационном треугольнике отвечает семейство кривых составов, уравнение которого в общем виде можно записать так:

$$F(x_1, x_2, c) = 0, \quad (IV.2)$$

где  $c$  — параметр, путем варьирования значений которого можно получить уравнение любой кривой семейства.

Вопрос о применимости первого закона Коновалова к тройным системам должен решаться конкретно для каждого способа изменения состава раствора. Примем, что закон выполняется, если справедливы следующие простые неравенства, аналогичные (III.30) и (III.31) \*:

$$\begin{aligned} (dp/dx_i)_{T, F=0} &\geq 0 \quad \text{при } y_i \geq x_i; \\ (dT/dx_i)_{p, F=0} &\leq 0 \quad \text{при } y_i \geq x_i. \end{aligned} \quad (IV.3)$$

Уравнение (IV.1) описывает влияние изменения состава тройного раствора на давление и температуру сосуществования раствора и пара при любом способе изменения состава. Накладывая на (IV.1) условие (IV.2), мы получим ответ на интересующий нас вопрос.

Наиболее интересны такие пути изменения состава раствора, которые задаются ходом каких-либо естественных или технологических процессов. В работе [48] было показано, что при практически важном способе изменения состава путем добавления одного

---

\* Несколько иное толкование проявлений закона Коновалова в многокомпонентных системах содержится в [47].

из компонентов (движение по секущим треугольника концентраций) соотношения (IV.3) могут быть нарушены. Иначе говоря, возможны случаи, когда в какой-то области составов раствора добавление компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе, приведет не к повышению, а к понижению давления пара. Существование таких областей связано со складками на поверхностях давления и температуры, они возможны только в тройных (многокомпонентных) системах, в которых образуются азеотропные смеси. Размеры этих областей весьма различны, в некоторых системах они значительны [49].

Соотношения (IV.3) с неизбежностью выполняются при изменении состава по кривым открытого испарения, в ходе непрерывных открытых фазовых процессов (уравнение кривых открытого испарения в разд. IV.3). Эта закономерность была установлена Шрейнемакерсом еще в начале века, подробно обоснована Хаазе [50].

Остановимся еще на одном способе изменения состава раствора — по кривым термодинамического упрощения, понятие о которых было введено Сторонкиным. *Кривые упрощения* — это линии, при движении по которым химические потенциалы двух компонентов из трех (в случае тройных систем) изменяются на равные величины. На кривых упрощения соотношения закона Коновалова строго выполняются [40, 48, 49]. Кривые термодинамического упрощения интересны тем, что именно при изменении состава по ним тройная система ведет себя подобно бинарной, смесь двух компонентов можно рассматривать как один. Ход кривых упрощения, их отклонение от секущих концентрационного треугольника, дает наглядное представление о степени неидеальности раствора (в случае идеального раствора кривые упрощения будут совпадать с секущими).

Для иллюстрации сказанного приведены диаграммы на рис. IV.8 и IV.9. На рис. IV.9, а видна область составов, где добавление к раствору бензола, содержание которого в паре больше, чем в растворе, приводит к некоторому снижению общего давления. Диаграмма (рис. IV.9, б) вполне подобна диаграммам для двойных систем.

Различными путями можно показать, что закономерности, аналогичные первому закону Вревского, справедливы для двухфазных систем жидкость—пар с любым числом компонентов. Такой вывод следует, по существу, из полученного ранее уравнения (III.35), которое может быть записано для системы с любым числом компонентов:

$$(d \ln p_i/dT)_{x_j} = L_i/RT^2. \quad (IV.4)$$

Используя (IV.4), нетрудно получить соотношение:

$$\left[ \frac{d \ln (y_i/y_k)}{dT} \right]_{x_j} = \frac{L_i - L_k}{RT^2}. \quad (IV.5)$$



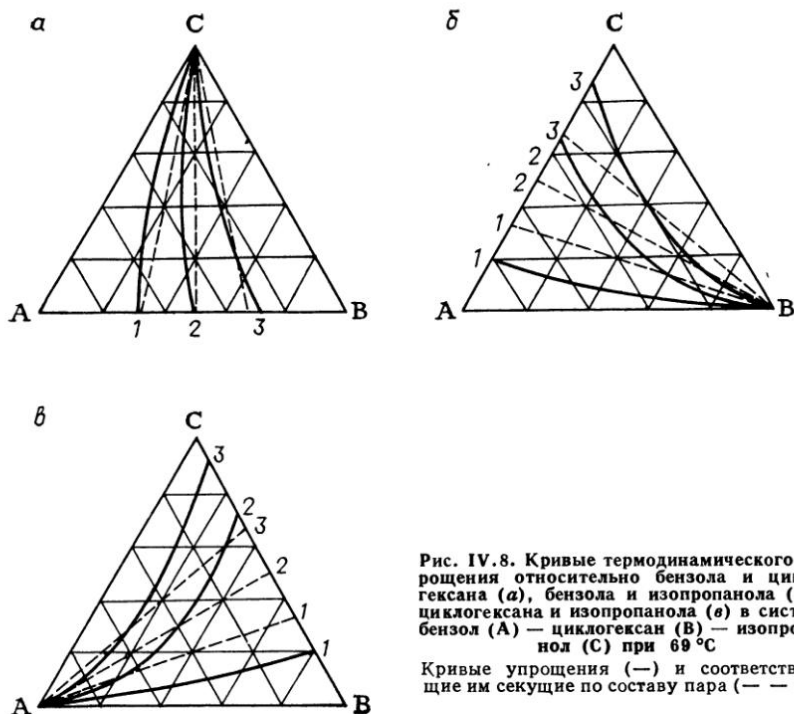


Рис. IV.8. Кривые термодинамического упрощения относительно бензола и циклогексана (а), бензола и изопропанола (б), циклогексана и изопропанола (в) в системе бензол (А) — циклогексан (В) — изопропанол (С) при 69 °С

Кривые упрощения (—) и соответствующие им секущие по составу пара (---)

Из (IV.5) следует, что в двухфазных системах раствор—пар с любым числом компонентов при повышении температуры раствора заданного состава его пар начнет обогащаться  $i$ -м компонентом по сравнению с  $k$ -м компонентом, если  $L_i > L_k$ .

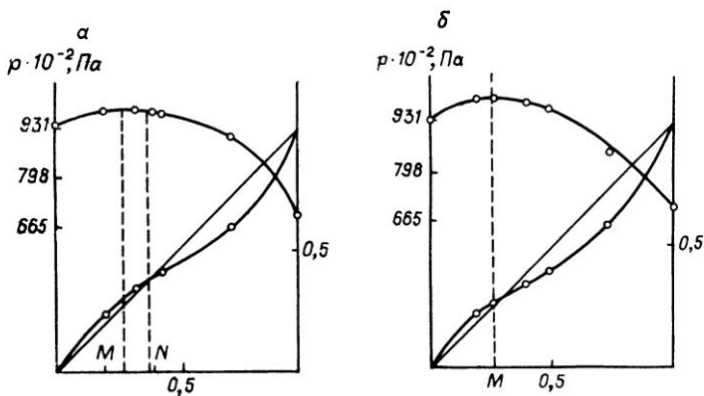


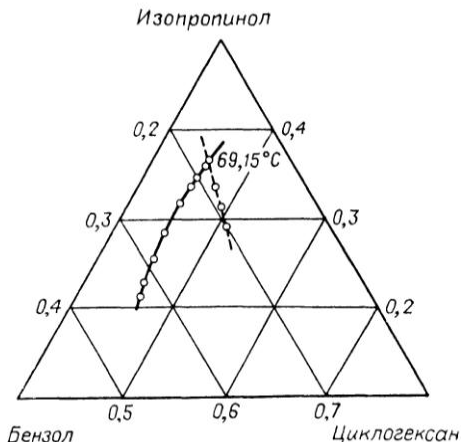
Рис. IV.9. Зависимости (при 69 °С):

а — общего давления пара и содержания бензола в паре от концентрации бензола в растворе для секущей, отвечающей  $x_{ц}/x_{сп} = \text{const}$ ;

б — общего давления и состава пара от состава раствора для кривой термодинамического упрощения относительно циклогексана и изопропанола

Рис. IV.10. Смещение состава тройного азеотропа в системе бензол—циклогексан—изопропанол

$L_B$ ,  $L_{Ц}$ ,  $L_{ИП}$  равные 30,3; 30,8 и 42,7 кДж/моль — парциальные молярные теплоты испарения компонентов из азеотропа;  $Q^{(w)} = 34,5$  кДж/моль



В разд. III.4 мы уже приводили формулу (III.37), из которой следует, что повышение температуры многокомпонентного раствора заданного состава сопровождается обогащением равновесного пара теми компонентами, для которых парциальная молярная теплота испарения больше дифференциальной молярной теплоты испарения раствора.

Можно показать, что первый закон Вревского применим и в случае трехфазных равновесий жидкость—жидкость—пар в тройных и многокомпонентных системах [51]. Будет справедливо соотношение

$$(d \ln p_i / dT)_{x_i^{(r)}} = L_i^{(r)} / RT^2, \quad (IV.6)$$

где  $x_i^{(r)}$  означает постоянство общего состава расслаивающегося раствора;  $L_i^{(r)}$  — парциальная молярная теплота испарения  $i$ -го компонента из расслаивающегося раствора.

Для тройных расслаивающихся растворов

$$\left[ \frac{d \ln (y_1 / y_2)}{dT} \right]_{x_1^{(r)}, x_2^{(r)}} = \frac{L_1^{(r)} - L_2^{(r)}}{RT^2}. \quad (IV.7)$$

Если первый закон Вревского применим к двойным и многокомпонентным системам по существу в одинаковой формулировке, то иное положение со вторым законом, определяющим влияние изменений температуры на смещение состава азеотропных смесей. Оказалось, что направление смещения состава тройного азеотропа не определяется полностью значениями парциальных теплот испарения компонентов [52]. Аналогичный вывод справедлив и для тройных гетероазеотропных систем [53].

Для примера на рис. IV.10 приведены экспериментальные данные о смещении состава тройного азеотропа в системе бензол—циклогексан—изопропанол. Теплоты испарения бензола и циклогексана очень близки между собою, однако, если при повышении температуры содержание бензола в составе азеотропа резко уменьшается, то содержание циклогексана вначале несколько уменьшается, проходит через минимальное значение и медленно уве-

личивается. Рис. IV.10 также показывает, что направления смещения состава азеотропа (левая линия) и состава пара раствора постоянного состава (— — —) значительно различаются.

Уравнения, определяющие смещение состава тройных азеотропов, полученные в работах [52, 53], были применены авторами для количественных расчетов, с хорошим результатом. Такие расчеты возможны, если есть данные о парциальных теплотах испарения компонентов и данные о равновесии жидкость—пар, или изобарные, или изотермические.

### IV.3. ОТКРЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ. ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Процессы открытого испарения — это типичные примеры открытых фазовых процессов, т. е. таких, при которых в ходе фазового превращения образующаяся фаза непрерывно удаляется, причем удаляется достаточно медленно, чтобы фазы сохраняли равновесные составы. Если на концентрационном треугольнике откладывать последовательно составы жидкой фазы по мере отгонки из нее пара, то получим кривую, которая называется *дистилляционной линией* или *линией открытого испарения*. В случае четверных систем это будет линия в объеме тетраэдра и т. п.

Уравнение дистилляционных линий может быть получено из условий материального баланса; для тройных систем оно будет иметь вид:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{T \text{ или } p} = \frac{y_2 - x_2}{y_1 - x_1}. \quad (\text{IV.8})$$

Если уравнение для дистилляционных линий сопоставить с обобщенным уравнением Ван-дер-Ваальса, то оказывается, что в процессе открытого испарения всегда выполняются условия:

$$(dT)_p > 0; (dp)_T < 0. \quad (\text{IV.9})$$

Неравенства (IV.9) выражают *правило Шрейнемакерса*:

при изобарном испарении температура кипения раствора монотонно возрастает, при изотермическом испарении давление пара монотонно уменьшается.

Из (IV.9) следует, что на диаграмме состояния дистилляционные линии должны всегда пересекать изотермо-изобары, не могут быть касательными к ним, не могут пересекать одну и ту же изотермо-изобару дважды. Эти положения позволяют, если известна диаграмма изотермо-изобар, построить качественно диаграмму дистилляционных линий, определить дистилляционные области, разделяющие линии между ними, определить возможные результаты перегонки смеси.

Строгое исследование закономерностей процессов открытого испарения наиболее эффективно может быть выполнено с помощью

методов качественной теории дифференциальных уравнений. При этом центральное значение приобретает изучение поведения дистилляционных линий около особых точек, локальных закономерностей. Особым точкам (узел или седло) будут отвечать чистые компоненты или азеотропные составы.

На этой основе в работах Жарова и Серафимова развиты методы термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм, сформулированы общие законы соотношения особых точек различных типов на диаграммах жидкость—пар многокомпонентных систем.

Как уже отмечалось в начале главы, этот круг важных проблем оказался вне рамок настоящей книги. Укажем только, что наиболее полное изложение теории процессов открытого испарения и основных идей термодинамико-топологического анализа содержится в [39], некоторые дополнительные сведения о практическом применении подхода — в [54], краткая сводка основных результатов — в новом обзоре [55].

Диаграммы дистилляционных линий в тройных системах различных типов приведены в [56]. Существенную роль в развитии термодинамико-топологических исследований имела работа [57].

Рассмотрение процессов открытого испарения в гетероазеотропных системах выполнено в [58, 59]. Мы не имели возможности остановиться на ряде других интересных исследований. В частности, в серии работ Жарова и Первухина [60, 61] на основании топологических закономерностей изучена структура диаграмм равновесия жидкость—пар в системах с химическим взаимодействием компонентов, рассмотрены вопросы термодинамики фазовых процессов в химически неравновесных системах. Исследованию равновесий жидкость—пар в тройных системах с интенсивным химическим взаимодействием в паре посвящены работы Маркузина и Ярым-Агаева (например, [61, 62]). На применении процессов открытого испарения при экспериментальном изучении равновесий жидкость—пар мы остановимся в гл. V.

## Г л а в а V

### МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР

В последние десятилетия интенсивно развиваются методы априорного предсказания равновесий жидкость—пар в системах различной сложности, но эти обстоятельства ни в коей мере не умаляют значение экспериментального исследования фазовых диаграмм. И в настоящее время, и в обозримом будущем эксперимент остается основным источником сведений о равновесии жидкость—пар.

Методы изучения равновесий жидкость—пар обстоятельно описаны в литературе. Здесь в первую очередь следует указать на монографию Хала и др. [63],

в которой подробно изложены и методы исследования, и конструкции многочисленных установок. Однако со времени издания этой книги прошло более 25 лет. Вопросы экспериментального изучения равновесий затрагиваются также в [26, 64].

Настоящая глава не претендует на полный обзор методов изучения равновесий жидкость—пар и, тем более, конструкций, предложенных для решения этой задачи приборов и установок. Авторы стремились отразить основные тенденции и достижения в развитии методов эксперимента за последние десятилетия и привести некоторые сведения по экспериментальному изучению равновесий жидкость—пар и жидкость—жидкость—пар в ЛГУ.

## В.1. ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД

Наиболее часто циркуляционный метод применяют для исследования равновесия жидкость—пар при средних и низких давлениях. Принцип состоит в следующем. Пары кипящей смеси, находящейся в кубе, поступают в конденсатор и после полной конденсации собираются в приемник. После заполнения приемника конденсат по переливной трубке возвращается в куб. В начальные моменты заполнения приемника содержимое его обогащается более летучими компонентами, чем паровая фаза над кипящей смесью в кубе. При дальнейшей работе смесь в кубе обогащается более летучим компонентом, а конденсат в приемнике обедняется им. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не устанавливается стационарное состояние, при котором составы в обоих сосудах не изменяются во времени. Затем составы равновесных фаз анализируют.

Для получения точных данных должны отсутствовать градиенты концентраций и перегрев жидкости, а чтобы температура в паровом пространстве соответствовала температуре кипения раствора, следует избегать частичной конденсации пара на стенках прибора.

Основные требования, предъявляемые к циркуляционным приборам, — обеспечение хорошего перемешивания жидкости в кубе и достаточно полный контакт равновесной жидкости и пара. Лучше всего это достигается применением насоса Коттреля или барботированием пара через равновесную жидкость.

Циркуляционный метод реализуется в приборах однократного испарения различной конструкции. Наиболее известны приборы Бушмакина [65], Джилеспи, Отмера [63]. Следует отметить, что подавляющая часть экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар получена на циркуляционных приборах.

### Прибор Бушмакина

В лаборатории авторов широкое применение нашел прибор конструкции Бушмакина (рис. V.1).

Прибор представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд 8, внутрь которого вставлен перевернутый колокол 9, припаянный к верхней части прибора. Исследуемую смесь заливают с таким расчетом, чтобы нижняя кромка колокола была

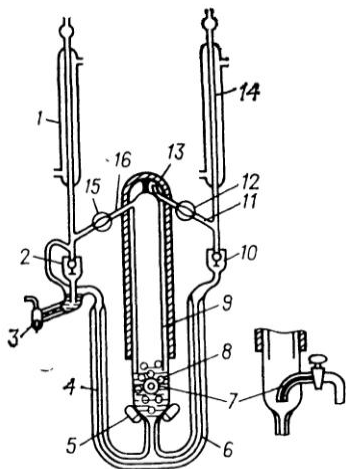


Рис. V.1. Прибор Бушмакина:

1, 14 — обратные холодильники; 2 — приемник; 3, 7, 12, 15 — краны; 4, 6, 11, 13, 16 — трубки; 5 — электронагреватель; 8 — сосуд; 9 — колокол; 10 — счетчик капель

Рис. V.2. Прибор Бушмакина, видоизмененный в работе [6]:

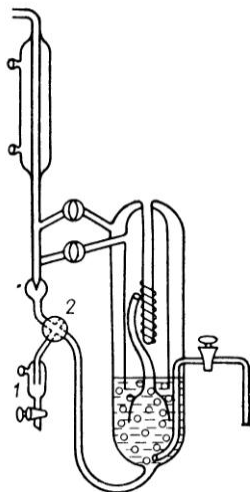
1 — наружный приемник; 2 — трехходовой кран

погружена на 1—2 см в жидкость. Жидкость в кубе нагревается с помощью электронагревателя 5. Паровое пространство прибора снабжено асбестовой изоляцией, внутрь которой вмонтирована электрическая спираль. Во время кипения раствора в кубе часть пара поступает внутрь колокола, затем по трубке 16 через кран 15 поступает в обратный холодильник 1. Из холодильника конденсат пара стекает в приемник 2 и по переливной трубке 4 возвращается в куб. Другая часть пара движется в пространстве между колоколом и корпусом прибора и по трубке 11, снабженной краном 12, направляется в обратный холодильник 14, откуда конденсат стекает в счетчик капель 10 и по трубке 6 перетекает в куб. По достижении равновесия с помощью крана 15 отбирается проба конденсата паровой фазы, а через кран 7 — проба кубовой жидкости. Время установления равновесия — до 1 ч.

Впоследствии Бушмакин [66] усовершенствовал конструкцию своего прибора, включив в нее насос Коттреля, что позволило определять температуру кипения растворов.

При изучении равновесия жидкость—пар в тройных и многокомпонентных системах существенным является закономерное расположение составов исследуемых растворов на концентрационном треугольнике [67]. Это позволяет просто и надежно интерполировать результаты отдельных опытов для построения диаграмм равновесия, а также обнаруживать случайные ошибки в ходе работы и, главное, получать полные данные об изучаемой системе при сравнительно небольшом числе исследуемых растворов. Для обеспечения закономерного расположения точек составов исследуемых растворов необходимо использовать такую конструкцию прибора, при которой состав раствора не изменялся бы в ходе опыта. Распространенные конструкции приборов, включающие приемник для пара, где накапливается по 10—15 мл конденсата, не удовлетворяют указанному условию. При отборе такого количества конденсата состав раствора может значительно изменяться в различных направлениях.

В работе [67] предложена конструкция прибора Бушмакина, в которой приемник для конденсата пара заменен на трехходовой кран (рис. V.2). В приборе происходит циркуляция пара без накопления конденсата. Конденсат пара для анализа отбирается в наружный приемник 1 поворотом крана 2. Конденсата отбирается менее 0,5 мл; на это требуется несколько секунд. Равно-



весие во время отбора не нарушается. Объем раствора в кубе прибора 150 мл. При таком соотношении количеств раствора и отбираемого конденсата состав раствора в ходе опыта практически не изменяется даже при большой разнице в составах раствора и пара. Режим и порядок работы остается таким же, что и на приборе Бушмакина. Следует отметить, что из-за циркуляции пара без накопления конденсата время установления равновесия значительно сокращается.

В настоящее время в ЛГУ применяют прибор меньших размеров: объем заливаемого раствора не превышает 50 мл. Опыты показали, что при правильной работе с помощью такого прибора получают достаточно надежные данные о равновесии между жидкостью и паром. Однако дальнейшее уменьшение вместимости куба прибора по ряду причин приводит к значительному увеличению ошибок опыта. Поэтому при использовании циркуляционных приборов вряд ли можно рассчитывать на такую постановку опытов, где расход смеси на одно определение был бы заметно менее 50 мл.

### **Модифицированный прибор Бушмакина для исследования систем с ограниченной растворимостью компонентов**

Для исследования равновесий жидкость—пар в системах с ограниченной взаимной растворимостью обычные циркуляционные приборы оказываются непригодными. Отсутствие в них интенсивного перемешивания жидкости может привести к нарушению равновесия жидкость—жидкость, а в случае расслоения конденсата его нельзя возвратить в кипятильник, сохраняя правильное соотношение жидких фаз. Для изучения фазовых диаграмм в системах с расслаиванием применяют приборы специальных конструкций.

Удовенко и Фаткуллина [68] видоизменили конструкцию прибора Скетчарда [69], приспособив ее для исследования расслаивающихся растворов. Однако этот прибор сложен в работе и не обеспечивает достаточного перемешивания жидкости.

Наибольшее распространение получили приборы, являющиеся модификацией известного прибора Отмера [70]. В этих конструкциях [71] приемник для конденсата пара заменен трехходовым краном, который может быть поставлен в положение полного возврата конденсата в куб или в положение, соответствующее отбору конденсата. Однако приборы этого типа имеют следующий общий недостаток: пар отбирается в виде конденсата, стекающего по стенкам холодильника и подводящих к крану трубок. При этом, если конденсат расслаивается, то не исключена возможность непропорционального попадания обоих слоев, особенно, если жидкие слои заметно различаются по величинам плотности и поверхностного натяжения.

**Рис. V.3.** Прибор для изучения равновесия между расслаивающимся раствором и паром:

1, 2 — краны; 3 — капельница; 4 — трубка; 5 — шлиф; 6, 9 — тубусы; 7 — колокол; 8 — мешалка

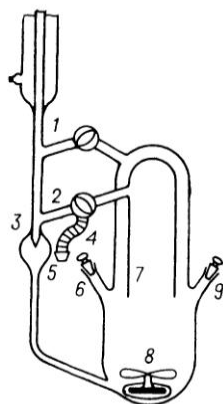
Смирнова и Морачевский [72] для исследования равновесия жидкость—пар над расслаивающимися растворами применяли видоизмененный прибор Бушмакина, который имеет некоторые преимущества перед прибором Отмера.

Новым в этой конструкции (рис. V.3) является то, что трехходовой кран 2, через который отбирают пар, расположен между кипятильником и холодильником. Из прибора пар отбирают до его конденсации, а конденсация пара происходит в ловушке, которая присоединяется к прибору посредством шлифа 5 на подводной трубке 4.

Трубка 4 обогревается намотанной на нее нихромовой спиралью до температуры более высокой, чем температура конденсации пара. Ловушку погружают в охлаждающую смесь. Жидкость в кубе перемешивается электромагнитной мешалкой 8. Между мешалкой и дном кипятильника полезно иметь прокладку соответствующей формы из термостойкой пластмассы, которая предохраняет стеклянный корпус прибора от истирания и, уменьшая трение, облегчает вращение мешалки. Снаружи прибор снабжается теплоизолирующей. Куб обогревается с помощью электронагревателя, охватывающего сбоку его нижнюю часть. Обогрев может производиться также внутренним кипятильником, для устройства которого предназначены тубусы 6 и 9. Их можно, если это необходимо, использовать для отбора жидких проб.

В куб заливается такое количество смеси, чтобы нижняя кромка колокола 7 была на несколько миллиметров погружена в жидкость. Включается интенсивный обогрев при открытом кране 1 и закрытом кране 2. После того, как прибор прогреется и наружная полость кипятильника заполнится паром, кран 2 устанавливают в такое положение, чтобы пар поступал в холодильник, а кран 1 перекрывают. Нагрев регулируется так, чтобы с капельницы 3 падало 100—150 капель в мин. В таком положении при полном возврате конденсата прибор должен работать 40—50 мин. Как правило, этого времени достаточно для установления равновесия. Затем, переключая кран 2, кипятильник соединяют с ловушкой и отбирают пробу пара.

Как и обычный прибор Бушмакина, описанный прибор пригоден для исследования равновесий при атмосферном давлении и под вакуумом. В последнем случае прибор через холодильник, а ловушка через выходную трубку соединяется с вакуумной системой. Он может быть применен для исследования как расслаивающихся, так и гомогенных растворов.





## V.2. МЕТОД ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИЯ

В работах [73, 74] рассматривается метод исследования равновесия жидкость—пар, основанный на изучении процессов открытого испарения. Как указывают авторы, этот метод в определенных случаях может оказаться более целесообразным и простым для применения, чем некоторые иные методы. Преимущества его состоят в том, что исследование равновесия в двойной или многокомпонентной системе можно провести относительно быстро при меньшей затрате исследуемых веществ. В случае  $n$ -компонентных систем одновременно определяется направление дистилляционных линий, что может быть полезно при обсуждении ректификационных процессов. Поскольку этот метод мало известен, остановимся на его изложении несколько подробнее.

Протекание процесса открытого испарения  $n$ -компонентных однородных растворов описывается системой дифференциальных уравнений типа

$$y_i = dx_i/d \ln m + x_i; \quad i = 1, 2, \dots, n - 1, \quad (V.1)$$

где  $x_i$ ,  $y_i$  — мол. или масс. доли  $i$ -го компонента в растворе и паре;  $m$  — масса раствора.

Обычно различают два типа открытого испарения — изотермическое и изобарное (в ходе процесса раствор выкипает при заданном внешнем давлении). Если экспериментально определить зависимость состава раствора от его массы, то после дифференцирования найденной зависимости, можно рассчитать по формулам (V.1) составы равновесного пара.

В случае изотермического испарения испаритель помещают в термостат, и в ходе опыта через раствор барботируют воздух, предварительно осушенный и нагретый до нужной температуры. Скорость пропускания воздуха в течение всего опыта поддерживают постоянной (1—2 л/ч). Скорость подбирают из условия равновесного протекания процесса. Испарителем служила колба вместимостью 20 мл с отводной трубкой, впаянной в шлифованную пробку.

При изобарном испарении сосуд помещают в водяную баню, режим обогрева которой обеспечивает не слишком большую скорость выкипания раствора. Масса испаряемого раствора перед началом опыта 4 г, испарение заканчивается, когда масса раствора составляет  $\approx 0,1$  г. В ходе опыта испарение время от времени прерывают, раствор взвешивают, отбирают пробы для анализа, раствор снова взвешивают, после чего испарение продолжают.

Масса отбираемой пробы 0,01—0,02 г. Двойное взвешивание раствора до и после отбора пробы необходимо для учета небольшого влияния изменения массы раствора при построении зависимости  $x_i$  от  $\ln m$ . В принципе, при достаточно большом количестве исходного раствора влиянием отбора проб можно пренебречь.

Практически, однако, выгоднее использовать небольшие количества веществ и учитывать их при расчетах.

Отбор пробы в ходе испарения соответствует переходу от одной интегральной кривой системы уравнений (V.1) к другой, причем обе интегральные кривые из-за малости массы отбираемой пробы оказываются расположенными очень близко друг к другу и их с достаточной точностью можно считать параллельными на конечных участках. Зная из опыта изменение  $\ln t$  при отборе пробы, путем обратного параллельного переноса можно найти истинную зависимость  $x_i$  от  $\ln t$  при испарении без отбора проб.

Авторы [74] указывают тот объем работы, который необходим при изучении равновесия жидкость—пар методом открытого испарения. Например, для исследования неазеотропной двойной системы оказывается достаточно одного опыта, поскольку исходный раствор можно подобрать всегда так, чтобы его состав в ходе испарения прошел необходимый концентрационный интервал. Для сравнительно полного исследования равновесия жидкость—пар в тройной системе требуется поставить 3—5 опытов по испарению. Это примерно соответствует при обычных методиках исследованию фазовых равновесий по 3—5 секущим концентрационного треугольника. В четверной системе (ацетон—бензол—толуол—циклогексан) потребовалось 16 опытов, причем на проведение исследования было израсходовано не более 50 г каждого компонента.

В соответствии с термодинамической теорией открытых фазовых процессов [39] состав исходного раствора выгодно располагать в окрестности *неустойчивого узла*, т. е. особой точки, из которой выходят дистилляционные линии. При этом неустойчивый узел будет находиться в фигуративной точке компонента или двойного азеотропа, если в этой особой точке температура кипения минимальна по сравнению с температурами кипения растворов из ее окрестности. В остальных случаях расположение неустойчивого узла нетрудно установить по данным о двойных или тройных системах, а также по одному ректификационному, эбулиометрическому или дистилляционному опыту.

Для сопоставления точности данной методики определения состава пара с другими методами было проведено несколько опытов на циркуляционном приборе конструкции Бушмакина. В работе [74] указано, что точность обеих методик приблизительно одинакова, среднее расхождение между полученными составами пара составляло 1,4 %.

### V.3. МЕТОД СТРУИ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Суть метода струи инертного газа состоит в насыщении инертного газа (например, воздуха) парами исследуемых веществ. Один из вариантов этого метода подробно описан в работе [75].

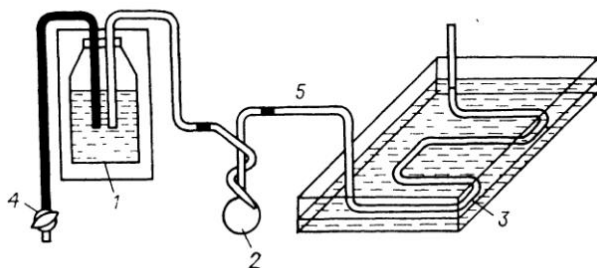


Рис. V.4. Схема установки для исследования равновесия жидкость—пар методом струи инертного газа: 1 — аспиратор (бутыль с водой); 2 — ловушка; 3 — сатуратор; 4 — кран; 5 — трубка

На рис. V.4 изображена схема установки, основными частями которой являются: сатуратор 3, помещенный в термостат, ловушка 2 для поглощения паров и термостатированные аспираторы 1, с помощью которых через сатуратор просасывается воздух.

Установка работает следующим образом. Из бутылки 1, закрытой герметичной пробкой с патрубками, при открывании крана 4 вытекает вода. В результате этого во всей системе создается разрежение, под действием которого через входное отверстие сатуратора 3 засасывается воздух. В сатураторе воздух насыщается парами исследуемой смеси и через трубку 5 с электрообогревом поступает в поглотительную систему 2. Пары исследуемых растворов лучше всего поглощать вымораживанием в ловушке специальной конструкции, погруженной в жидкий воздух или смесь ацетона с углекислотой. Зная массу поглощенного пара и объем прошедшего через систему воздуха, можно рассчитать парциальное давление компонентов  $p_i$  и общее давление пара над раствором  $p$  по следующим соотношениям:

$$p_i = [v_i / (v + \sum v_i)] p_{\text{атм}}, \quad (\text{V.2})$$

где

$$p = \sum p_i; \quad v_i = m_i / \rho_{\text{атм}} \cdot c_i; \quad c_i = v_0 \rho_0 T / T_0 M_i;$$

$v_0, \rho_0, T_0$  — молярный объем пара, давление и температура при нормальных условиях;  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента;  $T$  — абсолютная температура исследуемой системы;  $m_i$  — масса  $i$ -го вещества, собранная в ловушке;  $\rho_{\text{атм}}$  — атмосферное давление во время опыта;  $v$  — объем сухого воздуха, прошедшего через сатуратор.

Объем воздуха  $v$ , прошедшего через сатуратор, определяют по количеству вытекшей воды. При этом необходимо учесть, что объем сухого воздуха, поступившего из системы в аспираторы (бутылки), меньше объема вытекшей воды, так как часть объема, освободившегося в результате вытеснения воды, занимает насыщенными парами воды.

Объем  $v$  определяют по формуле

$$v = \left[ 1 - \frac{\rho'_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{атм}}} \right] \frac{T}{T'} v_1, \quad (\text{V.3})$$

где  $v_1$  — объем влажного воздуха, равный объему вытекшей воды;  $p'_{H_2O}$  — давление насыщенного пара воды при температуре  $T'$  в бутылках.

Для получения надежных данных методом струи инертного газа необходимо точно определять объем прошедшего газа, что достигается взвешиванием воды, вытекшей из аспираторов, полное насыщение газа парами жидкости, полное улавливание паров исследуемого раствора.

Метод струи инертного газа удобен для получения данных о равновесии жидкость—пар при постоянной температуре. В результате опыта определяется состав пара и общее давление пара. Метод позволяет заранее задавать состав жидкой фазы. Объем заливаемого раствора составляет 50—100 мл.

Недостатки метода струи инертного газа — сравнительно большой расход веществ, большая продолжительность опыта при низких температурах, метод дает значительную ошибку при давлениях более 100 мм рт. ст. Ограничение в применении метода состоит в том, что при расчете общего давления пара из данных опыта принимается предположение о подчинении паровой фазы законам идеальных газов, что естественно не всегда так. Однако метод может быть эффективно использован тогда, когда задача состоит только в определении состава равновесного пара, без определения общего и парциальных давлений. При этом опыты могут ставиться со значительно меньшим количеством раствора, сокращается время опыта.

#### В.4. СТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Суть статического метода состоит в непосредственном определении давления пара над жидкостью или раствором при постоянной температуре с помощью измерительной системы. Для измерения давления пара необходимо из системы и исследуемой смеси тщательно удалить воздух и другие посторонние газы. Это достигается многократным замораживанием раствора и последующей откачкой системы до низкого давления. Измерять давление пара можно непосредственно ртутным манометром или с помощью мембранного нуля-манометра.

Обзор методов определения давления пара мембранными манометрами с датчиками, регистрирующими изменение индуктивности, емкости или деформацию, дан в монографиях Лекка [76] и Суворова [77].

Наиболее часто используемым прибором для измерения давления пара чистых веществ и их смесей является ртутный изотенископ Смита и Мензиса [63]; об усовершенствовании методики см. [78—80].

В лаборатории авторов [80] была использована статическая установка, изображенная на рис. V.5. Давление пара измеряют следующим образом. Исследуемые растворы ( $\approx 20$  мл) заливают

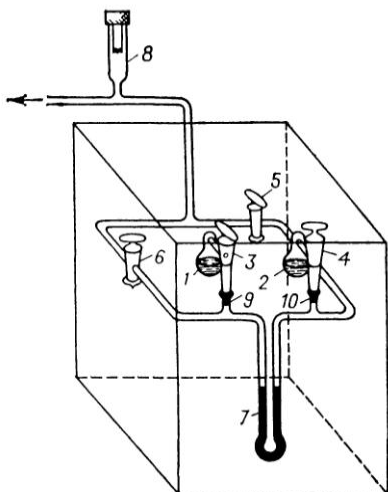


Рис. V.5. Установка для измерения давления пара статическим методом:

1, 2 — колбы с исследуемыми растворами; 3—6 — двухходовые вакуумные краны; 7 — ртутный манометр; 8 — лампа ЛТ-2; 9, 10 — шлифы

в колбы 1 и 2. Затем с помощью шлифов 9 и 10 колбы с полыми двухходовыми кранами 3 и 4 присоединяют к измерительной системе. При закрытых кранах 3, 4 и открытых 5, 6 откачивают воздух из системы. Для вакуумирования системы вначале используют форвакуумный насос, затем подключают сорбционный насос на основе активного угля БАУ-1, охлаждаемого жидким азотом. Разрежение в системе контролируется с помощью лампы

ЛТ-2 и вакуумметра ВТ-2А. Остаточное давление не должно превышать 0,13 Па.

Дегазации растворов добиваются многократным вымораживанием их с последующей откачкой растворенных газов. Для замораживания растворов применяют охлаждательную смесь, состоящую из ацетона и твердой углекислоты, или жидкий воздух. Дегазацию ведут до тех пор, пока вакуумметр не укажет на отсутствие растворенных газов. По окончании дегазации система термостуруется в течение 1 ч.

Для установления равновесия между жидкостью и паром применяют перемешивание с помощью магнитной мешалки. Давление измеряется абсолютно (относительно вакуума) или дифференциально (относительно стандарта) с помощью ртутного манометра 7. Для определения давления пара над раствором, находящимся в колбе 1, закрывают кран 6 и открывают кран 3. Для измерения давления в колбе 2 закрывают кран 5 и открывают кран 4. Разность уровней ртути в коленах манометра измеряется катетометром. Как показывает опыт, погрешность в определении давления не превышает  $\pm 0,05\%$ .

В описанной установке не предусматривается определение состава пара, однако, в принципе, это можно сделать, соединив колбы 1 и 2 с хроматографом кранами специальной конструкции.

Отметим, что статическим методом можно проводить измерения для систем, в которых равновесие жидкость—пар устанавливается медленно, включая случаи вязких растворов солей, полимеров и жидких кристаллов [81].

Основной недостаток описанной установки и изотенископа Смита—Мензиса — применение ртутного манометра, затрудняющего использование их при повышенных температурах и при

исследовании агрессивных веществ. Этот недостаток устраняется в приборах с мембранными нуль-манометрами [76, 77].

Простая конструкция статического прибора (рис. V.6) разработана Жаровым с соавт. [82]. Прибор 1 помещен в стеклянную трубку 5, по которой циркулирует жидкость из термостата. Температура в приборе контролируется термометром 6. Через отвод 2 в сосуд заливают исследуемую жидкость ( $\approx 2$  мл). Отвод 3 соединяет прибор с системой измерения и автоматического регулирования давления. Из капилляра 4 откачивают часть воздуха, место которого занимает жидкость при увеличении давления. При заданной температуре и атмосферном давлении в капилляре 4 оставляется такое количество воздуха, чтобы уровень жидкости в нем был несколько выше верхней отметки. Затем путем откачки уровень жидкости устанавливается последовательно у обеих отметок. После достижения равновесия ( $\approx 20$  мин) измеряют давление в системе и высоту столба жидкости в капилляре 4. Для чистого вещества последовательность установления уровня жидкости у обеих отметок не имеет значения, для смеси целесообразнее устанавливать уровень первоначально у нижней отметки, затем, повышая давление в системе, — у верхней отметки. Таким путем удастся избежать лишней откачки и уменьшить изменение состава раствора. Давление в системе измеряется с помощью манометра МЧР-3 с точностью  $\pm 0,13$  гПа. Высоту столба жидкости в капилляре определяют катетометром. Для поддержания в системе постоянного давления применяется картезианский маностат 8.

В отличие от большинства известных статических установок опыт в описанной установке проводят без предварительной дегазации растворов, а парциальное давление оставшегося воздуха рассчитывают по уравнению (V.4):

$$P_{\text{общ}} = P_x + P_v + P_{\text{ст}}, \quad (\text{V.4})$$

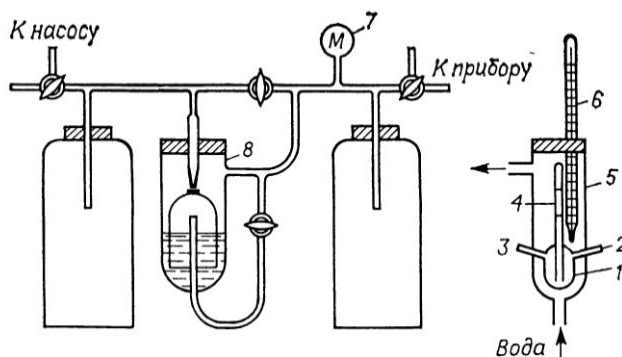


Рис. V.6. Схема установки для изотермического определения давления пара над жидкостью: 1 — прибор для измерения давления пара; 2, 3 — отводы; 4 — капилляр; 5 — стеклянная трубка для термостатирующей жидкости; 6 — термометр; 7 — манометр; 8 — маностат

где  $p_{\text{общ}}$  — общее давление в системе;  $p_x$  — давление насыщенного пара при данной температуре;  $p_v$  — парциальное давление воздуха;  $p_{\text{ст}} = (d_{\text{ж}}/d_{\text{Hg}}) h$  — давление столба жидкости;  $d_{\text{ж}}$  — плотность жидкости;  $d_{\text{Hg}}$  — плотность ртути;  $h$  — высота столба жидкости.

Прибор калибруют по стандартному веществу, давление пара которого при данной температуре известно. Для двух уровней стандартной жидкости в капилляре можно записать два уравнения типа (V.4):

$$p_v^1 = p_{\text{общ}}^1 - p_{\text{ст}}^1 - p_x; \quad p_v^2 = p_{\text{общ}}^2 - p_{\text{ст}}^2 - p_x, \quad (\text{V.5})$$

где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму уровням столба жидкости.

Преобразуем уравнения (V.5):

$$\Delta p_v = p_v^2 - p_v^1 = (p_{\text{общ}}^2 - p_{\text{общ}}^1) - (p_{\text{ст}}^2 - p_{\text{ст}}^1). \quad (\text{V.6})$$

Считая воздух идеальным газом, можно записать соотношение для двух уровней жидкости в капилляре:

$$p_v^1 v^1 = p_v^2 v^2, \quad (\text{V.7})$$

где  $v^1$  и  $v^2$  — объемы, занимаемые воздухом и насыщенным паром на каждом из двух уровней и определяемые при калибровке прибора по стандартной жидкости.

Преобразуем уравнение (V.6) с учетом соотношения (V.7) и решим его относительно  $p_v^1$  и  $p_v^2$ :

$$p_v^1 = \frac{\Delta p_v}{(v^1/v^2) - 1}; \quad p_v^2 = \frac{\Delta p_v}{1 - (v^2/v^1)}.$$

Давление насыщенного пара исследуемой жидкости вычисляют по формуле

$$p_x = p_{\text{общ}}^i - p_{\text{ст}}^i - p_v^i; \quad i = 1, 2.$$

Значения  $p_{\text{общ}}^i$  и  $p_{\text{ст}}^i$  определяются из опыта, а  $\Delta p_v$  рассчитывают по уравнению (V.6).

## V.5. ИЗОПИЕСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Изопиестический метод определения давления пара применяют для исследования бинарных и многокомпонентных систем, образованных летучим растворителем и нелетучими растворенными веществами [83]. Сущность его состоит в том, что исследуемый раствор и стандартный, для которого зависимость давления пара от состава известна, помещают в изолированную систему (вакуум-эксикатор). В условиях изоляции растворитель начинает «перегоняться» из раствора с большим давлением в раствор с меньшим давлением. Этот процесс идет до установления в системе равновесия, при котором давление пара растворителя над всеми растворами становится одинаковым (такие растворы называются *изопиестическими*).

Рис. V.7. Изопиестикатор

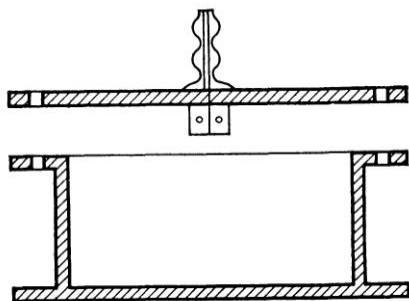
Для существенного ускорения времени достижения равновесия предварительно откачивают воздух (до давления, на 2—3 гПа превышающего давление пара растворителя). Обычно время установления изопиестического равновесия составляет от 3—4-х суток для концентрированных растворов

и до 2—4-х недель для разбавленных и вязких. Равенство составов стандартных растворов свидетельствует об установлении равновесия. Изменение концентраций растворов определяют, взвешивая бюксы с растворами до и после опыта. Основное достоинство изопиестического метода — возможность одновременного измерения давления пара растворителя над большим числом растворов.

Экспериментальная методика изопиестических измерений в настоящее время хорошо отлажена (рис. V.7), а точность результатов лимитируется лишь точностью данных о давлении пара над стандартными растворами. Установка состоит из трех основных частей: термостата, вакуумной установки и вакуум-эксикатора с бюксами. Водяной термостат снабжен системой регулирования температуры и приводным механизмом, раскачивающим эксикаторы в термостате, что обеспечивает перемешивание растворов в бюксах и дополнительное перемешивание воды в термостате. Вакуумная установка предназначена для удаления воздуха из эксикатора, который должен быть герметичным для сохранения вакуума в течение всего периода установления равновесия. Во избежание вскипания и разбрызгивания растворов воздух из эксикаторов откачивают медленно.

Вакуум-эксикатор изготовлен из нержавеющей стали и представляет собой сосуд с крышкой, крепящейся болтами. Толщина его стенок составляет 5 мм, а толщина фланца и крышки — 10 мм. В центре крышки имеется штуцер для удаления воздуха. Между фланцами и крышкой помещается прокладка из вакуумной резины. На дно эксикатора устанавливаются 15—18 бюксов с исследуемыми и эталонными растворами. Объем растворов 1,0—1,5 мл. Для работы можно использовать стеклянные бюксы с пришлифованными крышками, удаляемыми на время опыта. Вакуум-эксикатор обеспечивает тепловой контакт между бюксами и термостатируемой жидкостью. Он обладает значительной теплоемкостью, что смягчает возможные колебания температуры.

Исходные концентрации исследуемых и стандартных растворов по возможности подбирают близкими к ожидаемым изопиестическим, что также ускоряет установление равновесия. После уста-





новления равновесия бюксы взвешивают, а затем рассчитывают равновесные концентрации растворов по соотношению:

$$c_i'' = c_i' Q' / Q'',$$

где  $c_i'$ ,  $c_i''$  — концентрации  $i$ -го компонента в исходном растворе и после установления равновесия;  $Q'$ ,  $Q''$  — масса раствора до и после изолистворивания.

Погрешность определения давления пара растворителя не превышает 0,03 гПа.

## В.6. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

### Эбулиометр Свентославского

Наибольший вклад в развитие методов точного измерения температур кипения жидкостей внесли Свентославский и его сотр. [26]. Ими были разработаны ряд конструкций эбулиометров на основе насоса Коттреля.

На рис. V.8 изображен один из наиболее распространенных типов эбулиометра Свентославского.

Исследуемую жидкость заливают в куб 1 вместимостью 40—150 мл. При кипении парожидкостная смесь поднимается по насосу Коттреля 2 в сепарационное пространство 5, где жидкость отделяется от пара. Карман 3 термометра снабжен напаянной снаружи спиралью 4, которая замедляет стекание жидкости. Вначале кипящая жидкость может быть перегрета, однако за счет частичного испарения жидкости перегрев ликвидируется, и температура снижается до равновесного значения. Для улучшения теплопередачи к термометру в карман 3 наливают ртуть или высококипящую жидкость.

Пар конденсируется в холодильнике 6, и конденсат стекает в счетчик капель 7, который предназначен для контроля интенсивности кипения по числу капель. Счетчик капель представляет собой косо срезанную трубку, к нижнему концу которой припаяна стеклянная бусинка для образования на ней капель. Жидкость, стекающая с термометрического кармана, и конденсат пара смешиваются в переточной трубке 8 и возвращаются в куб, обогреваемый с помощью электронагревателя.

На внутреннюю поверхность кипятильника эбулиометра напаяна мелкая стеклянная крошка, что обеспечивает более равномерное

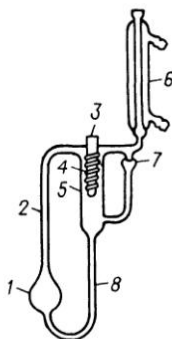


Рис. V.8. Эбулиометр Свентославского:

1 — куб; 2 — насос Коттреля; 3 — карман для термометра; 4 — стеклянная спираль; 5 — сепарационное пространство; 6 — холодильник; 7 — счетчик капель; 8 — переточная трубка

кипение жидкости и уменьшение ее перегрева, особенно при пониженных давлениях.

Объем заливаемой жидкости должен быть таким, чтобы при кипении уровень жидкости был на 1—3 см ниже термометрического кармана. Эбулиометры Свентославского обычно имеют вместимость от 35 до 200 мл; эбулиометры малой вместимости используют для измерения температур кипения чистых веществ и их смесей с небольшой разницей температур кипения компонентов. Эбулиометры же большой вместимости применяют для исследования систем, температуры кипения компонентов которых сильно различаются (более, чем на 50 К). Если в системе поддерживается строго постоянное давление, точность измерений температуры кипения может быть выше 0,001 К.

### Измерение температуры кипения в системах с расслаиванием

Определение температуры кипения расслаивающихся смесей оказывается более сложным, чем в случае гомогенных растворов. Из-за существования двух жидких слоев увеличивается возможность перегрева, особенно перегрева одного из слоев, нарушается равномерность кипения. В связи с этим для получения точных данных необходимо интенсивное перемешивание жидкости в эбулиометре. Свентославским были предложены специальные эбулиометры для измерения температуры кипения расслаивающихся систем [26]. Однако они сложны по конструкции и не универсальны.

Смирнова и Морачевский показали [72], что для этой цели может быть применен обычный эбулиометр Свентославского с помещенной внутрь него магнитной мешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание жидких фаз (рис. V.9). Мешалка представляет собой остеклованный магнит, к которому на ножке припаяна лопасть, изогнутая пропеллером. Колебания температуры кипения расслаивающихся смесей при постоянном давлении не превышают 0,04 К. Соотношение масс слоев при их соизмеримых количествах и при достаточной скорости перемешивания не оказывают влияния на точность результатов.

#### Микроэбулиометр для измерения температур кипения индивидуальных веществ

Эбулиометры с объемом жидкой фазы 0,5—1 мл были разработаны в Институте Химии ЭССР [84, 85]. В этих приборах температуру кипения

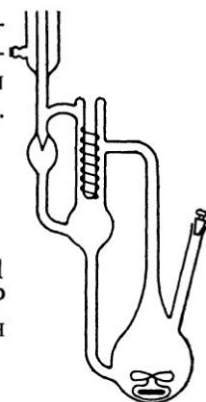


Рис. V.9. Эбулиометр для определения температур кипения расслаивающихся растворов

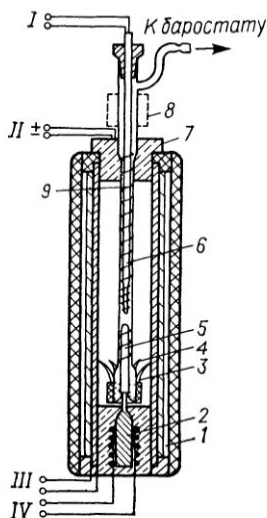


Рис. V.10. Прибор для определения температуры кипения индивидуальных веществ при различных давлениях: 1 — обогревательная рубашка; 2 — тепловой источник; 3 — ампула; 4 — термобатареи; 5 — стеклянная вставка; 6 — термистор; 7 — асбестовая пробка; 8 — радиатор из медной фольги; 9 — спираль; I — вывод термистора; II — вывод термобатарей; III — нагреватель термистора; IV — нагреватель теплового источника

измеряют с помощью специальных термисторов, время установления равновесия 10—15 мин.

Конструкции прибора мы уделим особое внимание (рис. V.10). В качестве эбулиометра [84] лучше всего зарекомендовала себя ампула 3 с длинным горлом, втянутое дно которой опирается на тепловой источник 2. В нижней части ампулы расширена и окружена термобатареями 4 из десяти последовательно включенных термопар. Горло ампулы служит спиральной колонкой (внутри помещен термистор 6 и стеклянный стержень 5), с помощью которой возможные загрязнения (например, следы воды) отгоняются вверх и не искажают результатов измерений. Благодаря стеклянной вставке 5 полностью устраняется задержка кипения. Спираль 9, обвивающая стеклянную вставку, предохраняет датчик температуры 6 от перегрева. Верхняя часть эбулиометра снабжена радиатором 8 из листовой меди, который способствует конденсации пара. Соединительная трубка ведет к баростату.

Тепловой источник 2 мощностью 10 Вт изготовлен из серебряного стержня, на который намотана нагревательная спираль.

Температуру в эбулиометре измеряют термистором 6, центрированным в ячейке с помощью тефлоновой пробки. Во избежание диффузии газа в измерительную ячейку на среднюю часть термисторной трубки навита хромоникелевая спираль.

Для надежного и полного установления равновесия между жидкостью и паром, а также для устранения теплообмена в результате излучения в ячейке, нижняя часть термисторной трубки обвита спиралью из нержавеющей стали. Вдоль этой спирали конденсат стекает в куб эбулиометра 3.

Провода термистора I соединены с измерительной системой (компенсационным мостом), провода термобатарей II ведут к усилителю терморегулятора. Обогревательная рубашка 1 эбулиометра состоит из толстостенной ( $\approx 3$  мм) алюминиевой трубки, вокруг которой через два слоя листового асбеста навита нагревательная спираль. Алюминиевая трубка вставлена в стеклянную трубку, которая также изолирована асбестовой лентой во избежание больших теплопотерь. По сигналу термобатареи температура рубашки эбулиометра устанавливается на несколько градусов выше температуры кипения исследуемого вещества. Тем самым достигается вытеснение газа из измерительной зоны даже при сла-

бом кипения. Эбулиометр фиксируется в нагревательной рубашке асбестовой пробкой 7. Через смотровое окно можно наблюдать внутреннюю часть ячейки.

После загрузки исследуемого вещества ( $\approx 0,5$  мл) в ампулу вставляют стеклянный стержень и термистор. Время установления равновесия 10—15 мин. Во время опыта регистрируют сопротивление термистора в паровой фазе. Сопротивление, соответствующее температуре кипения, получается усреднением отдельных измерений, отклонение которых от среднего значения не превышает 0,005 К.

Температуру кипения рассчитывают по формуле:

$$t = b / (a + \lg R) - c,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — константы, определяемые по трем экспериментальным точкам для веществ сравнения;  $R$  — сопротивление, кОм.

Желательно, чтобы различие температур кипения веществ сравнения и исследуемых соединений не превышало 10 град.

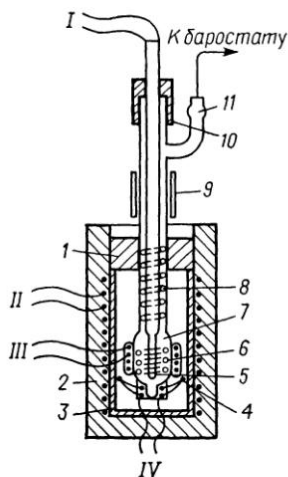
Для работы аппаратуры при давлениях, отличных от атмосферного, эбулиометр соединяют с баростатом. Необходимое значение давления задается регулятором давления и контролируется с помощью ртутного манометра (с точностью  $\pm 13$  Па). Значение давления колеблется с амплитудой, соответствующей температурному колебанию  $\pm 0,005$  К, относительно среднего значения.

### Микроэбулиометр для измерения температур кипения растворов [85]

Аппарат для измерения температур кипения смесей при заданном давлении изображен на рис. (V.11). Температуру кипения в приборе измеряют специальным термистором. Помимо эбулиометра в установку входят электронная система баростатирования, включающая регулятор давления, манометр МЧР-3, электронный блок, соединяющий источник питания, терморегулятор и измеритель сопротивления, а также приспособление для перемешивания раствора взбалтыванием. Это приспособление состоит из приводного мотора, карданного подвеса и эксцентрикового взбалтывателя.

Рис. V.11. Прибор для определения температур кипения растворов:

1 — теплоизоляционная пробка; 2 — теплоизоляция термостата; 3 — блок следящего термостата; 4 — дифференциальная термобатарея; 5 — термистор; 6 — спираль; 7 — ячейка; 8 — центрирующая спираль; 9 — съемный холодильник; 10 — фторопластовая шапочка; 11 — патрубок для присоединения к системе баростатирования; I — выводы термистора; II, III — ввод электропитания нагревателя термостата (II) и ячейки (III); IV — выводы дифференциальной термобатареи



Жидкую смесь объемом  $\approx 1$  мл при помощи шприца заливают в ячейку 7. Эбулиометр соединен с баростатом, который поддерживает заданное давление с точностью 133 Па. При вращении прибора с частотой  $600 \text{ мин}^{-1}$  (амплитуда 10 мм) раствор взбалтывается, при этом граничная поверхность фаз принимает параболическую форму и покрывает боковую поверхность ячейки 7, под которой находится нагревательный элемент.

Раствор в ячейке 7 с погруженным в него термистором нагревается с постоянной мощностью (0,8 Вт, например), и после установления равновесия (10—15 мин) измеряют сопротивление. Опыт повторяют при нескольких мощностях нагрева (0,6; 0,4 и 0,2 Вт). Сопротивление термистора, отвечающее нулевой мощности нагрева, находят графической экстраполяцией, облегченной линейной зависимостью сопротивления от мощности. Использованный термистор характеризуется постоянством свойств во времени.

При нулевой мощности обогрева получают температуру кипения исходного состава раствора, когда количество конденсата стремится к нулю. Экстраполированное значение сопротивления пересчитывают на температуру кипения по формуле:

$$t = \frac{a}{b - \ln(d - \ln R) - c \ln R}.$$

Значения констант  $a$ ,  $b$ ,  $c$  находят градуировкой термистора по чистым веществам и азеотропным смесям. Константу  $d$  определяют методом подбора по температурам кипения и сопротивлениям термистора для двух чистых веществ. Точность измерения температуры кипения составляет 0,02 К. Описанный эбулиометр может быть использован для определения температуры кипения в системах с длинными нодами.

### Расчет состава пара по зависимости температуры кипения от состава раствора при постоянном давлении

Согласно правилу фаз Гиббса, бинарная двухфазная система при закрепленных двух параметрах (температура и давление) является невариантной, т. е. жидкой фазе заданного состава отвечает пар с определенной концентрацией компонентов. Поэтому, имея экспериментальные данные о равновесии жидкость—пар в виде зависимости температуры кипения от состава раствора при постоянном давлении или зависимости общего давления пара от состава раствора при постоянной температуре, можно с помощью термодинамических соотношений рассчитать состав пара.

В большинстве методов расчета используют уравнение Гиббса—Дюгема:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - (v^E/RT) dp + (H^E/RT^2) dT = 0, \quad (\text{V.8})$$

где  $x_i$  — мол. доля  $i$ -го компонента в растворе;  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента ( $i = 1, 2$ );  $v^E$  — избыточный объем;  $H^E$  — избыточная энтальпия раствора;  $p$  — общее давление;  $T$  — температура, К;  $R$  — газовая постоянная.

Обработывая данные о равновесии жидкость—пар при изотермических условиях ( $T = \text{const}$ ), членом  $(v^E/RT) dp$  обычно пренебрегают, т. е. считают, что коэффициенты активности компонентов не зависят от давления. При сравнительно невысоких давлениях (порядка нескольких атмосфер) такое допущение является вполне оправданным.

Напротив, пренебрежение членом  $(H^E/RT^2) dT$  при обработке изобарных данных не всегда обоснованно. При этом, чем больше теплота смешения раствора, тем сильнее коэффициенты активности компонентов зависят от температуры. Однако, если теплота смешения невелика, этим членом можно пренебречь даже при значительном различии температур кипения компонентов.

Если выразить зависимость давлений пара чистых веществ уравнением Антуана

$$d \ln p_i^0/dT = 2,303 \cdot B/(T + C)^2, \quad (\text{V.9})$$

то для идеальной паровой фазы можно преобразовать уравнение (V.8) к виду

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{x_1-y_1} \cdot 2,303 \left[ \frac{B_1 x_1}{(T+C_1)^2} + \frac{B_2 x_2}{(T+C_2)^2} \right] dT, \quad (\text{V.10})$$

где  $y_1$  — концентрация 1-го компонента в паре;  $B_i, C_i$  — константы уравнения Антуана для  $i$ -го чистого вещества ( $i = 1, 2$ ).

Состав пара рассчитывается численным интегрированием соотношения (V.10).

#### **В.7. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР ПО ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ОТ СОСТАВА РАСТВОРА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

Методы расчета равновесного состава пара в бинарных системах при изотермических условиях по зависимости общего давления пара от состава раствора получили за последнее время широкое распространение, так как эти зависимости определяются экспериментально с большой степенью точности.

В связи с этим были предложены различные методы расчета, которые можно разделить на две группы. К первой относятся способы, заключающиеся в численном интегрировании одной из форм уравнения Гиббса—Дюгема, а ко второй — методы, основанные на использовании интерполяционных уравнений для описания зависимости коэффициентов активности, парциальных давлений компонентов или избыточного термодинамического потенциала  $G^E$  от состава раствора [17].

Строгий метод расчета состава пара в бинарной системе по зависимости  $p(x)$  был предложен Кричевским и Казарновским [86]. Метод заключается в численном интегрировании одной из

форм уравнения Дюгема—Маргулеса, записанного для идеального пара в виде:

$$dy_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{p(y_1-x_1)} dp. \quad (V.11)$$

Уравнение (V.11) интегрируют методом Рунге, при этом дифференциалы заменяют небольшими конечными приращениями:

$$\Delta y_1 = \frac{y_1(1-y_1)}{p(y_1-x_1)} \Delta p. \quad (V.12)$$

Из этого уравнения находят изменение состава пара  $\Delta y_1$ , исходя из определенного начального значения при изменении давления пара над раствором от  $p_n$  до  $p$ . Состав раствора, соответствующий выбранному значению  $p$ , находят графически по экспериментальным данным о  $p(x_1)$ .

Особенность метода Рунге состоит в том, что ошибка при решении уравнения в два шага составляет  $\approx 1/8$  ошибки в решении, полученном с одним шагом, т. е., удваивая число шагов примерно на порядок, увеличивают точность расчета. Точность этого метода расчета лимитируется точностью экспериментального определения зависимости  $p(x_1)$ .

Некоторые затруднения возникают при выборе начальных условий, так как при  $x_1 = 0$  и  $y_1 = 0$  или  $x_1 = 1$  и  $y_1 = 1$  выражение (V.12) превращается в неопределенность типа  $0/0$ . Начальные условия интегрирования находят, используя следующий прием: если  $x_1 \rightarrow 1$  и  $y_1 \rightarrow 1$ , то в качестве первого приближения можно принять, что  $\Delta y_1 = 1 - y_1$ , иными словами, выбирают точку близкую к чистому компоненту. Подставляя это значение в уравнение (V.12), можно найти приближенное значение  $y_1$ . Затем значение  $y_1$  уточняют методом подбора до тех пор, пока новое значение  $\Delta y_1 + y_1$  не станет близким к 1. Дальнейшие вычисления в сторону убывания  $x_1$  проводят методом Рунге.

При численном интегрировании уравнения Дюгема—Маргулеса большое значение имеет направление интегрирования. Музил и Брайтенхубер [87] пришли к выводу, что интегрирование всегда лучше проводить в направлении увеличения давления. Более детально этот вопрос рассмотрен в работе [88].

Для неазеотропных систем интегрирование следует вести от  $x_1 = 0$  до  $x_1 = 1$  ( $x_1$  — мол. доля летучего компонента в растворе), для систем с положительным бинарным азеотропом интегрирование ведут от точек  $x_1 = 0$  и  $x_1 = 1$  к азеотропу, а в случае отрицательного азеотропа интегрирование следует проводить от точки азеотропа к составам  $x_1 = 0$  и  $x_1 = 1$ .

При использовании метода Баркера [89] расчета состава пара по зависимости  $p(x_i)$  вводят поправку на неидеальность паровой фазы с помощью вторых вириальных коэффициентов. Коэффи-

циенты активности и избыточные химические потенциалы компонентов связаны уравнениями:

$$\begin{aligned} \mu_1^E &= RT \ln \gamma_1 = RT \ln (p y_1 / p_1^0 x_1) + (v_1 - B_{11}) (p_1^0 - p) + p \delta_{12} y_2^2; \\ \mu_2^E &= RT \ln \gamma_2 = RT \ln (p y_2 / p_2^0 x_2) + (v_2 - B_{22}) (p_2^0 - p) + p \delta_{12} y_1^2, \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

где  $\mu_i^E$  — избыточный химический потенциал  $i$ -го компонента ( $i = 1, 2$ );  $v_i$  — молярный объем жидкости;  $B_{11}, B_{22}, B_{12}$  — вторые вириальные коэффициенты;  $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$ .

Из уравнений (V.13) следует выражение для общего давления пара:

$$p = \gamma_1 p_1' + \gamma_2 p_2', \quad (\text{V.14})$$

где

$$p_1' = x_1 p_1^0 \exp [(v_1 - B_{11}) (p - p_1^0) / RT - p \delta_{12} y_2^2 / RT]; \quad (\text{V.15})$$

$$p_2' = x_2 p_2^0 \exp [(v_2 - B_{22}) (p - p_2^0) / RT - p \delta_{12} y_1^2 / RT]. \quad (\text{V.16})$$

Зависимость коэффициентов активности от состава бинарного раствора представляется аналитически с помощью следующих соотношений

$$\ln \gamma_1 = A l_1 + B m_1 + C n_1 + \dots; \quad \ln \gamma_2 = A l_2 + B m_2 + C n_2 + \dots, \quad (\text{V.17})$$

где  $A = a/RT$ ;  $B = b/RT$ ;  $C = c/RT$ ;

$$\begin{aligned} l_1 &= x_2^2; \quad m_1 = -x_2^2 (1 - 4x_1); \quad n_1 = x_2^2 (1 - 8x_1 + 12x_1^2); \\ l_2 &= x_1^2; \quad m_2 = x_1^2 (1 - 4x_2); \quad n_2 = x_1^2 (1 - 8x_2 + 12x_2^2). \end{aligned} \quad (\text{V.18})$$

Константы  $A, B$  и  $C$  находят методом последовательных приближений.

В первом приближении полагают раствор регулярным ( $B = C = 0$ ); при этом константу  $A$  рассчитывают по формуле

$$A = 4 \ln [2p^* / (p_1^0 + p_2^0)],$$

где  $p^*$  — давление пара над эквимольным раствором, определяемое из экспериментальной зависимости  $p(x_i)$ .

Затем для всех экспериментальных составов раствора рассчитывают значения коэффициентов активности по уравнениям (V.17), далее с помощью уравнений (V.13) в приближении идеального пара вычисляют равновесный состав пара, величины  $p_i'$  по уравнениям (V.15) и (V.16), общее давление пара по уравнению (V.14), разность между экспериментальными и расчетными давлениями  $D = p_{\text{экс}} - p_{\text{расч}}$  и производные  $dp/dA, dp/dB, dp/dC$ .

Приращения  $\delta A, \delta B, \delta C$  для перехода к следующему приближению рассчитывают методом наименьших квадратов по уравнению

$$(dp/dA) \delta A + (dp/dB) \delta B + (dp/dC) \delta C = D, \quad (\text{V.19})$$

где

$$dp/dA = l_1 \gamma_1 p_1' + l_2 \gamma_2 p_2'; \quad dp/dB = m_1 \gamma_1 p_1' + m_2 \gamma_2 p_2';$$

$$dp/dC = n_1 \gamma_1 p_1' + n_2 \gamma_2 p_2'.$$



Расчет, выполненный для ряда систем, показал, что найденный указанным методом состав пара находится в хорошем согласии с результатами эксперимента.

Для вычисления состава пара и проверки экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар на термодинамическую согласованность в настоящее время широко используют метод, предложенный Ван-Нессом с соавт. [90]. Для идеального пара:

$$p = \sum_i p y_i. \quad (\text{V.20})$$

Введя обозначения:  $g = G^E/RT$ ,  $g' = dg/dx_1$  и используя уравнение Гиббса—Дюгема при  $T$ ,  $p = \text{const}$ , получим для бинарной системы

$$\ln \gamma_1 = g + x_2 g'; \quad \ln \gamma_2 = g - x_1 g'. \quad (\text{V.21})$$

Подставим уравнения (V.21) в соотношение (V.20), получим следующее выражение для общего давления пара в бинарной системе:

$$p = x_1 p_1^0 \exp(g + x_2 g') + x_2 p_2^0 \exp(g - x_1 g'). \quad (\text{V.22})$$

Авторы работы [90] представляли  $g(x_1)$  в виде уравнения с тремя константами:

$$g/x_1 x_2 = Ax_2 + Bx_1 - Dx_1 x_2. \quad (\text{V.23})$$

Однако более удобным в плане расчета является описание  $g(x_1)$  с помощью ортогональных полиномов Лежандра [91]

$$g(x_1) = x_1(1-x_1) \sum_k a_k \alpha_k(x_1), \quad (\text{V.24})$$

где  $k = 0, 1 \dots n$ ;  $n$  — порядок полинома.

$$\alpha_k(x_1) = \{(2k-1)(2x_1-1)\alpha_{k-1}(x_1) - (k-1)\alpha_{k-2}(x_1)\}/k;$$

$$\alpha_0(x_1) = 1; \quad \alpha_1(x_1) = 2x_1 - 1.$$

Коэффициенты разложения  $a_k$  находят методом наименьших квадратов, где минимизируется сумма квадратов отклонений между  $p_{\text{эксп}}$  и давлением, рассчитанным по уравнению (V.22), как и в методе Баркера [89].

Зная коэффициенты  $a_k$ , можно рассчитать коэффициенты активности, избыточный термодинамический потенциал, а также состав пара над раствором

$$y_i p_{\text{расч}} = x_i \gamma_i p_i^0 / p_{\text{расч}}. \quad (\text{V.25})$$

Основная особенность этого метода состоит в том, что в виде полинома представляются не коэффициенты активности компонентов или давления пара, а функция  $G^E(x)$ , которая обычно имеет более простой вид. В работе [91] показано, что для описания зависимости  $g(x)$  достаточно использовать полиномы третьей или четвертой степени. Привлечение полиномов более высоких степеней приводит к увеличению вычислительных погрешностей.

## У.8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Новый этап в развитии исследований фазовых равновесий начался в 60-е гг., когда для изучения равновесия жидкость—пар были привлечены методы газожидкостной хроматографии. В настоящее время газовая хроматография является основным методом анализа летучих органических соединений, что объясняется ее эффективностью, универсальностью, высокой селективностью и чувствительностью. Применение газовой хроматографии для анализа равновесных фаз позволило внести не только конструктивные изменения в классические приборы, но и стимулировало разработку новых методов исследования. Среди хроматографических методов изучения равновесия между жидкостью и паром можно выделить динамический метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и методы анализа равновесного пара (АРП).

*Динамический метод ГЖХ*, где хроматографическая колонка является сосудом для установления равновесия, в большей степени применим для исследования разбавленных растворов неэлектролитов и подробно описан в монографии [22]. В методе анализа равновесного пара газожидкостная хроматография служит аналитическим целям, а фазовые равновесия устанавливаются вне хроматографической колонки.

Приборы, в которых реализуется метод *анализа равновесного пара* (АРП), в равной степени применимы для исследования систем с одной или двумя жидкими фазами в широкой области концентраций. В последнем случае важно обеспечить хорошее перемешивание жидких фаз для достижения равновесия между ними и паром.

Газохроматографические методы позволяют резко сократить расход веществ и затрату времени на исследования по сравнению с другими классическими методами.

Так, при использовании парофазных анализаторов [92] возможно исследовать подробно фазовую диаграмму в бинарных системах за 8—10 ч.

В зависимости от способа отбора паровой фазы \* на анализ возможны различные варианты *статического метода с газохроматографическим анализом равновесного пара* (АРП).

Комарова и Коган [93] для исследования равновесия между жидкостью и паром в системах с расслаиванием использовали прибор, изображенный на рис. V.12. Прибор представляет собой цилиндрический сосуд 1 диаметром 40 мм, высотой 80 мм, впаянный в рубашку. Для перемешивания жидкости служит магнитная мешалка 6, раствор шприцем заливается в прибор через штуцер 2. Пробу пара для анализа отбирают через самоуплотняющуюся

---

\* В иностранной литературе этот метод называется *head — space analysis* (т. е. анализ верхнего пространства).

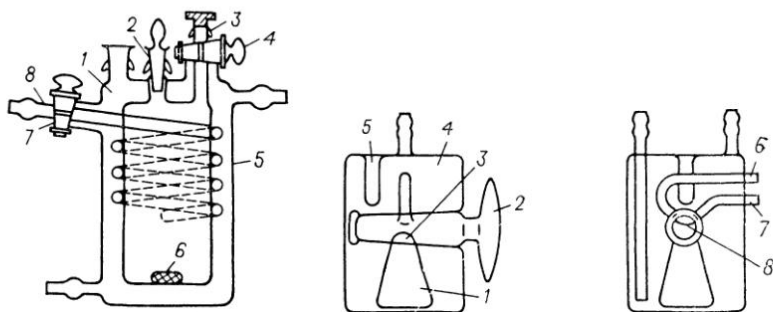


Рис. V.12. Прибор, предложенный в работе [93]:

1 — сосуд; 2 — штуцер; 3 — отвод; 4, 7 — краны; 5 — змеевик; 6 — мешалка; 8 — отвод

Рис. V.13. Прибор Вихтерле и Хала:

1 — коническая колба; 2 — кран; 3 — углубление; 4 — рубашка; 5 — карман для термометра; 6—7 — трубки; 8 — канавка

пробку отвода 3. Кран 4 отделяет пробник от рабочего пространства прибора, что позволяет исключить конденсацию пара на пробке или попадание на нее брызг жидкости. Во время установления равновесия кран 4 находится в закрытом положении. Отвод 3 выше крана 4 обогревается с помощью электрической спирали до температуры на 10—15 К выше рабочей температуры прибора. Стекланный медицинский шприц, использующийся для отбора проб пара, теплоизолируют асбестом и предварительно нагревают в воздушном термостате. Опыт показал, что это необходимо во избежание ошибок в определении состава пара вследствие его частичной конденсации в шприце.

Чтобы исключить неравновесное испарение жидкости при отборе пробы пара, прибор снабжают боковым отводом 8 с змеевиком 5 и краном 7. В момент отбора пробы прибор краном 7 соединяется с атмосферой через хлоркальциевую трубку, благодаря чему в приборе поддерживается атмосферное давление, а при отборе пробы в рабочее пространство прибора из змеевика 5 поступает паро-воздушная смесь, подогретая до температуры опыта. Проба пара для анализа отбирается через 1 ч после начала термостатирования. Расход вещества на один опыт составляет 20 г.

Вихтерле и Хала [94] предложили простую конструкцию прибора, исключающую необходимость отбора пробы пара с помощью шприца. Прибор представляет собой небольшую коническую колбу 1 вместимостью 5—10 мл с краном 2 (рис. V.13), в пробке которого имеется углубление 3 (0,5—1 мл) и канавка 8. Колба и кран впаяны в рубашку 4, через которую непрерывно циркулирует жидкость из ультратермостата. В рубашке прибора имеется карман для термометра 5. Прибор присоединяется к хроматографу трубками 6 и 7. Опыт показал, что прибор Вихтерле и Хала может быть подсоединен к хроматографу, конструкция которого включает термостатируемый газовый кран-дозатор.

Порядок работы с прибором состоит в следующем. В колбу 1 заливают раствор ( $\approx 3$  мл) определенного состава с помощью воронки, на которую надета тефлоновая трубка. После загрузки исходной смеси пробка крана 2 поворачивается углублением 3 внутрь колбы, для перемешивания раствора служит магнитная мешалка. Затем включают хроматограф и выводят на режим. Во время выхода на режим хроматографа и установления равновесия между жидкостью и паром газ-носитель проходит через прибор по трубке 6, канавке в кране 8 и по трубке 7 возвращается в хроматограф. Во избежание искажения результатов за счет частичной конденсации пара, участок трубки 7 от прибора до хроматографа прогревается с помощью электрической спирали.

К достоинствам прибора Вихтерле и Хала следует отнести малый расход веществ.

Другой вариант метода АРП основан на использовании специализированных *head-space*-анализаторов моделей F-40, F-42 и F-45 [95], сконструированных фирмой Perkin—Elmer. Эти приборы представляют собой универсальные хроматографы, дополнительно укомплектованные термостатом и электропневматическим устройством для автоматического дозирования равновесного пара непосредственно в хроматографическую колонку.

Аналогичными приставками для парофазного анализа (А. Г. Витенберг, Б. К. Крылов, А. с. СССР № 968677) комплектуются хроматографы серии «Цвет-500» Дзержинского ОКБА.

В лаборатории авторов для исследования равновесия жидкость—пар в многокомпонентных системах успешно применяется прибор «Мультифракт F-45». Он представляет собой современный газовый хроматограф с дифференциальной газовой схемой, блоком программирования температуры и пятью детекторами: пламенно-ионизационным; катарометром; захвата электронов; термоионным (N- и P-содержащие вещества); пламенно-фотометрическим (S- и P-содержащие вещества). Возможна одновременная работа двух ионизационных детекторов. В газовой схеме предусмотрена обратная продувка хроматографической колонки для удаления труднолетучих веществ. Имеется испаритель жидких проб, что позволяет использовать прибор не только для исследования равновесия жидкость—пар, но и как обычный хроматограф.

Сосудами, в которых устанавливаются равновесия, служат стеклянные флаконы из-под пенициллина вместимостью 25 мл с эластичной резиновой прокладкой, уплотняемой на горлышке флакона алюминиевой крышкой. Для придания жесткости между резиновой прокладкой и алюминиевой крышкой помещают стальную прокладку. Такое уплотнение обеспечивает герметичность сосуда при повышенном давлении в течение нескольких дней. В алюминиевой крышке имеется дугообразный вырез для сбрасывания избыточного давления во флаконе. После снижения давления герметичность сосуда восстанавливается.

В зависимости от условий проведения опыта и природы исследуемых веществ используют различные типы эластичных прокладок:

из бутилкаучука; устойчивы до 120 К; адсорбируют неполярные вещества (углеводороды); полярные соединения (спирты, кетоны, альдегиды) сорбируются незначительно;

из бутилкаучука, покрытые слоем фторопласта; устойчивы до 120 К и в агрессивных средах; не сорбируют как полярные, так и неполярные вещества, но теряют инертные свойства после одного прокаливания;

из силиконовой резины со слоем фторопласта; устойчивы до 180 К; вещества не сорбируют;

из силиконовой резины с алюминиевым покрытием; устойчивы до 150 К; не рекомендуются повторные проколы и использование для растворов, содержащих кислоты.

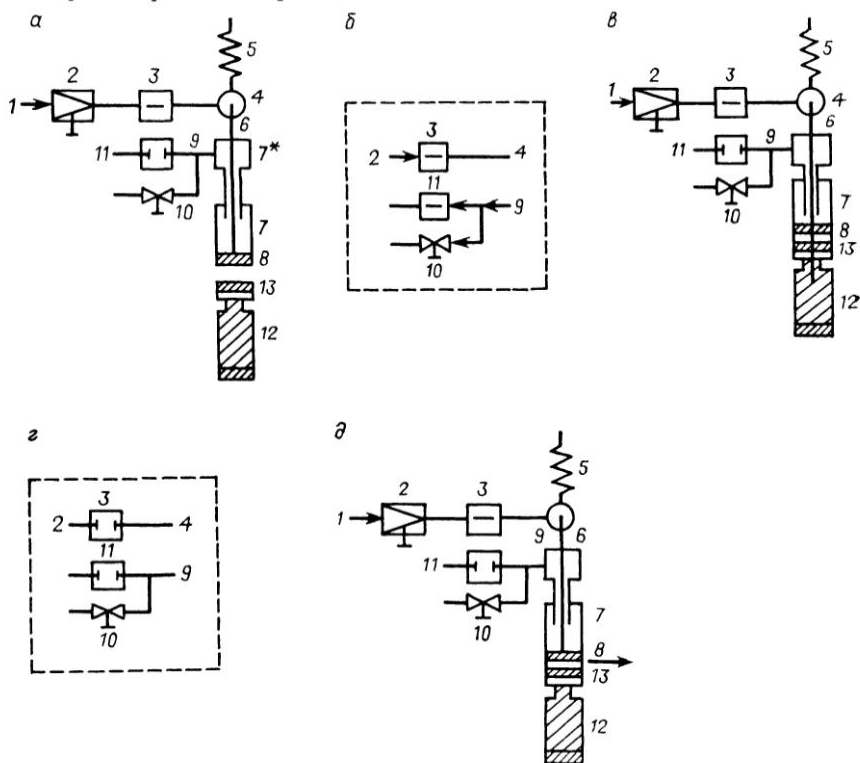


Рис. V.14. Схема устройства пневматического дозирования равновесного пара автоматического анализатора хроматографа «Мультифракт F-45» фирмы Perkin—Elmer: а, в, д — система в выключенном положении — в момент отбора пробы и в момент продувки; б, г — положение кранов; 1 — ввод газа-носителя; 2 — регулятор давления; 3, 11 — электромагнитные краны; 4 — соединение дозирующей иглы, линии газа-носителя и колонки (тройник); 5 — хроматографическая колонка; 6 — дозирующая игла; 7 — подвижной цилиндр; 8 — мембрана из трехслойной резины; 9 — линия продувки; 10 — игольчатый вентиль; 12 — стеклянный флакон с пробой; 13 — эластичная резиновая прокладка

Система подготовки пробы паровой фазы на анализ и ее дозирования состоит из жидкостного термостата и устройства для пневматического дозирования равновесного пара с автоматическим управлением электронными регуляторами. Термостат заполняется силиконовым маслом, в него опускают круглый алюминиевый блок с 30 гнездами для стеклянных флаконов. Алюминиевый блок термостата может поворачиваться в горизонтальной плоскости в одно из 30 фиксированных положений для замены образца или в процессе дозирования перемещаться вдоль этой оси в среднее или верхнее положение. Флаконы с растворами, находящиеся в гнездах, не соприкасаются с силиконовым маслом, т. к. его уровень не достигает верхней плоскости алюминиевого блока, даже когда он находится в нижнем положении. Температура термостата регулируется в пределах от 308 до 423,16 с точностью  $\pm 0,1$  К.

Схема устройства пневматического дозирования пробы пара приведена на рис. V.14. Проба вводится дозирующей иглой 6, которая жестко закреплена в полом направляющем плунжере 7\*. Дозирующая игла 6 соединяет внутреннее пространство подвижного цилиндра 7 с тройником 4 газовой схемы хроматографа. Цилиндр 7 в верхней части герметично соединяется с плунжером, вдоль которого он может перемещаться. В нижней части цилиндр 7 герметизируется эластичной мембраной 8 и имеет отвод для выхода газа в атмосферу.

Давление газа-носителя в тройнике 4 задается регулятором давления 2. Газовый кран 3 с электрическим управлением позволяет перекрывать линию газа-носителя, прекращая его доступ в хроматографическую колонку. Газовый кран 11, управляемый электрически, и игольчатый клапан 10 служат для регулирования продувки внутренней полости цилиндра 7.

По методу head-space-analysis на приборе «Мультифракт F45» поступают следующим образом. Раствор известного состава объемом  $\approx 5$  мл заливают во флакон 12, который закрывается эластичной пробкой 13, вставляется стальная прокладка и опрессовывается алюминиевой крышкой с помощью специальных щипцов. Тридцать таких флаконов помещается во вращающийся алюминиевый блок термостата и термостатируются  $\approx 1$  ч до установления равновесия. Дозирование равновесного пара из флакона с раствором производится следующим образом. Алюминиевый термостат, находящийся в нижнем положении, поворачивается и флакон 12 с исследуемым раствором оказывается непосредственно под цилиндром 7 электропневматического дозатора (рис. V.14, а). В это время кран 3 открыт, и газ-носитель поступает в хроматографическую колонку 5. Затем автоматически по команде электронного регулятора термостатируемый алюминиевый блок поднимается в верхнее положение. Во время подъема открывается клапан 11 для продувки газом-носителем цилиндра 7 (рис. V.14, б). Когда флакон достигнет верхнего положения, кран 11 закрывается и дозирующая игла 6, прокалывая мембрану 8 и про-

кладку 13, входит в паровое пространство сосуда с раствором (рис. V.14, в) до тех пор, пока давление в нем не станет таким же, как и давление в колонке 5. Затем кран 3 на линии газаносителя закрывается и прерывает поступление газа во флакон (рис. V.14, г). Флакон и колонка оказываются непосредственно связанными между собой. Давление газаносителя в тройнике 4 начинает падать, и газ из флакона через дозирующую иглу идет в хроматографическую колонку, унося летучие компоненты пробы. Объем введенной пробы зависит от продолжительности перекрытия газаносителя краном 3. Дозирующий процесс заканчивается, кран 3 открывается, и колонка вновь подключается к линии газаносителя. Для исключения обратного выброса пробы через дозирующую иглу после окончания автоматического ввода пробы пара флакон несколько секунд остается в верхнем положении. Затем алюминиевый блок жидкостного термостата опускается в нижнее положение, и система дозирования возвращается в первоначальное состояние, показанное на рис. V.14, а.

В конце анализа флакон поднимается в среднее положение (рис. V.14, б). В процессе подъема вновь открывается клапан 11 для продувки цилиндра 7. Когда флакон достигает среднего положения, клапан закрывается и дозирующая игла 6 оказывается между мембраной 8 и пробкой 13. В этом положении происходит эффективная продувка дозирующей иглы для удаления оставшихся веществ от предыдущей пробы. После продувки дозирующей иглы термостатируемый алюминиевый блок с 30 флаконами опускается в нижнее положение и начинается анализ следующего образца.

Продолжительность отдельных циклов дозирования задается на блоке программирования. Воспроизводимость дозирования проб не превышает 1 %.

В основе метода лежит связь между площадью  $s_i$  пика  $i$ -го компонента на хроматограмме и его парциальным давлением  $p_i$ . В случае идеальной паровой фазы эта связь имеет вид:  $s_i = c_1 p_i$ , где  $c_1$  — калибровочный коэффициент.

Аналогично, для чистого компонента:  $s_i^0 = c_2 p_i^0$  ( $s_i^0$  — площадь пика чистого  $i$ -го компонента;  $c_2$  — калибровочный коэффициент).

Если измерения ведут в линейном динамическом диапазоне детектора, что достигается использованием делителя потока, то  $c_1 = c_2$ . Активность компонента в растворе и коэффициент активности рассчитывают по уравнениям:

$$a_i = p_i/p_i^0 = s_i/s_i^0; \quad \gamma_i = s_i/s_i^0 x_i. \quad (V.26)$$

## В.9. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Известно, что в практике ректификации особое значение имеют точные данные о равновесии жидкость—пар при высоких разбавлениях. Эта область дает наибольший вклад в число теоретических тарелок, которые необходимо иметь в разделительном аппарате для достижения заданной степени очистки веществ, отделения примесей.

В книге [22] нами был дан подробный обзор методов исследования предельно разбавленных растворов, приведены справочные таблицы для предельных коэффициентов активности. Уже тогда мы отмечали, что в экспериментальном исследовании этих величин все большее значение приобретают хроматографические методы. Эта тенденция продолжается и в последние годы.

Значительно возрос объем полученных экспериментальных данных о значениях  $\gamma_i^\infty$ . Так, если в [22] были собраны сведения о величинах  $\gamma_i^\infty$  для 4500 систем, то по состоянию на 1987 г. аналогичных данных известно уже для 8000 систем.

Интерес к изучению предельных коэффициентов активности является не случайным, так как именно они в наибольшей степени необходимы при решении задач разделения веществ, для выбора лучших растворителей в экстракционной дистилляции и жидкостно-жидкостной экстракции. Из данных о  $\gamma_i^\infty$  просто определить энергетические параметры интерполяционных уравнений и молекулярно-статистических моделей, а это, в свою очередь, открывает широкие возможности предсказания фазовых диаграмм в бинарных и многокомпонентных системах [22].

Мы не будем, разумеется, повторять материал [22], но остановимся на двух вариантах дистилляционного метода исследования равновесия жидкость—пар в сильно разбавленных растворах, которые в монографии [22] не рассматривались.

При определении  $\gamma_i^\infty$  с помощью *дифференциальной эбулиометрии* [96] используют несколько эбулиометров, соединенных между собой общим трубопроводом, что позволяет поддерживать одинаковое давление в каждом из них. В один из эбулиометров заливают растворитель ( $\approx 300$  мл), а в другие — растворы известного состава. В результате опыта находят не абсолютные значения температуры кипения, а разности температур между эбулиометром, содержащим чистый растворитель, и эбулиометрами, содержащими смеси. Даже если флуктуации давления и изменяют температуру в каждом эбулиометре, то разность температур существенно не изменяется. Разницу в температурах между рабочим эбулиометром и эталонным измеряют кварцевым термометром в сочетании с датчиком с точностью до  $10^{-3}$  К.

Как показано в работе [96], к трубопроводу можно присоединить пять эбулиометров, что позволяет одновременно определить



предельные значения коэффициентов активности для четырех растворенных веществ в одном и том же растворителе при постоянном давлении.

В случае идеальной паровой фазы для расчета  $\gamma_i^\infty$  используют следующее выражение

$$\gamma_i^\infty = \frac{1}{p_i^0} \left[ p_i^0 - \frac{\partial p_i^0}{\partial T} \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_{x_i=0} \right]. \quad (V.27)$$

Если паровая фаза неидеальна, то в выражение (V.27) необходимо ввести соответствующие поправки. Предельная производная  $(dT/dx_i)_{x_i=0}$  достаточно надежно определяется по экспериментальным данным о зависимости  $T(x)$ , полученной посредством дифференциальной эбулиометрии в разбавленной области.

На приборе однократного испарения результаты исследования равновесий жидкость—пар при концентрации ниже 10 и выше 90 % (мол.) для систем с небольшими значениями относительной летучести  $\alpha$  получаются ненадежными. Это объясняется тем, что разница в составах жидкости и пара в этих областях уменьшается и приближается к погрешности в определении концентраций и даже иногда становится меньше ее.

Между тем, как уже отмечалось, при расчетах процессов тонкой ректификации именно эти крайние концентрационные области представляют наибольший интерес. Для получения точных данных по равновесию жидкость—пар в указанных крайних концентрационных областях Бушмакиным и соавт. [65, 97] было предложено использовать *ректификационную колонку*. В последней, содержащей бинарную систему и работающую без отбора ректификата, составы жидкостей в конденсаторе и кубе связаны уравнением

$$y'/(100 - y') = \alpha^n x'/(100 - x'), \quad (V.28)$$

где  $y'$ ,  $x'$  — содержание легколетучего компонента в жидкости конденсатора и куба, % (мол.);  $\alpha$  — относительная летучесть;  $n$  — число ступеней колонки.

Эффективность колонки  $n$  не зависит от концентрации  $x$ , поэтому колонку можно использовать для определения равновесия жидкость—пар. В колонке процесс испарения и конденсации повторяется формально  $n$  раз. По этой причине не поддающаяся анализу разница в составах жидкости и пара при однократном испарении увеличивается в  $n$  раз при работе на колонке.

Исследование равновесия жидкость—пар на колонке начинается с определения  $n$ . Для этого в куб колонки заливают раствор такого состава, чтобы этот состав и состав жидкости в конденсаторе лежали в уже исследованной на приборе однократного испарения концентрационной области. По достижении в колонке равновесия определяют составы жидкостей куба и конденсатора и по диаграмме (число ступенек, концентрация) рассчитывают  $n$ .

Затем жидкость в кубе заменяют раствором, состав которого лежит в концентрационной области, подлежащей исследованию. Определяют  $y'$  и  $x'$ , подставляют в уравнение (V.28) и вычисляют  $\alpha_{ср}$ , отвечающее составу жидкости  $x = (x' + y')/2$ . Подставив  $\alpha$  и  $x$  в уравнение

$$y/(100 - y) = \alpha [x/(100 - x)],$$

можно найти состав пара  $y$ , находящегося в равновесии (при однократном испарении) с жидкостью состава  $x$ .

Для подобных исследований целесообразно использовать достаточно эффективную колонку. В этом случае погрешность в определении концентрации легколетучего компонента в жидкостях куба и конденсатора делится на большое значение  $n$ , что приводит к увеличению точности в определении  $\alpha$  [65, 97].

## Г л а в а VI

### МЕТОДЫ ПРОВЕРКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О РАВНОВЕСИИ ЖИДКОСТЬ—ПАР

К настоящему времени экспериментальные данные о фазовых равновесиях жидкость—пар известны для многих тысяч бинарных и более сложных систем, число их ежегодно значительно возрастает. Имеющиеся данные получены с различными целями, разными методами и в разное время, они имеют существенные отличия в полноте и надежности. Поэтому методы объективной проверки достоверности и точности данных о фазовых равновесиях обладают большой практической ценностью как для контроля вновь получаемых результатов, так и для определения качества результатов, содержащихся в оригинальной и справочной литературе. Отметим здесь, что особое значение имеют методы проверки данных для двойных систем, поскольку их известно больше всего и они являются базой для расчета равновесий в многокомпонентных системах. При этом в последнее время особенно интенсивно разрабатываются именно те методы расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах, которые основаны на использовании исходных сведений только для двойных систем, надежность расчета в большой степени определяется качеством этих данных. Таким образом, разработка методов расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах и методов проверки экспериментальных данных о равновесиях — это близко связанные между собою проблемы.

#### VI.1. ИСТОЧНИКИ И ТИПЫ ОШИБОК

Остановимся на основных источниках ошибок при экспериментальном исследовании равновесий жидкость—пар и жидкость—жидкость—пар. При изучении равновесий, как и всегда в эксперименте, ошибки могут быть случайными и систематическими. Случайные ошибки связаны с особенностями эксперимента, с качеством применяемых измерительных средств. Обнаружение

и устранение таких ошибок — обычная процедура обработки результатов наблюдений.

Значительно важнее систематические ошибки, которые распространены, к сожалению, широко и зачастую трудно обнаруживаются. Этим объясняется то, что во многих случаях в экспериментальных данных, полученных для одной и той же системы разными авторами, наблюдаются заметные расхождения.

Из причин, порождающих систематические ошибки, при изучении равновесий жидкость—пар на первое место следует поставить недостаточную чистоту реактивов. Небольшие примеси, даже до 1 %, особенно примеси легколетучего компонента, могут приводить к существенным ошибкам. При этом важно, что ошибочными оказываются все измеряемые величины — и состав равновесного пара, и температура кипения (или давление пара). В то же время при загрязненном реактиве результаты измерений обладают хорошей воспроизводимостью, что создает ложное впечатление о высокой точности данных.

Следует отметить, что в последние годы быстро прогрессирует измерительная техника, становится проще измерять температуру с точностью до сотых долей градуса, при обработке первичных данных используют вычислительную технику, и, как следствие этих обстоятельств, в таблицах результатов появляются величины со все большим количеством значащих цифр. Однако, при этом нет соответствующего повышения требований к чистоте исходных веществ, ошибки оказываются замаскированными в еще большей степени.

Другой распространенный источник систематических ошибок — неправильная работа дистилляционных приборов (приборов однократного испарения), которая может быть связана или с неудачной конструкцией прибора, или же с нарушениями режима его работы (описание дистилляционных приборов содержится в гл. V). В этих случаях различия в составах равновесных жидкости и пара могут быть или преувеличены (частичное повторное испарение конденсата), или уменьшены (обеднение раствора легколетучим компонентом при кипении в случае большого объема паровой фазы, унос капелек жидкой фазы потоком пара). При ошибках подобного происхождения обычно неверными оказываются составы сосуществующих фаз, значения же температуры (давления) в меньшей степени отличаются от истинных.

Еще одна причина появления систематических ошибок в эксперименте по изучению равновесий — неточности аналитического определения состава равновесных фаз, главным образом при анализе пара.

В последние годы появляется все больше данных о равновесии жидкость—пар для систем, в которых протекает химическое взаимодействие компонентов, фазовый процесс сопровождается сдвигом химического равновесия. Для таких систем, очевидно, увеличивается вероятность появления систематических ошибок,

оказывается ниже и воспроизводимость результатов. Трудны для экспериментального изучения и растворы полимеров — здесь в связи с высокой вязкостью жидкой фазы необходимо длительное время установления истинного равновесия.

Мы указали только главные источники появления систематических ошибок при экспериментальном изучении равновесий жидкость—пар. Разумеется, могут быть и другие причины ошибок, и вполне возможно также, что ошибки обусловлены несколькими факторами одновременно.

Для обнаружения ошибок систематического характера разработан ряд термодинамических методов, они будут подробно рассмотрены ниже. Проверка, а в некоторых случаях и исправление данных о равновесии жидкость—пар является одним из наиболее важных практических приложений термодинамической теории растворов.

Обычно оказывается практически невозможным разделить случайные и систематические ошибки. Однако, если предположить, что систематические ошибки отсутствуют, то случайные ошибки будут проявляться в разбросе экспериментальных точек. Они могут быть обнаружены при построении  $T - x$ -,  $p - x$ - или  $x - y$ - диаграмм. Исправление случайных ошибок требует привлечения представлений теории вероятности и не является вопросом термодинамики. Уменьшить роль случайных ошибок можно графически или с помощью метода наименьших квадратов, или же любого другого метода статистической обработки результатов наблюдений. Здесь же мы остановимся только на одном простом методе, предназначенном для исправления ошибок в данных о равновесии жидкость—пар.

Бушмакин [98] предложил оценивать данные по графику зависимости относительной летучести  $\alpha$  от состава раствора. По определению  $\alpha = y(1 - x)/x(1 - y)$ . Этот метод удобен тем, что величина  $\alpha$  весьма чувствительна к погрешностям в составе равновесных фаз, особенно к случайным ошибкам в области малых концентраций одного из компонентов бинарной системы. Кроме того, при подобном построении сказываются только ошибки в составах фаз, погрешности измерений температуры и давления роли не играют. Это обстоятельство делает проверку менее полной, но более удобной для чисто практических целей — при расчетах процессов ректификации необходимы именно составы фаз, значения  $\alpha$ . Этот простой метод получил признание, он используется на практике.

В последние годы предложены специальные методы учета случайных ошибок, разработанные с привлечением аппарата математической статистики. Более строгий учет случайных ошибок особенно существенен тогда, когда данные о равновесии жидкость—пар используют для расчетов фазовых равновесий и термодинамических свойств систем на основе молекулярных моделей, при оценке параметров модели. Эти методы рассматриваются в разд. VI.6.

## VI.2. ОБЩАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРОВЕРКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ ДАННЫХ

Термодинамика дает целый набор средств качественной и количественной проверки состоятельности экспериментальных данных о фазовых равновесиях. Эти средства (методы) достаточно разнообразны и в дальнейшем мы их последовательно рассмотрим. Для применения термодинамических методов важно знать их возможности и ограничения, которые являются прямым следствием особенностей самой термодинамики. На основании законов термодинамики можно определить, каким общим требованиям должны удовлетворять диаграммы равновесия, какие диаграммы невозможны, определить некоторые связи между переменными состояния (температурой, давлением, составом), но феноменологическая термодинамика ничего не может сказать, какова должна быть диаграмма равновесия для данной, конкретной системы.

Эти общие положения проявляются и в интересующей нас проблеме проверки данных о фазовых равновесиях, а именно: термодинамические методы с высокой степенью уверенности, а в ряде случаев и с абсолютной достоверностью позволяют констатировать наличие ошибок в экспериментальных данных;

эти же методы дают только ориентировочное представление о степени ошибочности данных (размере ошибок) и только при определенных дополнительных условиях позволяют исправить данные;

выполнение термодинамических соотношений (отсутствие признаков ошибок) является необходимым, но не достаточным условием надежности данных.

В применении термодинамики к оценке и проверке данных о равновесии жидкость—пар следует выделить три направления: использование соотношений общего характера, вытекающих из условий равновесия и условий устойчивости;

непосредственно применение уравнений Гиббса—Дюгема и Дюгема—Маргулеса и следствий, вытекающих из этих уравнений;

использование специальных методов количественной обработки экспериментальных данных (методы Редлиха—Кистера, Ван-Несса и др.); в основе этих методов лежит уравнение Гиббса—Дюгема.

Такая классификация, конечно, условна, но она удобна и мы следуем ей в дальнейшем. Детальное рассмотрение будем проводить на примере бинарных систем, а возможности проверки данных для многокомпонентных систем обсуждаются в разд. VI.7.

В литературе при выводе и обсуждении термодинамических соотношений общего характера обычно не акцентируется их полезность для оценки достоверности экспериментальных данных, построенных по ним фазовых диаграмм. В действительности же

некоторые общие закономерности полезны для этих целей, особенно в случае сложных систем, например, таких, где свойства паровой фазы далеки от идеальности, или где возможно химическое взаимодействие между веществами, составляющими систему.

В частности, согласно условиям устойчивости химический потенциал компонента бинарной системы всегда возрастает при увеличении концентрации этого компонента в растворе. Химический потенциал  $\mu_i$  просто связан с парциальным давлением компонента в паровой фазе  $p_i$ , или с его фугитивностью  $f_i$ , соотношениями:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i; \\ \mu_i &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i.\end{aligned}\tag{VI.1}$$

Следовательно, парциальное давление компонента обязательно должно возрастать при увеличении его концентрации, на кривых  $p_i(x_i)$ , где  $i = 1, 2$ , не может быть экстремумов. Если эти положения нарушены, то это указывает или на существенные ошибки в измерениях, или же на то, что система не приведена в состояние равновесия.

Подобную же роль могут иметь законы Коновалова, в первую очередь второй закон (закон Гиббса—Коновалова), который утверждает, что при экстремумах давления или температуры сосуществования фаз составы равновесных фаз должны быть одинаковы. Закон этот справедлив для двухфазных систем любой природы.

Следствие первого закона Коновалова (иногда это положение называют третьим законом Коновалова) утверждает симбатность в изменениях состава раствора и пара в бинарных системах. Следовательно, в бинарных системах кривые  $y_1 = f(x_1)$  не могут иметь экстремумов. Определенную информацию могут дать сопоставления характеристик фазового равновесия с другими термодинамическими свойствами системы, которые определяют в независимом эксперименте. Так, законы (правила) Вревского позволяют связать направление изменений состава пара при изменении температуры и давления и направление смещения состава азеотропной смеси с величинами теплот испарения компонентов. Для оценки согласованности данных разного характера могут служить уравнения, которые связывают температурную зависимость давления пара с теплотами испарения веществ, температурную зависимость коэффициентов активности с теплотами смещения и т. п.

### VI.3. ПРОВЕРКА ДАННЫХ С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЙ ГИББСА—ДЮГЕМА И ДЮГЕМА—МАРГУЛЕСА

Во всей проблеме проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных о фазовых равновесиях (и не-

которых других термодинамических свойств фаз переменного состава) центральное место принадлежит уравнению Гиббса—Дюгема:

$$\sum_{i=1}^n x_i d\mu_i = 0, \quad (\text{VI.2})$$

где  $x_i$  — мол. доля  $i$ -го компонента;  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента рассматриваемой фазы.

Изменения химических потенциалов в случае идеальной паровой фазы могут быть выражены через изменения величин парциальных давлений компонентов в соответствии с (VI.1), и тогда:

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln p_i = 0. \quad (\text{VI.3})$$

Или для двойных систем

$$x_1 d \ln p_1 + (1 - x_1) d \ln p_2 = 0. \quad (\text{VI.4})$$

Уравнения (VI.3) и (VI.4) называют уравнениями Дюгема—Маргулеса. В случае введения активности и коэффициента активности уравнения приобретают вид:

$$\sum_i x_i d \ln a_i = 0 \quad (\text{VI.5})$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (\text{VI.6})$$

В применении к бинарным системам удобно пользоваться такими записями

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = - \frac{1 - x_1}{x_1} \frac{d \lg \gamma_2}{dx_1}; \quad (\text{VI.7})$$

$$\frac{d \lg \gamma_1}{d \lg x_1} = \frac{d \lg \gamma_2}{d \lg x_2}. \quad (\text{VI.8})$$

Из приведенных соотношений следует, что в двойных системах: углы наклона кривых зависимости от состава для коэффициентов активности (или парциальных давлений) всегда должны иметь разные знаки;

если значение коэффициента активности для одного компонента проходит через экстремум, то при этом же составе раствора появится и экстремальное значение у коэффициента активности другого компонента;

если значения коэффициентов активности не имеют экстремумов, то при симметричном способе нормировки активности (для чистого жидкого компонента  $i$   $\gamma_i = 1$ ;  $i = 1, 2$ ) величины  $\lg \gamma_i$  во всем интервале составов бинарного раствора должны иметь один знак для обоих компонентов. \*;

---

\* Это существенно, так как в оригинальной и справочной литературе встречаются системы, где коэффициент активности одного компонента несколько больше единицы, а другого меньше во всем интервале составов. В действительности это может быть в редких случаях систем с положительно-отрицательными отклонениями от идеальности и только в ограниченном интервале концентраций, например, система бензол—перфторбензол [99].

можно численно сопоставить изменения парциальных давлений двух компонентов:

$$d \lg p_1 / d \lg p_2 = -x_2/x_1.$$

В частности, для эквимолярного раствора углы наклона кривых должны быть одинаковы.

Очевидно, что все эти простые соотношения полезны для качественной проверки экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар.

Приведенные выше соотношения могут быть в какой-то степени нарушены, если в рассматриваемой системе поведение паровой фазы значительно отличается от идеального и это обстоятельство не учтено должным образом при вычислениях.

И еще одно замечание общего характера. В последние годы публикуется все больше данных о равновесии жидкость—пар, которые получены не в результате прямых опытов по определению составов равновесных фаз. Так, для двойных систем экспериментально изучают  $T - x$ - или  $p - x$ -зависимости и по ним рассчитывают составы равновесных фаз. В других случаях исходными являются данные для нескольких точек, а равновесие во всей системе определяют расчетом с помощью какого-либо корреляционного уравнения. Данные для многокомпонентных систем находят путем расчетов на основании экспериментальных данных для бинарных систем. Во всех этих расчетах явно или скрыто используют уравнение Гиббса-Дюгема, поэтому такие данные всегда будут термодинамически согласованными и их проверка на термодинамическую согласованность методами, основанными на уравнении Гиббса-Дюгема, не имеет смысла.

Существует много работ, в которых рекомендуют различные варианты числовой обработки данных о равновесии жидкость—пар с целью проверки достоверности этих данных. Во многих работах расчеты основаны на сочетании уравнения Гиббса—Дюгема (Дюгема—Маргулеса) с какими-либо эмпирическими предположениями или с полуэмпирическими корреляционными уравнениями. Наибольшей термодинамической обоснованностью отличаются методы Редлиха—Кистера и Ван-Несса, они получили широкое признание и их чаще всего используют. Оба эти метода рассматриваются ниже с большей подробностью. Здесь же мы остановимся на кратком обзоре других работ, которые хотя и не нашли широкого применения, но все же могут быть полезны в некоторых случаях. Кроме того, более полный обзор позволит составить лучшее представление о состоянии проблемы в целом.

Предложено несколько вариантов методов проверки данных [100]; некоторые из них основаны на применении двухпараметрического уравнения Маргулеса, другие же связаны с различными приемами графического или аналитического дифференцирования термодинамических соотношений, приведенных выше.



В подробной работе Лу с сотр. [101] содержится обзор предшествующих публикаций методов проверки данных на основании уравнения Гиббса-Дюгема, формулируются некоторые эмпирические закономерности для быстрой проверки данных [например,  $(\lg \gamma_1)_{x_1=0,25} \approx (\lg \gamma_2)_{x_1=0,75}$ ].

Предлагается метод проверки данных [102] на основании уравнения Гиббса-Дюгема в форме:

$$x_1 d \lg (x_1/y_1) + x_2 d \lg (x_2/y_2) = d \lg p. \quad (\text{VI.9})$$

По составам равновесных фаз строят зависимости  $\lg (x_i/y_i) = f(x_i)$ , по которым определяют приращение логарифма отношения концентрации  $i$ -го компонента в жидкой фазе к его концентрации в паре для данного интервала изменений  $x$ . По уравнению (VI.9) рассчитывают изменения давления в этом же интервале концентраций. По данным о давлении пара чистых компонентов при температуре опыта путем последовательного суммирования находят зависимость  $p$  от состава раствора. Сравнение рассчитанных значений давления пара с экспериментальными позволяет судить о точности данных.

Предложено уравнение для проверки (корреляции) данных о равновесии жидкость—пар, пригодное и для изобарных условий [103].

$$q_K - \frac{(L_1 x_1 + L_2 x_2)}{RT^2} \frac{dT}{dx} + \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{d\Phi}{dx}, \quad (\text{VI.10})$$

где  $q_K$  — дифференциальная теплота конденсации смеси;  $\Phi = x_1 \ln k_1 + x_2 \ln k_2$ ;  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты отклонения от закона Рауля; при идеальной паровой фазе они равны коэффициентам активности компонентов;  $L_1$  и  $L_2$  — теплоты испарения чистых компонентов.

С помощью уравнения (VI.10) определяемые по экспериментальным данным значения производных  $dy/dx$  и  $dt/dx$  могут быть сопоставлены с калориметрическими характеристиками системы.

На такой же идее основан метод проверки термодинамической согласованности данных, предложенный недавно [104]. Автор рекомендует проверять точность данных посредством расчетов по уравнению Гиббса—Гельмгольца

$$\left[ \frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{x_i} = - \frac{H^E}{RT^2}, \quad (\text{VI.11})$$

где  $H^E$  — дифференциальная молярная теплота смешения.

Рекомендуется проводить расчеты для эквимольного раствора ( $x_1 = x_2 = 0,5$ ) и принять такой критерий:

$$0,5H_{\text{экср}}^E \leq H^E(T, p, x) \leq 1,5H_{\text{экср}}^E. \quad (\text{VI.12})$$

При выполнении этого критерия данные, по мнению автора, можно считать удовлетворительными. В выражении (VI.12), как видно, сравниваются расчетные значения  $H^E$  с экспериментальными, полученными калориметрически.

В связи с последними цитированными работами отметим, что сопоставление калориметрических и политермических равновесных данных безусловно интересно, оно важно для полного термодинамического описания изучаемой системы и такой подход неоднократно применялся в лаборатории авторов. Возможность расчета теплот смешения по данным о равновесии жидкость—пар рассматривались подробно [105, с. 119]. При этом было сделано заключение, что из политермических данных о равновесии жидкость—пар, по температурной зависимости коэффициентов активности компонентов, только в редких случаях удастся точно рассчитать тепловые эффекты смешения жидкостей. Успех расчета зависит не только от точности определения равновесных данных (составы фаз и температуры) и ошибок при дифференцировании, но еще и от строгости учета отклонений свойств паровой фазы от законов идеальных газов. Эти обстоятельства необходимо иметь в виду при проведении обсуждаемых расчетов.

#### VI.4. МЕТОД РЕДЛИХА—КИСТЕРА

Один из термодинамических методов проверки данных о равновесии жидкость—пар в бинарных системах, получивший наиболее широкую известность, был предложен практически одновременно Редлихом и Кистером [106] и Херингтоном [107]. В литературе привилось название метод Редлиха—Кистера.

Используется функция  $Q = G^E/2,303 RT$ , где  $G^E$  — избыточная энергия Гиббса. Очевидно, что для двойных систем

$$Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2. \quad (\text{VI.13})$$

Поскольку  $x_1 + x_2 = 1$  и, следовательно,  $dx_1 = -dx_2$ , то дифференцирование уравнения (VI.13) дает

$$dQ = \lg(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_1 d \lg \gamma_1 + x_2 d \lg \gamma_2 \quad (\text{VI.14})$$

В уравнении (VI.14) сумма двух последних слагаемых равна нулю в соответствии с уравнением Гиббса—Дюгема (VI.2), и

$$dQ = \lg(\gamma_1/\gamma_2) dx_1. \quad (\text{VI.15})$$

Значения избыточной энергии Гиббса  $G^E$  и функции  $Q$  равны нулю при  $x_1 = 0$  и  $x_1 = 1$ ; следовательно, при интегрировании (VI.15) во всем интервале составов получаем:

$$\int_0^1 \lg(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0. \quad (\text{VI.16})$$

Это соотношение и служит для проверки данных. Проверка выполняется так:

I. По экспериментальным данным рассчитывают значения  $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$  для каждого из исследованных растворов {в случае подчинения пара законам идеальных газов  $\lg(\gamma_1/\gamma_2) = \lg[(y_1/y_2)(p_2^0 x_2/p_1^0 x_1)]$ };

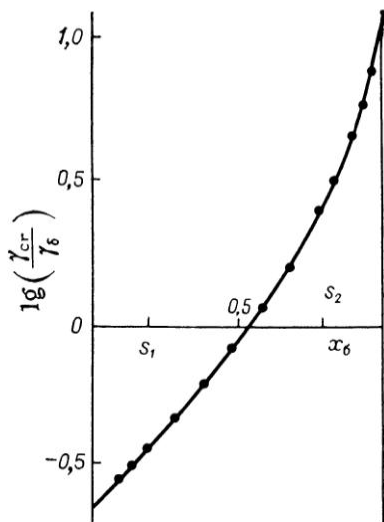


Рис. VI.1. К проверке данных по методу Редлиха—Кистера

II. По рассчитанным величинам строят график зависимости  $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$  от состава раствора (или же эта зависимость записывается аналитически); для примера на рис. VI.1 показан график, построенный для системы бензол—этиловый спирт [108].

III. Вычисляют разность площадей  $s_1 - s_2$  и по ее абсолютному значению судят о точности проверяемых данных. Если разность площадей  $s_1 - s_2$  отличается от нуля, то это свидетельствует о наличии в экспериментальных данных систематической ошибки, которая тем больше, чем значительнее отличие разности

от нуля. Одновременно по графику можно качественно судить и о случайных ошибках по разбросу точек. В приведенном примере системы бензол—этиловый спирт значение интеграла  $I = 0,002$ ; при таком значении результаты оцениваются как удовлетворительные, точки лежат на плавной кривой, разброс данных отсутствует.

Соотношение (VI.16), как и уравнение Гиббса—Дюгема, строго справедливо для изотермо-изобарных условий, реальные же данные о равновесии жидкость—пар получают для изобарных или изотермических условий.

В общем виде справедливо уравнение:

$$dQ = \lg(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + (v^E/RT) dp - (H^E/RT^2) dT, \quad (\text{VI.17})$$

где  $v^E$  — значение избыточного молярного объема;  $H^E$  — энтальпия смешения.

Поэтому более строгое выражение для проверки изотермических данных в бинарной системе имеет вид:

$$\int_0^1 \lg(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = - \int_{p_2^0}^{p_1^0} (v^E/RT) dp. \quad (\text{VI.18})$$

Однако значение интеграла в правой части (VI.18) практически для всех бинарных растворов неэлектролитов при невысоких давлениях очень мало отличается от нуля. Можно провести ориентировочную оценку значения интеграла. Значения  $v^E$  составляют несколько мл на 1 моль раствора (обычно  $< 5$  мл/моль), перепад давлений не превышает 1 атм, температуры близки к 300 К. Тогда интеграл равен  $\approx 0,0001$ ; это малая величина, которой вполне можно пренебрегать. Следовательно, при проверке изо-

термических данных метод Редлиха-Кистера можно оценивать как строгий; поэтому он и был предложен авторами в первых работах для проверки изотермических данных.

В случае применения метода к проверке изобарных данных положение оказывается более сложным [109, 110]. Отметим, что для практики проверка именно изобарных данных особенно существенна, публикуются большей частью изобарные данные, при изобарных условиях обычно проводят промышленные процессы ректификации и перегонки.

Для изобарных условий в соответствии с (VI.17) получим:

$$\int_0^1 \lg (\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = \int_{T_2}^{T_1} (H^E/RT^2) dT. \quad (\text{VI.19})$$

Выражения (VI.18) и (VI.19) аналогичны по структуре; различие между ними состоит в том, что значение «объемного интеграла» в (VI.18) всегда очень мало и им можно пренебречь; значение же интеграла в правой части (VI.19) может быть не слишком малым и соизмеримым со значением  $\int_0^1 \lg (\gamma_1/\gamma_2) dx_1$  для экс-

периментальных данных невысокой точности. Специфика проверки изобарных данных сводится к решению задачи о том, как рассчитывать или оценить примерно значение  $\int_{T_1}^{T_2} (H^E/RT^2) dT$ .

Для точного расчета значения интеграла, который мы предложили назвать «тепловым интегралом», надо знать зависимость теплоты смешения от состава и температуры. Строится график зависимости  $H^E/RT^2$  от температуры кипения раствора, являющейся функцией состава. На рис. VI.2 для примера построен такой график для системы четыреххлористый углерод—бензол. Значение интеграла зависит от теплот смешения и от интервала температур кипения. Для системы  $\text{CCl}_4$ — $\text{C}_6\text{H}_6$  значение  $H^E$  мало — не превышает 0,17 кДж/моль, разница температур кипения  $\approx 4$  град, так что значение теплового интеграла здесь составляет всего 0,0002 и оно практически не имеет значения для оценки точности данных, в подобных системах нет различий в проверке изотермических и изобарных данных. Но это редкая система. Для «среднего» случая возможно принять значение теплоты смешения в максимуме 1,2—1,7 кДж/моль, перепад температур кипения  $\approx 30$  °С. Тогда тепловой интеграл

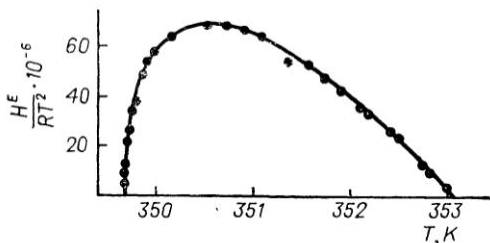


Рис. VI.2. К вычислению «теплового интеграла»

может достигать значений 0,01, а им уже нельзя пренебрегать.

В настоящее время имеются отечественные справочники по теплотам смешения жидкостей [24, 25], которые содержат большую информацию. Это открывает возможности для подавляющего большинства бинарных систем найти данные о теплотах смешения или оценить теплоты смешения по аналогии с другой системой, близкой по химической природе компонентов. Отметим, что большие тепловые эффекты смешения наблюдаются в системах, где образование раствора сопровождается разрывом водородных связей или же возникновением молекулярных комплексов. Но и в таких случаях значения тепловых интегралов не слишком велики. Например, для системы хлороформ—этиловый эфир ( $H^E$  до 2,7 кДж/моль) значение интеграла равно  $\approx 0,015$ , для системы диэтиламин—этиловый спирт ( $H^E$  до 3,35 кДж/моль) — 0,018.

Сказанное позволяет заключить, что метод Редлиха—Кистера можно применять для проверки изобарных данных без значительных дополнительных затруднений. Отметим некоторые особенности и ограничения основного варианта метода Редлиха—Кистера.

Наиболее существенно, что долгое время не была установлена связь между значениями интеграла и ошибок в экспериментальных данных. Неясность в этом вопросе приводила к тому, что некоторые авторы предлагали пользоваться для оценки значением отношения площадей  $s_1$  и  $s_2$ , или же отношением  $|(s_1 - s_2)/(s_1 + s_2)|$  и т. п. Подобный подход неправилен, так как при малых площадях (а они всегда будут малы для систем с небольшими отклонениями от свойств идеальных растворов) их относительные различия могут быть велики и в случае проверяемых данных хорошей точности.

Правильнее ориентироваться на абсолютное значение интеграла  $I$  (разница  $s_1 - s_2$ ). По результатам измерений для многих систем можно считать, что данные удовлетворительны по точности, если  $I < 0,02$ .

Установим более строгую связь между значениями интеграла Редлиха—Кистера и ошибкой в составе пара [108, 110]. Пусть

$$\Delta \lg (\gamma_1/\gamma_2) = \lg (\gamma_1/\gamma_2)_{\text{эксп}} - \lg (\gamma_1/\gamma_2)_{\text{ист}}, \quad (\text{VI.20})$$

где  $(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{эксп}}$  — значение, рассчитанное из экспериментальных данных;  $(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{ист}}$  — истинное значение отношения коэффициентов активности.

Тогда, учитывая (VI.16), можем записать:

$$\int_0^1 \lg (\gamma_1/\gamma_2)_{\text{эксп}} dx_1 = \int_0^1 \Delta \lg (\gamma_1/\gamma_2) dx_1. \quad (\text{VI.21})$$

Если к пару можно применить законы идеальных газов, то  $\gamma_i = y_i p / x_i p_i^0$  и, следовательно,

$$\Delta \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{1}{2,3} \left( \frac{\Delta y_1}{y_1 y_2} - \frac{\Delta x_1}{x_1 x_2} + \frac{\Delta p_2^0}{p_2^0} - \frac{\Delta p_1^0}{p_1^0} \right). \quad (\text{VI.22})$$

Обычно погрешность определения состава жидкой фазы много меньше, чем пара,  $\Delta x_1 \ll \Delta y_1$ , или же  $\Delta x_1$  можно условно принять равным нулю и несоответствие в составах фаз целиком учитывать через  $\Delta y_1$ . Давления паров чистых компонентов можно считать известными с хорошей точностью; тогда:

$$\Delta \lg (\gamma_1/\gamma_2) = (1/2, 3) (\Delta y_1/y_1 y_2). \quad (\text{VI.23})$$

Из (VI.21) и (VI.23) следует:

$$2,3 \int_0^1 \lg (\gamma_1/\gamma_2)_{\text{эксп}} dx_1 = \int_0^1 (\Delta y_1/y_1 y_2) dx_1. \quad (\text{VI.24})$$

Уравнение (VI.24) связывает значение интеграла Редлиха—Кистера с ошибками в составе пара. Из него следует, что значение интеграла зависит не только от  $\Delta y_1$ , но, в какой-то степени, и от характера равновесия в данной системе. Подробнее этот вопрос рассмотрен в [108].

Другая особенность метода Редлиха—Кистера состоит в том, что проверяют соответствие данных о составах равновесных жидкости и пара и данных о давлении пара чистых жидкостей, правильность же данных о давлении пара (температуре кипения) растворов не находит отражения в результатах, так как рассматриваются отношения коэффициентов активности двух компонентов. Это обстоятельство вызывает двойственную оценку. С одной стороны, это некоторое ограничение метода, проверяют не всю совокупность величин, характеризующих равновесие. Но в этом же можно видеть и преимущество метода — проверяют составы равновесных фаз, именно тех характеристик равновесия, которые наиболее важны в практическом отношении, в частности, для расчета ректификации.

Полезное развитие метод Редлиха—Кистера получил в [108, 111]. Рассмотрим эти результаты. Вновь используем уравнение Гиббса—Дюгема, запишем его в двух вариантах,

$$d \lg \gamma_1 = x_2 d \lg (\gamma_1/\gamma_2); \quad d \lg \gamma_2 = -x_1 d \lg (\gamma_1/\gamma_2). \quad (\text{VI.25})$$

Проведем интегрирование в пределах, которые заданы интервалами изменения подынтегральной функции:

$$\lg \gamma_1 = \int_0^{x_2} x_2 d \lg (\gamma_1/\gamma_2); \quad \lg \gamma_2 = - \int_0^{x_1} x_1 d \lg (\gamma_1/\gamma_2). \quad (\text{VI.26})$$

Геометрический смысл соотношений (VI.26) иллюстрируется рис. VI.3.

Соотношения (VI.26) позволяют вычислить коэффициенты активности для раствора любого состава на основании зависи-

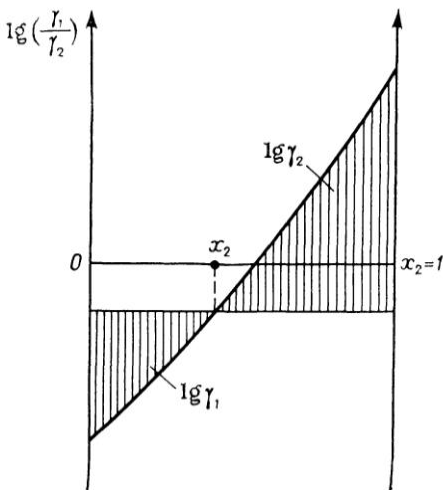


Рис. VI.3. Геометрический смысл соотношений (VI.26)

мости  $\lg(\gamma_1/\gamma_2) = f(x)$ , построенной по экспериментальным данным. Будем называть вычисленные таким образом значения логарифмов коэффициентов активности «расчетными» и обозначим  $\lg \gamma_{1p}$ ,  $\lg \gamma_{2p}$ . Таким образом:

$$\lg \gamma_{1p} = \int_0^{x_2} x_2 d \lg(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{эксп}};$$

$$\lg \gamma_{2p} = - \int_0^{x_1} x_1 d \lg(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{эксп}}.$$

(VI.27)

Идея проверки состоит в том, что если экспериментальные данные содержат ошибку, то расчетные значения  $\lg \gamma_{1p}$  и  $\lg \gamma_{2p}$  не совпадут с логарифмами соответствующих коэффициентов активности, вычисленных непосредственно из экспериментальных данных для раствора определенного состава ( $x_i$ ) по формуле:

$$\lg \gamma_{i \text{ эксп}} = \lg(p y_i / p_i^0 x_i). \quad (\text{VI.28})$$

При этом существенно, что ошибки могут быть вскрыты и в тех случаях, когда значение интеграла Редлиха—Кистера близко к нулю при ошибочных данных, за счет одинакового искажения площадей  $s_1$  и  $s_2$  (см. рис. VI.1) \*. Кроме того, может быть определена область составов двойной системы, для которой данные ошибочны, т. е. выполнена локальная проверка. В рассмотрение вводится и давление, как это видно из (VI.28), что снимает одно из ограничений начального варианта метода.

Наконец, сопоставление расчетных и экспериментальных значений логарифмов коэффициентов активности компонентов для данной системы позволяет установить тип результирующей систематической ошибки (постоянная абсолютная или относительная ошибка в составе пара, постоянная относительная ошибка в длине ноды и т. п.). Такие возможности иллюстрированы на многих примерах [111], но их реализация требует довольно тщательной обработки данных, что не всегда практически необходимо и здесь мы не будем подробнее останавливаться на этих вопросах.

\* Заметим, что условие  $\int_0^1 \lg(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0$  является необходимым, но недостаточным условием правильности проверяемых данных.

Укажем только, что для приблизительной оценки ошибки по разности  $\lg \gamma_{\text{эксп}} - \lg \gamma_p$  можно использовать соотношение:

$$\lg \gamma_{i \text{ эксп}} - \lg \gamma_{i p} \approx \Delta \lg \gamma_i \approx (1/2, 3) (\Delta y_i / y_i). \quad (\text{VI.29})$$

Заметим, что проверка с использованием значений расчетных коэффициентов активности не усложняет процедуру.

Учитывая цитированные работы, можно предложить следующую схему обработки данных о равновесии жидкость—пар:

**I.** Каким-либо способом (графическим или аналитическим) устраняется разброс в экспериментальных данных и по интерполированным данным вычисляют  $\lg \gamma_{1 \text{ эксп}}$  и  $\lg \gamma_{2 \text{ эксп}}$ ;

**II.** Интегрированием (графическим, по формуле трапеций или каким-либо другим приемом) рассчитывают  $\lg \gamma_{1 p}$ ,  $\lg \gamma_{2 p}$  и интеграл Редлиха—Кистера. Малое абсолютное значение интеграла (менее 0,02), малая разница  $\lg \gamma_{i \text{ эксп}}$  и  $\lg \gamma_{i p}$  (менее 0,01) с большой убедительностью свидетельствуют об удовлетворительном качестве данных;

**III.** Если реализуется признак систематической ошибки какого-либо типа, то ее вычисляют и в данные вносят соответствующую поправку. Этот этап обработки данных можно считать дополнительным, следует оценить целесообразность его реализации, учитывая ряд факторов (величину и тип ошибки, точность измерения давления, учет отклонения от идеальности паровой фазы, чистоту реактивов и т. п.).

Интерпретации метода Редлиха—Кистера посвящена, по существу, работа [112]. Автор приводит уравнение, аналогичное (VI.17):

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \left[ \sum_{i=1}^n \ln \gamma_i \frac{dx_i}{dx_1} + \frac{\Delta H^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} - \frac{\Delta v^E}{RT} \frac{dp}{dx_1} \right] dx_1 = 0, \quad (\text{VI.30})$$

которое указывает роль тепловых и объемных слагаемых. Отмечается, что обычно при проверке данных в двойных системах строят график  $[\ln (\gamma_1/\gamma_2) - (\Delta H/RT^2) (dT/dx_1)]$  как функции  $x_1$ , затем определяют площади  $\Delta = (s_1 + s_2)$ , находят отношение  $\Delta / (|s_1| + |s_2|)$ , которое рассматривают как выражение относительной погрешности данных. Автор справедливо отмечает, что при такой оценке вероятны ошибочные выводы, и что правильнее судить о качестве проверяемых данных только по абсолютному значению  $\Delta$ . Рекомендуются значение  $\Delta$  сопоставлять с разбросом точек кривой зависимости  $[\ln (\gamma_1/\gamma_2) - (\Delta H/RT^2) (dT/dx_1)]$  от  $x_1$ .

Для проверки данных о равновесии между жидкой и паровой фазой при наличии в последней любого типа химического взаимодействия предложен [113] метод, основанный на совместном решении уравнений Дюгема—Маргулеса и равновесия химической реакции.

Дальнейшее развитие метода проверки данных по Редлиху—Кистеру и аналогичных методов связано с количественным



учетом влияния случайных ошибок в измеряемых величинах на значения рассчитываемых интегралов.

В работах [114, 115] предлагается еще один вариант метода проверки данных на термодинамическую согласованность, позволяющий оценивать качество экспериментальных данных как во всем интервале концентраций, так и на любом участке изменения составов. Авторы назвали свой метод проверки — локальный тест. Тест основан на уравнении Гиббса—Дюгема, которое интегрируют в интервале концентраций от точки  $a$  до точки  $b$ :

$$f(x) = \int_a^b \sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i + \int_a^b (\Delta H^E/RT^2) dT - \int_a^b (\Delta v^E/RT) dp. \quad (\text{VI.31})$$

Величина  $f(x)$  зависит от интервала интегрирования и точности экспериментальных данных. Интегрируют методом трапеции, тогда:

$$f(a, b) = \sum_{i=1}^n \frac{x_{i a} + x_{i b}}{2} (\ln \gamma_{i b} - \ln \gamma_{i a}) + \int_a^b \frac{\Delta H^E}{RT^2} dT - \int_a^b \frac{\Delta v^E}{RT} dp. \quad (\text{VI.32})$$

Для экспериментальных данных, в которых отсутствуют как систематические, так и случайные ошибки, значение  $f(a, b)$  во всем интервале концентраций в точности равно нулю, однако, даже при незначительных случайных ошибках эксперимента  $f(a, b)$  отлично от нуля. Для оценки вклада в  $f(a, b)$  от случайных ошибок в измеряемых величинах (давлении, температуре, составе равновесных фаз) применяют формулу распространения ошибок. Тогда среднеквадратичное отклонение для значения  $f(a, b)$  может быть записано следующим образом:

$$\sigma_f^2 = k_x^2 \sigma_x^2 + k_y^2 \sigma_y^2 + k_T^2 \sigma_T^2 + k_p^2 \sigma_p^2,$$

где  $\sigma_x^2$ ,  $\sigma_y^2$ ,  $\sigma_T^2$ ,  $\sigma_p^2$  связаны со случайными ошибками в измеряемых величинах  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $T$  и  $p$  (дисперсии); коэффициенты  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_T$ ,  $k_p$  зависят от  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $T$ ,  $p$  и рассчитываются по формулам, приводимым в [114, D. Ulrichson].

Если некоторая функция является нормально распределенной, то согласно правилам [116]  $\sigma$  и  $2\sigma$  из теории ошибок 68,3 % ее значений будут по абсолютному значению меньше  $\sigma_f$ , а 95,5 % — меньше величины  $2\sigma_f$ .

Таким образом, если функция  $f(a, b)$  содержит только случайные ошибки, то значения  $f(a, b)$  должны быть случайным образом распределены около нуля, а  $\approx 68$  % ее значений должны лежать внутри интервала  $\pm \sigma_f$  (68 %-й доверительный интервал).

Метод проиллюстрирован авторами [114] на гипотетических системах с заданными ошибками измеряемых величин и применен

для проверки данных в системах этанол—хлороформ, пентан—бензол. Развитие этого метода проверки (локального теста) состоит в более последовательном и детальном использовании приемов статистической обработки результатов наблюдений и учета зависимости между локальными отклонениями в соседних экспериментальных точках [117]. Именно в использовании приемов статистической обработки результатов и состоит новизна последней группы цитированных работ. В настоящее время работ этого направления публикуется достаточно много и им посвящен разд. VI.6.

В заключение отметим, что метод Редлиха—Кистера в формулировке Херингтона [109, вторая ссылка; 118] оказывается пригодным для проверки экспериментальных данных для систем с расслаивающейся жидкой фазой. Расчет выполняется таким же образом, что и в стандартном варианте метода Редлиха—Кистера, с той лишь разницей, что коэффициенты активности для области расслаивания вычисляются делением активности в насыщенном растворе на общую молярную долю компонента в растворе.

## VI.5. МЕТОД ВАН-НЕССА

Один из наиболее широко используемых в настоящее время методов проверки на термодинамическую согласованность полных данных о фазовых равновесиях  $x$ ,  $y$ ,  $T$ ,  $p$  — это метод Ван-Несса [90, 119]. Его используют для проверки данных как в бинарных, так и в трехкомпонентных системах.

В основе метода Ван-Несса, как и метода Редлиха—Кистера, лежит уравнение Гиббса—Дюгема. Обратимся к простейшей модификации метода и примем, что как для изотермических, так и для изобарных условий можно записать уравнение Гиббса—Дюгема в форме (VI.6). Для простоты запишем соотношения в предположении, что пар над раствором подчиняется законам идеальных газов. Для бинарной системы имеем:

$$p = \sum_{i=1}^2 y_i p = \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i p_i^0. \quad (\text{VI.33})$$

Коэффициенты активности компонентов можно записать в виде

$$\ln \gamma_1 = g + x_2 g'; \quad \ln \gamma_2 = g - x_1 g', \quad (\text{VI.34})$$

где  $g = G^E/RT$ ;  $g' = (\partial g / \partial x_1)_{T, p}$ .

Тогда:

$$p = x_1 p_1^0 \exp(g + x_2 g') + x_2 p_2^0 \exp(g - x_1 g'). \quad (\text{VI.35})$$

Основная особенность метода Ван-Несса — представление в виде полинома не зависимости коэффициентов активности от состава раствора, как это делается в других методах, а зависимости  $g(x)$ . Обусловлено это тем, что зависимость  $g(x)$  имеет

более простой вид, чем зависимость  $\gamma_i(x)$ , и, следовательно, может быть точнее описана полиномом.

Для представления зависимости  $g$  от состава используют либо двух-, четырех- или пятипараметрическое уравнение Маргулеса, либо двухпараметрическое уравнение Ван-Лаара [90].

В [91] предлагается описывать зависимость  $g$  от состава жидкой фазы  $x_1$  через ортогональные полиномы Лежандра:

$$g = G^E/RT = x_1(1-x_1) \sum_{k=1}^m a_k L_k(x_1), \quad (\text{VI.36})$$

где  $k = 0, 1, \dots, m$ ;  $m$  — степень полинома

$$L_k(x_1) = \{(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)\}/k; \\ L_0(x_1) = 1; \quad L_1(x_1) = 2x_1 - 1. \quad (\text{VI.37})$$

Вместо полиномов Лежандра для описания зависимости  $g(x_1)$  могут быть использованы и любые другие полиномы, в частности, полиномы Чебышева. Строго говоря, наибольшим преимуществом обладают полиномы, ортогональные в точках отрезка, так как для них коэффициенты полиномов независимы. Одна из причин, почему предпочтение было отдано полиномам Лежандра, состоит в том, что первые их члены по своей форме практически совпадают с первыми членами корреляционного уравнения Редлиха—Кистера, которое традиционно используют для описания зависимости коэффициентов активности от состава. Для полиномов Редлиха—Кистера имеем

$$G^E/RT = g = x_1(1-x_1) \sum_{k=1}^m A_k(2x_1-1)^k; \quad k = 0, 1, \dots, m. \quad (\text{VI.38})$$

Ниже представлены первые члены полиномов Лежандра [уравнение (VI.37)] и первые члены полиномов Редлиха—Кистера [уравнение (VI.38)]:

Степень полинома $k$	$L_k(x)$	$(2x-1)^k$
0	1	1
1	$2x-1$	$2x-1$
2	$6(x^2-x+1/6)$	$4(x^2-x+1/4)$
3	$20(x^3-3/2x^2+3/5x-1/20)$	$8(x^3-3/2x^2+3/4x-1/8)$
4	$70(x^4-2x^3+9/7x^2-2/7x+1/70)$	$16(x^4-2x^3+3/2x^2-1/2x+1/16)$

При обработке экспериментальных данных о фазовых равновесиях в бинарных системах для описания зависимости  $g(x)$  обычно достаточно полиномов Лежандра третьей или четвертой степени. Использование полиномов более высоких степеней, как отмечено в [91], приводит к росту среднеквадратичных отклонений в составе пара [что, вероятно, вызывается появлением осцилляций в  $g(x)$ ]. Для некоторых систем (например, содержащих органические кислоты) требуется, однако, использование полиномов Лежандра более высокой степени.

Предложена модификация метода Ван-Несса, в которой используют описание зависимостей  $t(x)$  или  $p(x)$  через сплайн-полиномы [120]. Проверены как изотермические, так и изобарные данные. Показано, что для изобарных данных учет теплот смешения существенен только в том случае, если  $HE > 1$  кДж/моль. Особое внимание в работе уделено возможности применения этого метода для проверки данных на термодинамическую согласованность в системах, имеющих область расслаивания. При этом с помощью сплайн-полиномов описываются два участка кривых  $t(x)$  или  $p(x)$ , на которых система гомогенна.

При описании зависимости  $g(x)$  с помощью полиномов находят оптимальные коэффициенты этих полиномов путем минимизации разности квадратов отклонений экспериментальных значений давления и рассчитанных согласно уравнению (VI.35), т. е.  $(p_{\text{экс}} - p_{\text{расч}})^2$  \*. После определения величин  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $p_{\text{расч}}$  по формулам (VI.34), (VI.35) можно рассчитать состав паровой фазы над раствором:

$$y_{i \text{ расч}} = x_i \gamma_i p_i^0 / p_{\text{расч}}.$$

Наличие полных экспериментальных данных о фазовых равновесиях жидкость—пар, т. е. данных о  $T$ ,  $p$ ,  $x_i$ ,  $y_i$ , позволяет сравнить экспериментальные и рассчитанные значения составов пара, т. е.  $y_{i \text{ экс}}$  и  $y_{i \text{ расч}}$ . Считается, что данные являются термодинамически согласованными, если разность между  $y_{i \text{ экс}}$  и  $y_{i \text{ расч}}$  не более 1 % (мол.). Допустимое значение  $\Delta y = y_{i \text{ экс}} - y_{i \text{ расч}} = 1$  % (мол.) является, разумеется, произвольным, но оно выражает обычно допустимое значение экспериментальной погрешности в определении составов равновесных фаз.

Однако для уверенного суждения о систематических ошибках бывает недостаточным знание только абсолютной погрешности  $\Delta y$ , следует еще привлекать статистические методы обработки данных, о которых будет подробно сказано в разд. VI.6.

Все приведенные выше рассуждения относились к случаю, когда к пару применяют законы идеальных газов. Однако метод Ван-Несса можно использовать и для систем с неидеальной паровой фазой. Для этого уравнения (VI.33) и (VI.35) надо переписать в следующем виде:

$$p = \sum_{i=1}^2 y_i p = \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i f_i^{(l)} / \phi_i; \quad (\text{VI.39})$$

$$p = x_1 p_1^0 \frac{\phi_1^0}{\phi_1} \exp \left[ g + x_2 g' + \frac{v_1 (p - p_1^0)}{RT} \right] + \\ + x_2 p_2^0 \frac{\phi_2^0}{\phi_2} \exp \left[ g - x_1 g' + \frac{v_2 (p - p_2^0)}{RT} \right] \quad (\text{VI.40})$$

Здесь  $v_i$  — молярный объем чистого  $i$ -го компонента;  $\phi_i$  и  $\phi_i^0$  — коэффициенты Фугитивности  $i$ -го компонента в паре над раствором и чистой жидкостью.

\* Аналогичную процедуру проделывают при описании зависимости  $t(x)$  или  $p(x)$  с помощью сплайн-полинома.

Последний член в экспоненте учитывает зависимость фугитивности первого или второго компонента жидкой фазы от давления. Учет неидальности паровой фазы, т. е. расчет величин  $\varphi_i$  и  $\varphi_i^0$ , может проводиться различными методами, например, через вторые вириальные коэффициенты или для случая, когда компоненты сильно ассоциированы в паровой фазе, с помощью констант ассоциации.

Вопрос о влиянии давлений паров чистых компонентов  $p_i^0$ , входящих в правую часть уравнения (VI.33), на точность проверки данных на термодинамическую согласованность обсуждается в [121]. Ван-Несс указывает на существование трех возможностей введения величин  $p_i^0$ :

I. Используют экспериментальные значения давления пара чистых компонентов; в процессе расчетов эти величины закрепляют;

II. Экспериментальные значения давления пара чистых компонентов не учитывают; величины  $p_i^0$  выступают при расчетах в качестве варьируемых параметров и определяются при корреляции экспериментальных данных  $p - x$  только для растворов;

III. Экспериментальные значения давления пара чистых компонентов включают в набор величин  $p - x$ , а затем величины  $p_i^0$  варьируются в итерационном процессе для давлений; при этом  $p_i^0$  — сглаженные значения давления при  $x_i = 1,0$  и они несколько отличаются от экспериментальных значений; в [121] показано, что третий вариант в методе Ван-Несса дает наилучшие результаты, меньше всего искажает экспериментальные зависимости.

Далее мы сопоставим методы Редлиха—Кистера и Ван-Несса, основные методы проверки данных. Но это удобнее сделать после рассмотрения серии новых работ, посвященных статистической обработке результатов измерений равновесий жидкость—пар с целью учета случайных ошибок.

## VI.6. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О РАВНОВЕСИИ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Любые экспериментальные данные, содержащие или не содержащие систематическую ошибку, неизбежно подвержены случайным ошибкам. Поэтому рассмотренные выше термодинамические соотношения не могут быть удовлетворены точно, а систематическая ошибка оказывается замаскированной случайными колебаниями экспериментальных значений. Термодинамическим уравнениям должны удовлетворять не сами значения наблюдаемых в эксперименте величин, а их значения, исправленные от случайных ошибок или, как говорят, оценки их истинных значений. Причем точность получения этих оценок, а следовательно, и точность выполнения термодинамических соотношений определяется погрешностью исходных экспериментальных данных.

Необходимо оценить величину случайной ошибки и определить, являются ли отклонения от указанных термодинамических зависимостей значимыми, т. е. указывающими на действительное систематическое уклонение измеренных величин, или это уклонение носит чисто случайный характер. Приведенные выше количественные характеристики, используемые как критерий согласованности данных (см. разд. VI.4), имели значения, которые устанавливались эмпирическим путем. Последовательным можно назвать подход, основанный на применении формулы (VI.22), однако, этот подход использует предельные ошибки и потому способен давать лишь грубые оценки. Желательно иметь более обоснованные статистические критерии.

Оценка истинных значений и случайных ошибок (дисперсий) при многократном повторении измерений может быть выполнена стандартными методами [116]. Однако экспериментальное исследование равновесия жидкость — пар трудоемко, данные обычно приводятся для единичных измерений в каждой точке фазовой диаграммы. Оценка истинных значений величин, когда в каждой точке имеется по одному измерению, представляет собою задачу регрессионного анализа и выполняема только тогда, когда есть точная модель, способная скоррелировать зависимость истинных значений измеряемых свойств. Моделью здесь и далее будем называть некоторую аналитическую зависимость, аппроксимирующую экспериментальные данные. Нужна также определенная информация о случайных ошибках.

Помимо определения погрешности экспериментальных данных часто необходимым оказывается решение задачи интерполяции, т. е. определения значений параметров модели. Далее, необходим статистический анализ полученных значений параметров, оценка их надежности, связанной с погрешностью исходных экспериментальных данных, их значимости, взаимной зависимости и проч.

Перечисленные проблемы (оценка случайных ошибок, истинных значений измеряемых свойств, поиск параметров модели) можно свести к одной и той же задаче математической статистики — к проблеме оценки неизвестных параметров закона распределения случайной величины.

Бурное развитие прикладной статистики в 40—60-х гг. и широкое распространение быстродействующих ЭВМ стимулировали использование статистических методов при обработке разнообразного экспериментального материала. В последнее десятилетие эти методы стали привлекаться и для исследования фазовых равновесий [120, 122—128].

Практически во всех цитированных работах проводят статистический анализ экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар, который включает оценку параметров модели, определение случайных погрешностей экспериментальных данных, различные тесты на систематические ошибки. Такая полная

статистическая обработка экспериментальных данных (в западной литературе принято выражение *data reduction*) включает как составную часть и проверку термодинамической согласованности данных.

Наиболее часто обработку проводят на основе принципа максимального правдоподобия, который позволяет определить неизвестные параметры функции распределения случайной величины, если вид этой функции известен (обычно предполагается нормальность распределения наблюдаемых в эксперименте величин). Согласно принципу максимального правдоподобия наиболее вероятной считается именно та совокупность значений измеряемых свойств, которая была в эксперименте. Общую формулировку принципа для нормально распределенных случайных величин дают следующим образом.

Полагая измерения в различных точках фазовой диаграммы независимыми (зависимость между измерениями разных переменных в одной точке не исключается), для совместной плотности вероятности осуществления наблюдаемых значений можем записать:

$$\rho(\bar{\varphi}) = \prod_{i=1}^n \rho_i;$$

$$\rho_i = (2\pi)^{-r/2} \det^{-1/2} k_i \exp [-(\underline{\omega}_i - \hat{\underline{\omega}}_i)^T k_i^{-1} (\underline{\omega}_i - \hat{\underline{\omega}}_i)]. \quad (\text{VI.41})$$

Здесь  $\rho_i$  — плотность вероятности совместного осуществления наблюдаемых значений всех переменных ( $\underline{\omega}_i$ ) в  $i$ -й экспериментальной точке;  $i$  — номер экспериментальной точки;  $n$  — их число;  $r$  — число измеряемых в каждой экспериментальной точке переменных;  $\underline{\omega}_i$  — вектор наблюдаемых значений переменных в  $i$ -ой экспериментальной точке;  $\hat{\underline{\omega}}_i$  — вектор их истинных значений\*;  $k_i$  — ковариационная матрица, которая содержит информацию о случайных ошибках экспериментальных данных и о зависимости ошибок измеряемых величин в  $i$ -й экспериментальной точке;  $\det$  — означает определитель, а  $T$  — транспонирование.

Функция  $\rho$  зависит от вектора искомых параметров  $\bar{\varphi}$ , которые могут быть трех типов. Это могут быть параметры модели, применяемой для аппроксимации экспериментальных данных; тогда с помощью этих параметров оцениваются истинные значения измеряемых величин ( $\hat{\underline{\omega}}_i(\bar{\varphi})$ ); это могут быть сами истинные значения (например, для независимых переменных) и, наконец, это могут быть неизвестные элементы ковариационной матрицы  $k_i$ . Значения  $\bar{\varphi}$ , максимизирующие  $\rho(\bar{\varphi})$ , находятся решением системы уравнений правдоподобия:

$$\partial \ln \rho(\bar{\varphi}) / \partial \bar{\varphi} = \bar{0}. \quad (\text{VI.42})$$

В общем виде [129] обсуждаются возможности определения различных комбинаций параметров  $\bar{\varphi}$  и необходимые для этого

\* Для полных данных о равновесии жидкость — пар это будут, например, наблюдаемые и истинные  $x$ ,  $y$ ,  $T$ ,  $p$ , а  $r = 4$ .

допущения. При обработке данных о фазовых равновесиях наиболее типичными являются следующие предположения:

случайные ошибки измеряемых величин считаются известными, их определяют на основании эксперимента;

измерения всех определяемых экспериментально величин предполагаются независимыми.

При этих условиях применение принципа максимального правдоподобия для оценки параметров модели приводит к методу наименьших квадратов со взвешиванием.

В качестве модели может быть выбрана любая аналитическая зависимость, в частности сплайн-полином, уравнения Редлиха—Кистера, Вильсона и др. Параметры модели и оценки истинных значений измеряемых величин определяются минимизацией суммы

$$Q = \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sigma_{y_i}} \right)^2 + \left( \frac{x_i - \hat{x}_i}{\sigma_{x_i}} \right)^2 + \left( \frac{T_i - \hat{T}_i}{\sigma_{T_i}} \right)^2 + \left( \frac{p_i - \hat{p}_i}{\sigma_{p_i}} \right)^2 \right\}, \quad (\text{VI.43})$$

при условии, что модель с параметрами  $\bar{\theta}$  связывает истинные значения переменных

$$\bar{f}(\bar{\theta}, \hat{y}_i, \hat{x}_i, \hat{T}_i, \hat{p}_i) = \bar{\theta}. \quad (\text{VI.44})$$

Здесь  $\sigma_{x_i}$ ,  $\sigma_{y_i}$ ,  $\sigma_{T_i}$ ,  $\sigma_{p_i}$  — стандартные отклонения состава раствора, состава пара, температуры и давления;  $\bar{f}$  — уравнения модели.

Если данные о равновесии жидкость—пар не полные, то соответствующие слагаемые формулы (VI.43) опускаются.

Чаще всего ошибки для различных измерений предполагаются одинаковыми:  $\sigma_{y_i} = \sigma_y$ ;  $\sigma_{x_i} = \sigma_x$ ;  $\sigma_{T_i} = \sigma_T$ ;  $\sigma_{p_i} = \sigma_p$  при  $i = 1, 2, \dots, n$ .

Уравнения (VI.44) для каждого состава бинарного раствора могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{p} &= \frac{\hat{x}_1 \gamma_1(\bar{\theta}) f_1^0}{\varphi_1} + \frac{\hat{x}_2 \gamma_2(\bar{\theta}) f_2^0}{\varphi_2}; \\ \hat{y}_1 &= 1 / (1 + \hat{x}_2 \gamma_2(\bar{\theta}) f_2^0 \varphi_1 / \hat{x}_1 \gamma_1(\bar{\theta}) f_1^0 \varphi_2), \end{aligned} \quad (\text{VI.45})$$

где в качестве независимых переменных выбраны  $\hat{T}$  и  $\hat{x}$ , а  $\bar{\theta}$  — параметры зависимости  $G^E = G^E(\bar{\theta}, \hat{x}, \hat{T})$ .

Неоднократно ставился вопрос о том, по каким экспериментальным данным лучше определять параметры модели. Действительно, для определения параметров можно использовать косвенно определяемые в эксперименте величины; коэффициенты активности,  $G^E$  и т. д. Наиболее важный результат получен Кемени и сотр. [126], которые показали, что в условии малости случайных ошибок минимизация (VI.43) отклонений непосредственно



измеряемых величин эквивалентна минимизации уклонений  $\Delta s$  произвольных функций этих величин, т. е.:

$$Q' = \sum_{i=1}^n \Delta s_i^T t_i^{-1} \Delta s_i, \quad (\text{VI.46})$$

где  $\Delta s_i = F_i(\underline{w}_i) - F_i^p(\underline{w}_i, \theta)$ ;  $F_i$  — вектор этих произвольных функций в  $i$ -ой экспериментальной точке;  $\underline{w}_i$  — значения переменных, непосредственно измеренных в эксперименте; индекс  $p$  — означает рассчитанные по модели значения,  $\theta$  — параметры модели;  $t_i$  — ковариационная матрица для величин  $\Delta s_i$ .

Однако в формуле (VI.46) величины  $\Delta s_i$  не могут уже более рассматриваться как независимые, даже в условии независимости всех измеряемых  $\underline{w}_i$ . Ковариационную матрицу  $t_i$  вычисляют по обычным правилам переноса ошибок для каждой экспериментальной точки на фазовой диаграмме. Соотношения для расчета  $t_i$  содержатся в работах [126, 127].

Минимизации (VI.46) и (VI.43) приводят к одинаковым в пределах случайной ошибки параметрам модели [126]. Однако для такой эквивалентности необходимо, чтобы критерии (VI.43) и (VI.46) содержали одинаковую экспериментальную информацию. Например, если выбрать  $F_1 = \gamma_1/\gamma_2$  и  $F_2 = y_1$ , то сведения о давлении пара в (VI.46) не содержатся. Тогда этот критерий не эквивалентен (VI.43) для непосредственно измеренных ( $x - y - T - p$ ) и он не дает тот же набор параметров.

Реализация процедур статистического оценивания параметров очень громоздка в вычислительном отношении. Пусть, например, имеется 30 экспериментальных точек ( $x - y - T - p$ ) для бинарной системы. Тогда, пользуясь методом работы [125, первая ссылка], нам придется искать минимум функции (VI.43) по  $30 \cdot 2$  — истинным значениям независимых переменных и по  $\theta$ -вектору параметров модели.

Казалось бы, второй метод, предложенный Кемени [126], менее трудоемкий, так как не требует оценки истинных значений независимых переменных. Однако в этом методе при минимизации (VI.43) по параметрам модели  $\theta$  приходится в каждой экспериментальной точке при текущих значениях параметров модели рассчитывать матрицу  $t_i^{-1}$ . Обычно это связано с численным дифференцированием, что сопряжено с большим объемом работы; поэтому оба метода приблизительно одинаковы по трудоемкости.

После того, как параметры модели определены, рассчитывают ковариационную матрицу параметров. Затем может быть вычислена погрешность любого рассчитанного с помощью модели свойства, проведен статистический анализ полученных параметров.

Иногда, как отмечалось выше, случайные ошибки считались известными, их устанавливали до проведения обработки данных. В другом варианте метода случайная ошибка заранее не фиксируется, ее пытаются оценить в ходе статистической обработки данных. Это возможно лишь, если сделаны дополнительные допу-

щения, например, если независимые переменные измерены точно, или случайные ошибки для этих переменных известны. В целом, удается определить не значения случайных ошибок отдельных переменных, а лишь некоторые их агрегаты, так что потом трудно установить, какая величина случайной ошибки приходится, скажем, на долю давления, на долю состава пара и т. д. В то же время достаточно разумные оценки дисперсий измеряемых величин могут быть предложены экспериментаторами на основании накопленного опыта работы. Поэтому большее значение имеет не непосредственное вычисление случайных ошибок, а проверка соответствия значений погрешностей представленным экспериментальным данным.

Сами по себе оценки случайных ошибок и истинных значений измеряемых величин еще ничего не говорят о надежности, с которой эти оценки могут быть приняты, не позволяют построить их доверительные интервалы, проверить различные гипотезы об их значении, а следовательно, и получить статистически обоснованный критерий термодинамической согласованности данных. Для того, чтобы справиться с этими задачами, необходимо знать распределение соответствующих оценок.

Для обработки данных о равновесии жидкость—пар применяется набор тестов, основанных на точных выборочных распределениях [125, 126, 128]. Хорошо известно, что величина

$$s = \sum_{i=1}^n \left[ \delta_x \left( \frac{x_i - \hat{x}_i}{\sigma_x} \right)^2 + \delta_y \left( \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sigma_y} \right)^2 + \delta_T \left( \frac{T_i - \hat{T}_i}{\sigma_T} \right)^2 + \delta_p \left( \frac{p_i - \hat{p}_i}{\sigma_p} \right)^2 \right] \quad (\text{VI.47})$$

имеет распределение  $\chi^2$  [20], если  $x_i, y_i, T_i, p_i$  — независимые, нормально распределенные случайные величины со средними  $\hat{x}_i, \hat{y}_i, \hat{T}_i, \hat{p}_i$  и дисперсиями  $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_T^2, \sigma_p^2$ . Здесь коэффициенты  $\delta_x, \delta_y, \delta_T, \delta_p$  равны единицам для полных данных ( $x-y-T-p$ ), и соответствующие  $\delta_\alpha$  равны нулю, если набор данных не полный.

Заметим, что независимость означает здесь статистическую независимость ошибок измерений, а не независимость термодинамических переменных. Таким образом, наблюдаемые на опыте значения зависимых термодинамических величин часто могут считаться независимо распределенными, это определяется методикой их измерения.

Предполагают, что имеется гибкая модель, способная практически точно связать истинные значения величин  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{T}, \hat{p})$ . Согласно методу максимального правдоподобия, поиск параметров  $\hat{\theta}$  этой модели, как говорилось выше, проводится минимизацией  $s$ , где вместо истинных значений зависимых переменных стоят их значения вычисленные по модели. Тогда распределение

величин  $s$  в минимуме ( $s_{\min}$ ) близко к распределению  $\chi^2$ . Возникающее при этом смещение распределения учитывается изменением его числа степеней свободы.

Однако, если в формуле (VI.47) вместо дисперсий или истинных значений, поставить их грубые оценки, то распределение  $s_{\min}$  будет отклоняться от  $\chi^2$ . На этом основаны многие критерии надежности данных. Согласно [128] полный набор данных ( $x-y-T-p$ ) для бинарной системы разбивается на 4 поднабора данных: ( $x-y-p$ ), ( $x-y-T$ ), ( $x-T-p$ ), ( $y-T-p$ ). Затем принимаются некоторые пробные значения погрешностей ( $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_p$ ) и ищутся параметры модели для каждого поднабора в отдельности и для полного набора данных. Гипотеза о равенстве дисперсий  $\sigma_x^2$ ,  $\sigma_y^2$ ,  $\sigma_T^2$ ,  $\sigma_p^2$  их предполагаемым значениям верна, если для каждого поднабора значение  $s_{\min}$  лежит в интервале:

$$\chi_{\alpha/2, (n-q)}^2 < s_{\min} < \chi_{1-\alpha/2, (n-q)}^2 \quad (\text{VI.48})$$

Здесь величины в правой и левой частях неравенства — квантили распределения  $\chi^2$  для уровня значимости  $\alpha$  с  $(n-q)$  степенями свободы;  $q$  — число параметров модели.

Если хотя бы для одного из поднаборов неравенство (VI.48) нарушено, гипотеза отвергается. Однако такой тест не позволяет разделить случайные и систематические ошибки в экспериментальных данных. Величины  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_p$ , удовлетворяющие неравенству (VI.48), отражают суммарный вклад ошибок обоих типов. Может случиться, что из-за систематических ошибок тест (VI.48) приведет к завышенным оценкам дисперсий. И наоборот, выполнение (VI.48) для всех поднаборов не гарантирует отсутствия систематических ошибок и, в частности, термодинамической согласованности данных.

Критерий (VI.48) дополняют разнообразными тестами на систематические ошибки. Как отмечалось выше, при описании полного набора данных с помощью модели уравнение Гиббса—Дюгема учитывается автоматически, ему удовлетворяют оценки истинных значений переменных. Поэтому  $s_{\min}$  для полного набора используют для проверки термодинамической согласованности данных [122, вторая ссылка; 128]. Если

$$s_{\min} < \chi_{1-\alpha, (2n-q)}^2, \quad (\text{VI.49})$$

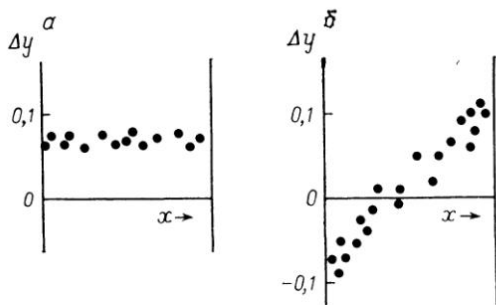
то экспериментальные данные согласованы, т. е. они подчиняются уравнению Гиббса-Дюгема в пределах объявленной экспериментальной погрешности ( $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_p$ ) на уровне значимости  $\alpha$ . Невыполнение этого неравенства указывает на то, что данные содержат дополнительную систематическую ошибку, которая не входит в величины  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_p$ , проверенные для поднаборов.

Аналогичный критерий для  $x-y-T$ -поднабора:

$$s_{\min} < \chi_{1-\alpha, (n-q)}^2 \quad (\text{VI.50})$$

Рис. VI.4. Зависимость остатков (в составе пара) от мол. доли в бинарных системах бутанол—гексан; 298,15 К (а) и этанол—бензол; 313,15 К (б)

Данные содержат систематические ошибки



также представляет собой тест согласованности и эквивалентен тесту Редлиха—Кистера (см. выше).

Для обнаружения систематических ошибок часто исследуют поведение остатков, т. е. разностей между наблюдаемыми экспериментально переменными и оценками их истинных значений [120; 125, первая ссылка; 126—128]. Эти оценки получают обычно методом максимального правдоподобия как описано выше. Если используемая модель точна, а экспериментальные данные не содержат систематических ошибок, то остатки представляют собой случайные величины с нулевым средним.

Эффективен графический анализ остатков. Строят графики остаток—свойство, и по этим графикам могут быть замечены систематические ошибки (рис. VI.4).

Применяют и количественные критерии для остатков [120, 126—128]. Систематическое отклонение независимых, нормально распределенных остатков ( $r_i$ ) от нуля (рис. VI.4, а) может быть обнаружено с помощью статистики  $t$ :

$$t = \bar{r} \cdot \sqrt{n/s},$$

$$\bar{r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i; \quad s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2. \quad (\text{VI.51})$$

Систематическая ошибка появляется, если

$$|t| \geq t_{(1-\alpha/2), (n-1)},$$

где  $t_{(1-\alpha/2), (n-1)}$  — квантиль распределения Стьюдента с  $(n-1)$  степенями свободы.

Такие систематические тенденции остатков к смещению, как на рис. VI.4, б могут быть обнаружены с помощью критерия Аббе, основанного на сравнении последовательных разностей остатков с оценкой их рассеяния:

$$a = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (r_{i+1} - r_i)^2 \bigg/ \sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2. \quad (\text{VI.52})$$

Если  $a < a_{\alpha(n)}$ , где  $a_{\alpha(n)}$  — квантиль соответствующего распределения, то данные подвержены систематическому смещению. Используются и другие статистические критерии, например, критерий перемены знаков остатков.

Рассмотренные выше критерии применяют для анализа данных о равновесии жидкость—пар в бинарных системах; они позволяют уточнить значения экспериментальных погрешностей, объявленные экспериментаторами. Для ряда систем обнаружены систематические ошибки в экспериментальных данных. При этом различные критерии дополняют друг друга, систематические ошибки, не замеченные с помощью одного критерия, выявляются при использовании другого.

В заключение сделаем несколько замечаний об ограничениях обсуждаемых статистических методов. Эти методы основаны на предположении, что модель, использованная для описания экспериментальных данных, точна. Поэтому невозможно разделить систематические ошибки в данных и ошибки, вносимые моделью. Невозможно определить источник систематических ошибок (например, переменную, которая ее содержит), можно лишь установить их присутствие, и то, если оно оказывается заметным на фоне случайных ошибок. Принцип максимального правдоподобия эффективен для оценки параметров точной модели по экспериментальным данным, содержащим лишь случайные ошибки. Естественно, что этот метод, так же как и любой другой, не позволяет надежно определить параметры модели по данным, содержащим систематическую ошибку. Еще раз отметим, что применяемая при обработке данных модель должна быть точнее, поэтому предпочтительнее использовать гибкие аппроксимирующие зависимости типа полиномов Редлиха—Кистера, сплайн-полиномов, а не корреляционные уравнения NRTL, UNIQUAC и другие [см. разд. VII.5], которые, несмотря на большую обоснованность, как правило, хуже аппроксимируют экспериментальные данные.

#### **VI.7. МЕТОДЫ ПРОВЕРКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОГЛАСОВАННОСТИ ДАННЫХ О РАВНОВЕСИИ ЖИДКОСТЬ—ПАР В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ**

Работ, посвященных методам проверки данных о равновесии жидкость—пар в тройных системах и тем более в системах с большим числом компонентов, немного. Известные работы — довольно старые, выполнены в 50-х гг. Такое положение объясняется тем, что в случае тройных систем большую долю данных получают путем расчетов на основе соответствующих бинарных систем, например, по уравнениям модели локальных составов. Такие данные всегда будут термодинамически согласованными, если их проверять каким-либо методом базирующимся на уравнении Гиббса—Дюгема.

Для той части тройных систем, которые изучены экспериментально, проверка на термодинамическую согласованность не является особо актуальной — обычно в той же серии экспериментов изучают и бинарные системы, составляющие тройную, их проверить значительно проще, а если данные для бинарных систем точны, то мало оснований предполагать ошибки в данных для тройной системы (те же реактивы, обычно та же методика постановки опыта). Отмеченные выше обстоятельства относятся к систематическим ошибкам в экспериментальных данных. Случайные ошибки, разброс данных обнаруживают и устраняют обычными приемами обработки результатов наблюдений.

Остановимся на нескольких методах, предложенных для проверки термодинамической согласованности данных о равновесии жидкость—пар в тройных системах. Разумеется, что все сказанное выше в этом параграфе не ставит под сомнение полезность таких методов.

В одной из первых работ метод Редлиха—Кистера распространен на тройные системы [138].

Применяется функция  $Q \equiv \Delta G/2, 3RT$  для тройных систем:

$$Q = x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_3 \lg \gamma_3; \quad (\text{VI.53})$$

$$dQ = \lg \gamma_1 dx_1 + \lg \gamma_2 dx_2 + \lg \gamma_3 dx_3. \quad (\text{VI.54})$$

Метод состоит в интегрировании уравнения (VI.54) при изменении состава раствора по секущим концентрационного треугольника, выходящим из вершины на противоположную сторону, и по сечениям треугольника, для которых постоянна мольная доля одного из компонентов.

В работе [139] было показано, что интегрирование (VI.54) можно проводить не только по секущим или сечениям, но и по линиям, отвечающим любому способу изменения состава тройного раствора. При любом способе изменения состава раствора справедливо:

$$Q_A - Q_B = \int_{x_1^B}^{x_1^A} \lg (\gamma_1/\gamma_3) dx_1 + \int_{x_2^B}^{x_2^A} \lg (\gamma_2/\gamma_3) dx_2, \quad (\text{VI.55})$$

где интегрирование проводится по избранной траектории составов, а  $Q_A$  и  $Q_B$  — значения функции  $Q$  для растворов, точки составов которых выбраны граничными условиями интегрирования.

Возможность интегрирования при любом способе изменения состава раствора повышает надежность проверки. Так, если данные подробные, и интегрирование проводится по изотермо-изобаре, то с равной (и высокой) степенью точности можно проверять и изобарные и изотермические данные (нет необходимости учитывать тепловой интеграл).

Полезны такие способы изменения состава раствора, при которых начальная и конечная точки линии оказываются точками состава чистых компонентов или бинарных азеотропных смесей.

В этих случаях практически исключается ошибка в определении  $Q$  для граничных условий. При интегрировании по замкнутому контуру сумма интегралов в (VI.55) должна быть равна нулю.

Для случая тройных расслаивающихся растворов уравнение (VI.55) справедливо при изменении состава раствора по изотерме или изобаре взаимной растворимости жидкостей и, следовательно, метод может быть применен для проверки данных о трехфазном равновесии жидкость—жидкость—пар.

Оригинальный метод анализа диаграмм равновесия жидкость—пар в тройных системах был предложен Сусаревым и Горбуновым [140]; получено уравнение:

$$\left(\frac{dy_2}{dy_1}\right)_{T, p} = -\frac{x_1/y_1 - x_3/y_3}{x_2/y_2 - x_3/y_3} = -\frac{\alpha_{31} - 1}{\alpha_{32} - 1}, \quad (\text{VI.56})$$

которое является одной из форм уравнения Гиббса—Дюгема. Здесь  $\alpha_{ij} = (x_j/y_j)(y_i/x_i)$  — относительные летучести в тройной системе.

Уравнение (VI.56) позволяет определить направление хода изотермо-изобар поверхности пара при любом составе пара, для которого известен состав равновесного раствора. Метод пригоден для качественного обнаружения как случайных, так и систематических ошибок в эксперименте. Определенные расчетом направления изотермо-изобар могут быть изображены на треугольнике составов отрезками касательных прямых. Совокупность таких отрезков должна показывать расположение изотермо-изобар пара, возможно сравнение с изотермо-изобарами, построенными на основании измерений или температур кипения или давления. Кроме того, можно обнаружить нарушения закономерности расположения указанных отрезков, что будет связано со случайными ошибками. Для иллюстрации метода приводятся диаграммы на рис. VI.5.

Метод Ван—Несса проверки данных в бинарных системах распространен на тройные системы [119, вторая ссылка]. В отличие от бинарных для тройных систем при описании зависимости  $G^E$  от состава бинарного раствора должна использоваться некоторая модель жидкой фазы; в частности, применяли модель, описываемую уравнением Маргулеса. Для аппроксимации зависимости от состава трехкомпонентного раствора использовали корреляцию [141]:

$$g = G^E/RT = g_{12} + g_{23} + g_{31} + (c_0 - c_1x_1 - c_2x_2 - c_3x_3)x_1x_2x_3, \quad (\text{VI.57})$$

Здесь  $g_{12}$ ,  $g_{23}$ ,  $g_{31}$  — значения  $G^E/RT$  для составляющих бинарных систем, когда состав бинарного раствора отвечает секущей, проведенной через точку состава тройного раствора из противоположной вершины концентрационного треугольника.

Коэффициенты  $c_i$  находят в итерационном процессе путем минимизации разности квадратов отклонений между экспериментальными и рассчитанными значениями давления —  $(p_{\text{эксп}} - p_{\text{расч}})^2$ . Для практических расчетов обычно полагают  $c_1 = c_2 = c_3 = 0$ . Проверку на термодинамическую согласованность про-

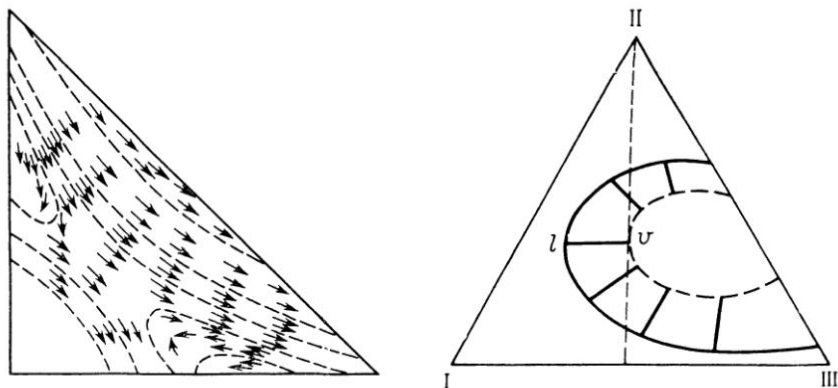


Рис. IV.5. Иллюстрация метода, предложенного в работе [140]

Рис. VI.6. Одна из термодинамических закономерностей диаграмм жидкость—идеальный пар

водят так же, как и в [90, р. 238], по отклонениям в составе пара ( $y_{\text{экср}} - y_{\text{расч}}$ ), которые не должны превышать 1 % (мол.).

Для качественной проверки данных о равновесии жидкость — пар в тройных системах могут быть полезны некоторые общетермодинамические положения, вытекающие из условий равновесия и устойчивости, и не связанные непосредственно с уравнением Гиббса-Дюгема. Эти положения удобны для контроля правильности построения диаграммы равновесия жидкость — пар в тройной системе. Например, показано, что если из вершины треугольника концентраций провести секущую, касательную к изотермо-изобаре, построенной в переменных состава пара, то пар, отвечающий точке касания, должен находиться в равновесии с раствором, в котором концентрация компонента (отвечающего вершине, из которой проведена секущая) будет той же, что и в паре. Эта закономерность иллюстрируется схематически рис. VI.6, где штриховой линией изображена изотермо-изобара в переменных пара, а сплошной — в переменных раствора. В точке  $v$  секущая касается изотермы-изобары пара, соответствующая нода жидкость — пар параллельна стороне I—III; в точках  $v$  и  $l$  содержание второго компонента в растворе и равновесном паре одинаково. При выводе этого положения принимается единственное допущение — подчинение паровой фазы законам идеальных газов.

#### VI.8. СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ РЕДЛИХА—КИСТЕРА И ВАН-НЕССА

Сказанное ранее позволяет заключить, что в настоящее время широко применяют, и примерно в равной степени, два метода проверки термодинамической согласованности эксперименталь-



ных данных о равновесии жидкость — пар — методы Редлиха—Кистера и Ван-Несса. Оба метода одинаковы по термодинамической обоснованности, опираются на уравнение Гиббса—Дюгема, но между ними есть и довольно существенные различия, которые состоят в следующем.

В методе Редлиха—Кистера проверяют данные по составам равновесных жидкости и пара, в расчет вводят еще отношение давлений пара чистых компонентов. Точность же измерений давления пара раствора (или температуры кипения) на результаты проверки не влияют. Иначе говоря, проверяют не полные, а частичные данные ( $x, y, p_i^0$ ). В этом обстоятельстве можно видеть как ограничение метода, так и его преимущество. Ограничение понятно, а преимущество в том, что для практических целей расчета процессов разделения веществ путем ректификации важны именно составы равновесных фаз, относительная летучесть.

В методе Ван-Несса проверяют всю совокупность данных о равновесии  $x, y, p$  (или  $T$ ),  $p_i^0$ . В полноте оценки данных — преимущество метода. Заметим, что, проверяя полные данные методом Ван-Несса, мы решаем задачу, обратную той, которая обсуждалась в разд. V.7 — по неполным экспериментальным данным, по зависимости  $p(x)$  или  $T(x)$  рассчитать полные данные, составы равновесных фаз\*. Еще одна положительная сторона метода Ван-Несса связана с тем, что процедура проверки предполагает запись с помощью полинома зависимости энергии Гиббса от состава,  $g(x)$ , которая имеет обычно более простой вид, чем зависимость от состава раствора коэффициентов активности. При проверке методом Редлиха—Кистера трудности могут возникнуть с определением значений коэффициентов активности компонентов при бесконечном разведении. Графическая экстраполяция  $\gamma_i = f(x)$  или экстраполяция с помощью полинома не всегда дают удовлетворительные результаты, значения  $\gamma_i^0$ , полученные расчетом, иногда значительно отличаются от экспериментальных и это сказывается на результатах проверки.

В разд. VI.4 указывалось, что при проверке по методу Редлиха—Кистера данные считаются удовлетворительными, если значение интеграла  $I_{P-K} \equiv \int_0^1 \ln(\gamma_2/\gamma_1) dx_1$  не превышает 0,02.

В случае метода Ван-Несса считают, что данные вполне удовлетворительны, если  $\Delta y_i$ , разность между экспериментальными и расчетными значениями  $y_i$ , не превышает в каждой точке 1% (мол.). Надо подчеркнуть, что эти критерии условны, они приняты как-бы по договоренности. При этом условии  $I_{P-K} =$

\* Отметим, что если обычная процедура проверки данных по методу Редлиха—Кистера дополнена сравнением экспериментальных и расчетных значений коэффициентов активности в соответствии с соотношениями (VI.26) и (VI.27), то в расчет вводят давление пара над раствором. В этом случае различие в информативности методов Редлиха—Кистера и Ван-Несса по существу исчезает.

$= 0,02$  или  $\Delta y < 1\%$  (мол.) могут отвечать данным различной точности для разных систем.

В табл. VI.1 приведены результаты проверки 36 наборов данных по методу Редлиха—Кистера и 21 набора данных по методу Ван-Несса. Можно видеть, что значение  $I_{p-k} < 0,02$  только для 16 систем (точнее — наборов данных), значение  $\Delta y$  при проверке методом Ван-Несса оказалось менее 0,01 для 9 систем и для нескольких систем близко к 0,01 (составляет от 0,011 до 0,014).

Для большей части выбранных систем результаты проверки двумя методами качественно совпадают, если данные оказываются термодинамически согласованными при проверке методом Ван-Несса, то они согласованы и при проверке методом Редлиха—Кистера, или же близки к таковым.

Однако есть и расхождения. Так, для системы № 1, пропан—изопентан, результаты проверки методом Редлиха—Кистера указывают на значительную ошибку, судя же по проверке методом Ван-Несса они близки к удовлетворительным. Такое же положение для системы № 17, бутанол—бензол. Однако эти различия могут объясняться особенностями проверки по методу Ван-Несса, поскольку для окончательного вывода о термодинамической согласованности данных по методу Ван-Несса, как уже указывалось в разд. VI.5, недостаточно только того, чтобы разность между экспериментальными и рассчитанными значениями состава пара ( $\Delta y$ ) не превышала в каждой точке 1% (мол.). Кроме того, необходимо, чтобы величина  $\Delta y$  в зависимости от состава раствора изменялась случайным образом. Существование закономерностей в таком изменении свидетельствует о наличии систематических ошибок в экспериментальных данных. Так, для проверенных нами систем бутанол—гексан и этанол—бензол было обнаружено, что значение  $\Delta y$  в каждой точке не превышает 1% (мол.), но не случайным образом зависит от состава (см. рис. VI.4). Такая проверка может быть выполнена либо графически, либо с помощью любого статистического метода обработки данных, например, по тестам Аббе или Стьюдента. Существенную роль при проверке данных на термодинамическую согласованность любым методом играет учет неидеальности паровой фазы, особенно при повышенных давлениях. Это обстоятельство подчеркивается в [120].

Мы провели учет неидеальности паровой фазы через вторые вириальные коэффициенты. В результате для ряда систем оказался выполненным критерий Редлиха—Кистера (системы пропан—изопропан, пентан—гексан, гексан—гептан, гексан—бензол) или критерий Ван-Несса (системы пропан—изопентан, гексан—гептан, этанол—гексан). Внесение поправки на неидеальность паровой фазы привело к тому, что для некоторых систем качественно изменился вид зависимости  $\gamma_i$  от состава.

Рассмотрим для примера систему пропан—изопентан, проверенную методом Редлиха—Кистера. Если в этой системе пар

**Сравнение результатов проверки экспериментальных данных  
для некоторых систем по методам Редлиха—Кистера и Ван-Несса**

<i>T</i> , К	<i>I</i> <sub>P-K</sub>	$\Delta y_{cp}$	<i>T</i> , К	<i>I</i> <sub>P-K</sub>	$\Delta y_{cp}$
1. Пропан-изопентан [64]			9. Этанол-гексан [134]		
273,15	0,043	0,014	288,15	-0,019	Не проверялись
298,15	0,030	0,011	10. Этанол-гептан [135]		
323,15	-0,018	0,003	303,15	-0,030	0,039
348,15	0,036	0,003	323,15	-0,049	0,022
2. Бутан-изобутан [130]			11. Бутанол-гексан [136]		
333,89	0,427	Не проверялись	298,15	0,144	0,006 *
353,92	0,414		12. Гексанол-гексан [137]		
373,87	0,337		298,23	0,031	Не проверялись
3. Пентан-гексан [131]			308,14	0,028	
298,15	0,003	0,001	318,21	0,024	
4. Гексан-гептан [64]			328,21	0,019	
303,15	0,066	0,012	13. Гексан-бензол [64]		
323,15	0,001	0,008	293,15	0,018	0,017
5. Гептан-октан [132]			328,15	-0,003	Не проверялись
328,15	-0,002	0,002	14. Гексан-толуол		
6. Метанол-гексан [133]			498,15	-0,233	0,218
308,15	0,002	Не проверялись	503,15	-1,078	Не проверялись
323,15	0,002		15. Метанол-бензол [64]		
333,15	-0,010		363,15	-0,039	Не проверялись
348,15	-0,001		16. Этанол-бензол [64]		
7. Метанол-гексан [64]			293,15	0,070	0,021
318,15	0,002	0,004	313,15	-0,010	0,008 *
8. Этанол-гексан [64]			333,15	0,147	0,032
263,15	0,033	0,012	17. Бутанол-бензол [64]		
283,15	-0,010	0,006	298,15	0,150	0,012
293,15	0,003	0,007			

\* В системах бутанол-гексан ( $T = 298,15$  К) и этанол-бензол ( $T = 313,15$  К) проверка по методу Ван-Несса без учета статистической обработки дает термодинамически согласованные результаты, однако, привлечение статистических методов указывает на наличие в системах систематических ошибок (см. рис. VI.4).

Рис. VI.7. Зависимость коэффициентов активности от состава раствора в системе пропан—изопентан ( $T = 323$  К):

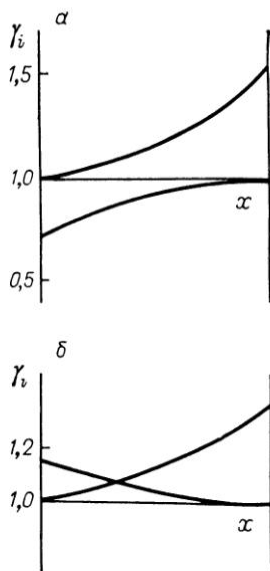
$a$  — расчет в предположении об идеальности паровой фазы;  $b$  — расчет с учетом неидеальности паровой фазы через вторые вириальные коэффициенты

рассматривать как идеальный газ, то зависимость  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  от состава окажется симбатной, т. е. коэффициенты активности обоих компонентов при изменении состава раствора одновременно или уменьшаются, или увеличиваются (рис. VI.7,  $a$ ). Учет неидеальности пара в этой системе при расчете коэффициентов активности приводит к получению их разумной зависимости от состава (рис. VI.7,  $b$ ). Однако для некоторых других систем, например, системы бутан—изобутан в интервале температур от 333 до 373 К [130] или системы гексан—толуол при  $T = 498$  и 503 К [64] введение аналогичной поправки не позволяет устранить симбатную зависимость  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ .

Для оценки «чувствительности» методов проверки проводили расчеты для преднамеренно искаженных данных. В общем, результат можно сформулировать так: наличие в составах равновесных фаз систематической ошибки в 1 % (мол.) не всегда определенно влияет на значение интеграла Редлиха—Кистера (изменения  $I_{p-k}$  остаются в пределах 0,02), если же искажения в составе равны 3—5 % (мол.), то это всегда резко сказывается на значении интеграла.

В заключение отметим, что не следует переоценивать результаты, содержащиеся в табл. VI.1. Проверено мало систем, еще предстоит большая работа по оценке возможностей методов Редлиха—Кистера и Ван-Несса на примере большого числа систем разнообразной природы, требуется кропотливый труд по выяснению роли различных факторов, влияющих на результаты проверки. Пока же полученные сведения по нашему мнению не позволяют отдать определенное предпочтение одному из рассмотренных методов. Каждый из них позволяет обнаружить ошибки в данных, если они значительны.

Следует помнить, что выполнение соотношений методов Редлиха—Кистера и Ван-Несса является необходимым, но не достаточным условием правильности данных. Возможны случаи, когда компенсирующее влияние различных факторов замаскирует ошибки в данных. Такие случаи крайне мало вероятны, если проверку данных проводить по обоим методам с применением дополнительных статистических процедур.



## МЕТОДЫ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Методы расчета равновесий между жидкостью и паром прошли длительный путь развития от графических и формально-математических способов представления данных до аналитических методов, использующих результаты современных молекулярных теорий растворов [17, 63, 142—145]. В рассматриваемой области можно выделить ряд относительно самостоятельных задач.

Из них главная — это создание теоретически обоснованных моделей, способных с удовлетворительной точностью описывать свойства равновесных фаз, используя минимум экспериментальных данных. Ряд вопросов возникает при оценке эмпирических параметров моделей. Например, какие экспериментальные данные взять за основу и как сформулировать критерий оптимальности параметров, вопрос о температурной зависимости параметров, о выборе одного набора параметров из нескольких возможных и другие. Актуальна задача сопоставления моделей при описании фазовых равновесий определенного типа и при описании разнородных равновесных свойств, а также при описании систем различной химической природы. Наконец, существует потребность в совершенствовании расчетных алгоритмов и создании на их основе достаточно универсальных и быстродействующих программ для ЭВМ.

В последние годы большинство из перечисленных направлений претерпевает интенсивное развитие. Только в области моделирования фазовых равновесий при низких и средних давлениях опубликованы многие сотни работ, содержащих оригинальный вклад в решение проблемы или результаты массовых расчетов с целью сопоставления моделей и оценки их параметров [146].

Остановиться подробно на имеющихся в литературе сведениях в рамках настоящей главы не представляется возможным. Поэтому мы избегали изложения методов, преимущество которых перед уже получившими распространение проблематично или носит частный характер, а ограничились, в основном, описанием хорошо зарекомендовавших себя моделей фазового равновесия и вопросов, связанных с их практическим использованием. Представленный материал, тем не менее, достаточен для моделирования парожидкостного равновесия при низких и средних давлениях на современном уровне.

## VII.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСНЫХ ЖИДКОСТИ И ПАРА

## Общие положения

Число переменных, однозначно задающих состояние гетерогенной системы, определяется правилом фаз (см. разд. I.5). Так, в распространенном на практике случае  $n$ -компонентной двухфазной системы в соответствии с правилом фаз лишь  $n$  интенсивных параметров состояния независимы, могут быть заданы произвольно и полностью определяют состояние системы. Это означает, что существует возможность теоретического расчета всех интересующих нас интенсивных свойств равновесных фаз, если задано  $n$  параметров.

Выбор независимых переменных произволен и диктуется содержанием решаемой задачи. При моделировании процессов ди-

стилляции, например, типичны следующие сочетания независимых и зависимых переменных:

$$\begin{array}{ll}
 \text{заданные (независимые)} & \text{искомые (зависимые)} \\
 p, x_1, \dots, x_{n-1}; & T, y_1, \dots, y_{n-1}; \\
 p, y_1, \dots, y_{n-1}; & T, x_1, \dots, x_{n-1}. \\
 \left( x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i, \quad y_n = 1 - \sum_{i=1}^n y_i \right). & 
 \end{array} \quad (\text{VII.1})$$

Заданные в (VII.1)  $n$  переменных связаны с другими свойствами равновесной системы термодинамическими условиями фазового равновесия:

$$f_i^{(v)}(T, p, y) = f_i^{(l)}(T, p, x); \quad i = 1, \dots, n, \quad (\text{VII.2})$$

где  $f_i^{(v)}$ ,  $f_i^{(l)}$  — фугитивности компонента  $i$  в паровой и жидкой фазах;  $y = y_1, \dots, y_{n-1}$ ;  $x = x_1, \dots, x_{n-1}$ .

Решением системы  $n$  уравнений (VII.2) можно найти  $n$  неизвестных, следовательно, можно найти все искомые термодинамические параметры в задаче (VII.1). При необходимости список искомых переменных в правой части (VII.1) можно дополнить другими интересующими нас неизвестными величинами. Для решения новой задачи придется и систему (VII.2) дополнить соответствующим числом уравнений, связывающих вновь введенные переменные с уже имеющимися (это могут быть термодинамические уравнения, уравнения материального баланса и другие).

### Два подхода к расчету парожидкостного равновесия

Для решения системы (VII.2) необходимо в явной форме раскрыть зависимость  $f_i^{(v)}$ ,  $f_i^{(l)}$  от измеряемых параметров  $T$ ,  $p$ ,  $x_i$ ,  $y_i$ . Классическая термодинамика, как известно, выражает эту зависимость в виде точных и общих дифференциальных соотношений, но для их интегрирования в каждом конкретном случае необходима информация, отражающая специфику рассматриваемой системы. Такая информация может быть получена в эксперименте или методами статистической физики. По способу ее преобразования в развернутую форму (VII.2) из существующих методов расчета фазовых равновесий можно выделить два основных.

I. Характерная особенность этого метода состоит в описании свойств и пара, и жидкости единым термическим уравнением состояния

$$p = p(V, T, m_1, \dots, m_n) \quad (\text{VII.3})$$

$$\text{или } V = V(p, T, m_1, \dots, m_n), \quad (\text{VII.4})$$

где  $V$  — общий объем;  $m_i$  — число молей компонента  $i$ .

Фугитивности компонентов выводят при этом из волюметрических свойств фазы с помощью строгих термодинамических соотношений. Например, для паровой фазы справедливо:

$$\ln f_i^{(v)} = \ln p y_i + \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial m_i} \right)_{T, v, m_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (\text{VII.5})$$

или

$$\ln f_i^{(v)} = \ln p y_i + \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dp. \quad (\text{VII.6})$$

Здесь  $z = pv/RT$  — коэффициент сжимаемости смеси;  $v = V / \sum_{i=1}^n m_i$  — ее молярный объем;  $\bar{v}_i = (\partial V / \partial m_i)_{T, p, m_{j \neq i}}$  — парциальный молярный объем  $i$ -го компонента;  $v_{\text{ид}} = RT/p$  — молярный объем идеального газа при  $T$  и  $p$  смеси.

Уравнения (VII.5) и (VII.6) равноценны, как равноценны и уравнения (VII.3) и (VII.4). При описании фазовых равновесий давление в качестве независимой переменной предпочтительнее объема, поэтому в дальнейшем используются уравнения (VII.4) и (VII.6).

Соотношения для фугитивностей компонентов жидкой фазы аналогичны приведенным и получаются из (VII.5), (VII.6) заменой  $y_i$  на  $x_i$ . Заметим, что пределы интегрирования для  $f_i^{(v)}$  и  $f_i^{(l)}$  совпадают и, в соответствии с нормировкой фугитивности — при  $p \rightarrow 0$

$$f_i^{(v)} \rightarrow p y_i; \quad f_i^{(l)} \rightarrow p x_i \quad (\text{VII.7})$$

интегрирование для обеих фаз ведется от (или до) состояния идеального разреженного газа.

Расчет парожидкостного равновесия состоит в нахождении таких двух наборов  $(T, p, x)$ ,  $(T, p, y)$ , которые в рамках физической модели, описываемой (VII.3) или (VII.4) при использовании соотношений (VII.5) или (VII.6), приводят к выполнению условий фазового равновесия (VII.2). Расчет равновесий по этому методу представляет собой математически довольно сложную задачу. Алгоритмы расчета можно найти, например, в [9, 1987; 147].

Описанный метод расчета парожидкостного равновесия имеет ряд достоинств. Он строг, так как не содержит никаких упрощающих допущений. Точность его ограничена только точностью используемого уравнения состояния. Метод учитывает влияние давления на свойства обеих фаз, что делает его пригодным для описания равновесий при высоких давлениях и — при использовании специальных алгоритмов — для описания критических свойств смесей. Метод не требует определения отдельного стандартного состояния для компонентов жидкости, поэтому он одинаково удо-

бен для описания парожидкостного равновесия в системах, содержащих и не содержащих неконденсирующиеся при данных условиях компоненты (газы).

Успех метода, как уже отмечалось, определяется тем, насколько адекватно описываются свойства фаз уравнением состояния. В практике расчета равновесий широкую известность получили уравнения состояния Редлиха—Квонга, Соаве, Пенга—Робинсона, Бенедикта—Вебба—Рубина (подробней см. [9, 148]), позволяющие рассчитывать равновесие жидкость—пар в однокомпонентных, бинарных и многокомпонентных системах в весьма широком интервале внешних условий. Смеси неполярных веществ обычно с удовлетворительной точностью описывают только на основе данных о чистых компонентах. Параметры уравнений для смесей при этом находят с помощью определенных комбинационных правил на основе констант, характеризующих индивидуальные вещества. В более сложных случаях необходима оценка некоторых бинарных параметров по экспериментальным данным для смесей.

Недостатки метода на сегодняшний день связаны с трудностями выбора подходящего уравнения состояния, особенно для систем с полярными компонентами, большим числом эмпирически оцениваемых констант, сложностями вычислительного порядка. В инженерной практике метод используют, главным образом, для расчета равновесных свойств смесей углеводородов и некоторых других компонентов нефтей и природных газов.

Трудности метода, однако, постепенно преодолеваются. Он распространяется на системы сложной химической природы, включающие высокополярные, в том числе ассоциирующие вещества [149, 150]. Например, в одной из недавних работ [150] предложено уравнение состояния (вариант кубического уравнения «цепочки ротаторов»), с помощью которого авторы успешно описали равновесия жидкость—пар, жидкость—жидкость, критические и некоторые другие свойства смесей, состоящих из таких полярных веществ, как вода, уксусная кислота, простые и сложные эфиры, спирт, ацетон, ацетонитрил, хлористый водород и др. Для смесей разнообразной природы обнадеживающие результаты дает также уравнение состояния, основанное на дырочной модели (см. разд. IX.5). Учитывая постоянное совершенствование уравнений состояния, описанный выше метод расчета парожидкостного равновесия можно оценить как безусловно перспективный.

**II.** При описании фазовых равновесий в области низких и средних давлений наибольшее распространение получил другой термодинамический метод, в котором паровая и жидкая фазы представлены принципиально различными моделями. Такой подход оправдан, так как в области состояний, удаленной от критической, сами эти фазы по ряду свойств резко различны, и в описание каждой могут быть введены упрощения. Например, свойства пара при не слишком высоких давлениях обычно можно аппроксими-



мировать усеченным вириальным уравнением состояния со вторым вириальным коэффициентом, а при давлениях порядка атмосферного и ниже — уравнением состояния идеального газа. В последнем случае расчет свойств паровой фазы особенно упрощается.

В физической модели жидкой фазы из рассмотрения можно исключить параметр давления, влияние которого на свойства типичной жидкости невелико, сосредоточив основное внимание на важной для задачи фазового равновесия избыточной энергии Гиббса. Именно этот подход к расчету парожидкостного равновесия наиболее развит в настоящее время для смесей разнообразных по природе веществ. Его изложение составляет дальнейшее содержание настоящей главы и гл. VIII.

Связь фугитивностей компонентов с измеряемыми равновесными свойствами фаз в рамках данного метода формально выражают с помощью понятий коэффициента фугитивности компонента в паре  $\varphi_i$ , коэффициента активности компонента в жидкости  $\gamma_i$  и стандартной фугитивности компонента жидкости  $f_i^0$ :

$$f_i^{(v)} = p y_i \varphi_i \quad (\text{VII.8}); \quad f_i^{(l)} = f_i^0 x_i \gamma_i, \quad (\text{VII.9})$$

где  $x_i \gamma_i = a_i$  — активность компонента  $i$ .

Коэффициенты фугитивности — это мера отклонения свойств паровой фазы от свойств идеальной газовой смеси, во всем интервале составов которой  $\varphi_i = 1$  [в реальном паре, как следует из (VII.7),  $\varphi_i \rightarrow 1$  при  $p \rightarrow 0$ ]. Коэффициенты активности суммарно выражают отклонение свойств жидкой фазы от свойств идеального раствора, во всем интервале составов которого  $\gamma_i = 1$ . Величины  $f_i^0$  обеспечивают переход от активности к фугитивности.

Поскольку метод предполагает знание уравнения состояния паровой фазы, величины  $f_i^{(v)}$  связывают с  $T$ ,  $p$ ,  $y$  через ее объемные свойства: из (VII.6) и (VII.8) следуют строгие соотношения для расчета:

коэффициентов фугитивности компонентов паровой смеси —

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_i - v_{ид}) dp; \quad (\text{VII.10})$$

коэффициентов фугитивности чистых веществ —

$$\ln \varphi_i^0 = \frac{1}{RT} \int_0^{p_i^0} (v_i - v_{ид}) dp, \quad (\text{VII.11})$$

где  $\bar{v}_i$ ,  $v_i$  — определяемые с помощью уравнения состояния парциальный молярный и молярный объемы компонента в паре;  $p_i^0$  — давление насыщенного пара чистого компонента при температуре раствора.

Для жидкой фазы полное уравнение состояния в рамках данного подхода не рассматривается и нет средства прямо связать  $f_i^{(l)}$

с  $T$ ,  $p$ ,  $x$ . Взаимосвязь этих величин устанавливается более сложным путем с использованием некоторых минимальных экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар в сочетании с условиями фазового равновесия и теми соотношениями для  $\gamma_i$  и  $f_i^0$ , которые дает термодинамика.

В соответствии с определениями фугитивности и активности

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln f_i = \mu_i^{\circ}(T, p) + RT \ln a_i$$

и уравнением (VII.9)

$$\ln f_i^{\circ} = [\mu_i^{\circ}(T, p) - \mu_i^{\circ}(T)]/RT, \quad (\text{VII.12})$$

где  $\mu_i^{\circ}(T, p)$ ,  $\mu_i^{\circ}(T)$  — стандартные значения химического потенциала.

Уравнение (VII.12) выявляет смысл термина «стандартная фугитивность»: величина  $f_i^0$  в соотношении (VII.9) не связана с концентрацией раствора, а зависит только от выбора стандартных состояний компонентов жидкости. Выбор таких состояний одновременно задает численные значения  $f_i^0$  и  $\gamma_i$ .

### Симметричная и несимметричная нормировка коэффициентов активности

Если все компоненты при температурах системы могут быть сконденсированы, за стандартное состояние для каждого компонента жидкой фазы удобно принять его состояние в чистом жидком виде при температуре и давлении раствора, т. е. принять *симметричную нормировку* коэффициентов активности

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{при } x_i \rightarrow 1 \quad \text{для всех } i, T, p \quad (\text{VII.13})$$

и определить *стандартную фугитивность* как фугитивность чистой жидкости  $i$  при температуре и давлении раствора:

$$f_i^0 = f_i^{(l)}(T, p, x_i = 1). \quad (\text{VII.14})$$

При таком определении величина  $f_i^0$  зависит только от свойств чистого компонента.

Способ нахождения  $f_i^0$  указывают условия фазового равновесия — при равновесии  $f_i^{(l)} = f_i^{(v)}$ ; таким образом стандартную фугитивность жидкого компонента можно связать с параметрами его равновесного пара. Правда, найти непосредственно  $f_i^{(l)}(T, p, x_i = 1)$  таким путем нельзя, так как при температуре  $T$  равновесное давление чистого компонента  $p_i^0$  обычно не совпадает с давлением раствора. Для чистого вещества, находящегося в равновесии с собственным паром, справедливо:

$$f_i^{(l)}(T, p_i^0, x_i = 1) = f_i^{(v)}(T, p_i^0, y_i = 1) = p_i^0(T) \Phi_i^0(T, p_i^0).$$

Пересчитав  $f_i^{(l)}(T, p_i^0, x_i = 1)$  с помощью (III.69) на давление раствора  $p$  и вспомнив (VII.14), получим строгое соотношение для стандартной фугитивности

$$f_i^0 = p_i^0 \Phi_i^0 \exp \int_{p_i^0}^p [v_i^{(l)}/RT] dp, \quad (\text{VII.15})$$

где  $v_i^{(l)}$  — молярный объем чистой жидкости  $i$  при температуре раствора.

Экспоненциальный член в (VII.15), учитывающий влияние давления на фугитивность чистой жидкости, носит название *поправки Пойнтинга* [151].

Если рассматриваемый интервал давлений не слишком велик, то, ввиду малой сжимаемости жидкостей, можно пренебречь зависимостью  $v_i^{(l)}$  от  $p$  и проинтегрировать (VII.15):

$$f_i^0 = p_i^0 \Phi_i^0 \exp [v_i^{(l)}(p - p_i^0)/RT]. \quad (\text{VII.16})$$

Соотношение (VII.16) — основное рабочее соотношение для расчета *стандартной фугитивности* конденсирующегося компонента.

Данное выше определение стандартного состояния и стандартной фугитивности не подходит для компонентов, критическая температура которых ниже температуры раствора и которые, следовательно, при температуре раствора не могут существовать как чистая жидкость. Если критическая температура компонента лишь ненамного ниже температуры раствора, определения (VII.13) и (VII.16), отвечающие симметричной нормировке  $\gamma_i$ , обычно все же сохраняют, экстраполируя  $p_i^0$  и  $v_i^{(l)}$  из докритической области (для жидкостей, подчиняющихся трехпараметрической теореме о соответственных состояниях [152], возможна также оценка  $f_i^0$  в околоскритической области с помощью корреляции [153]).

Далекая экстраполяция такого рода становится слишком неопределенной, и в общем случае в системе с неконденсирующимися компонентами приходится использовать так называемую *несимметричную нормировку* коэффициентов активности, которая состоит в следующем. Для каждого из конденсирующихся компонентов сохраняется определение стандартного состояния как состояния чистой жидкости, и остаются справедливыми соотношения (VII.13)—(VII.16). За стандартное состояние каждого неконденсирующегося компонента принимают гипотетическое состояние чистого компонента, совпадающее с его состоянием в бесконечно разбавленном растворе при давлении и температуре системы; коэффициент активности компонента в условиях предельного разбавления принимается за единицу:

$$\gamma_i^* \rightarrow 1 \quad \text{при } x_i \rightarrow 0 \quad \text{для всех } i^*, T, p \quad (\text{VII.17})$$

[здесь и далее (\*) помечены величины, специфические для неконденсирующихся компонентов].

В бинарном растворе неконденсирующегося компонента  $i$  в жидком растворителе  $j$  для стандартной фугитивности первого имеем [см. (VII.9) и (VII.17)]:

$$f_{i(j)}^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} [f_i^{(l)}(T, p, x)/x_i] = K_{\Gamma_{i(j)}}(T, p),$$

где  $K_{\Gamma_{i(j)}}$  — константа Генри, характеризующая разбавленный раствор  $i$  в  $j$ .

Поскольку экспериментально константа Генри определяется в равновесных условиях — при давлении пара чистого растворителя, необходим пересчет экспериментальной  $K_{\Gamma}$  на давление раствора:

$$f_{i(j)}^0 = K_{\Gamma_{i(j)}}(T, p_j^0) \exp \int_{p_j^0}^p [\bar{v}_{i(j)}^{\infty}/RT] dp, \quad (\text{VII.18})$$

где  $\bar{v}_{i(j)}^{\infty}$  — парциальный молярный объем компонента  $i$  при бесконечном разбавлении в жидком растворителе  $j$ .

При допущении  $\bar{v}_{i(j)}^{\infty} \neq f(p)$  уравнение (VII.18) упрощается:

$$f_{i(j)}^0 = K_{\Gamma_{i(j)}}(T, p_j^0) \exp [\bar{v}_{i(j)}^{\infty} (p - p_j^0)/RT]. \quad (\text{VII.19})$$

Величины  $K_{\Gamma_{i(j)}}$  и  $\bar{v}_{i(j)}^{\infty}$  определяются природой не только растворенного вещества, но и растворителя, это характеристики раствора. Поэтому практически определить стандартную фугитивность неконденсирующегося компонента существенно сложнее, чем стандартную фугитивность конденсирующегося. Для определения констант Генри применяют специальные экспериментальные методы, сходные с методами измерения предельных коэффициентов активности [22], часто эти величины оценивают по данным о растворимости газов в жидкостях [154], для них предложены корреляционные соотношения [153, 155, 156], публикуются таблицы экспериментальных значений [143, 156—158].

Константа Генри может быть найдена и непосредственно по обрабатываемым данным о равновесии жидкость—пар, если они охватывают область разбавленных растворов неконденсирующегося компонента. Наконец, при корреляции данных о равновесии в средней области концентраций с помощью уравнения для коэффициентов активности можно приближенно оценить  $K_{\Gamma}$  одновременно с параметрами уравнения — как дополнительный варьируемый параметр. Некоторые полуэмпирические соотношения предложены и для оценки величин  $\bar{v}_{i(j)}^{\infty}$  [153, 159].

В многокомпонентной системе в общем случае может быть несколько неконденсирующихся и конденсирующихся компонентов. Нетрудно заметить, что в (VII.17)—(VII.19) при этом возникает неопределенность. К какому растворителю  $j$  отнести величины  $\gamma_i^*(x_i = 0)$ ,  $K_{\Gamma_{i(j)}}$ ,  $\bar{v}_{i(j)}^{\infty}$ ,  $f_{i(j)}^0$ ? Поступают по-разному: иногда в качестве компонента  $j$  выбирают любой из присутствующих

в смеси конденсирующихся компонентов, в других случаях под компонентом  $j$  понимают смешанный растворитель с таким же соотношением концентраций конденсирующихся компонентов, что и в рассматриваемом растворе. Различные методики расчета парожидкостного равновесия с участием надкритических компонентов описаны в [143, 144, 157, 160].

Следует отметить, что хотя описанный метод находит применение, он не пользуется большой популярностью [9]. Помимо трудностей, связанных с оценкой значений  $K_T$ ,  $\bar{v}^\infty$  и неопределенностей, возникающих в системах с несколькими растворителями, при моделировании равновесий с помощью уравнений для коэффициентов активности возникает еще одно неудобство. Классические формы этих уравнений выведены в предположении симметричной нормировки  $\gamma_i$  и использование несимметричной требует соответствующей модификации модели жидкой фазы. Более перспективен для целей описания равновесий в системах с неконденсирующимися компонентами, вероятно, подход, основанный на едином уравнении состояния для пара и жидкости: перечисленные проблемы в нем попросту не возникают.

### Экспериментальные и рассчитанные по модели жидкой фазы коэффициенты активности

Для обоих способов нормировки коэффициентов активности условия парожидкостного равновесия (VII.2) с учетом (VII.8) и (VII.9) принимают вид:

$$p y_i \Phi_i = f_i^0 x_i \gamma_i; \quad i = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.20})$$

Если имеются полные данные о равновесии жидкость—пар ( $T, p, x, y$ ), то уравнения (VII.20) в сочетании с условиями нормировки  $\gamma_i$  и соотношениями для  $f_i^0$  позволяют определить экспериментальные значения коэффициентов активности

$$\gamma_i = p y_i \Phi_i / f_i^0 x_i, \quad (\text{VII.21})$$

которые относятся к давлению и температуре раствора и могут быть пересчитаны на другие  $T, p$  с помощью соотношений (III.79а) и (III.79б).

В случае симметричной нормировки коэффициентов активности — в дальнейшем будем использовать только ее — с учетом (VII.16) и (VII.20) условия равновесия и соотношение для коэффициентов активности можно записать иначе:

$$p y_i \Phi_i = p_i^0 x_i \gamma_i \quad (\text{VII.22}); \quad \gamma_i = p y_i / p_i^0 x_i \cdot \Phi_i, \quad (\text{VII.23})$$

где

$$\Phi_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^0} \exp \frac{v_i^{(l)} (p_i^0 - p)}{RT}. \quad (\text{VII.24})$$

Коэффициент  $\Phi_i$  суммарно учитывает неидеальность паровой фазы и поправку Пойнтинга.

При давлениях порядка атмосферного и ниже в отсутствие сильно ассоциирующих в паре компонентов отклонение свойств паровой фазы от идеальности обычно невелико ( $\varphi_i \approx \varphi_i^0 \approx 1$ ). Поправка Пойнтинга с неидеальностью пара не связана, однако в этих условиях она также близка к единице. Поэтому при невысоких давлениях часто можно принять:

$$\Phi_i = 1; \quad (\text{VII.25})$$

$$py_i = p_i^0 x_i \gamma_i; \quad \gamma_i = py_i / p_i^0 x_i. \quad (\text{VII.26})$$

При моделировании парожидкостного равновесия необходимо иметь способ расчета  $\gamma_i$  по свойствам жидкой фазы, а не по данным о равновесии. Такой способ дают полуэмпирические уравнения, связывающие  $\gamma_i$  с параметрами жидкости на основе ее физической модели. Математическая форма уравнений должна обеспечивать качественное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей для  $\gamma_i$ . Соответствие же значений экспериментальных и расчетных  $\gamma_i$  устанавливается при оценке параметров модели по имеющимся экспериментальным данным о системе.

Если модель дает аналитическое выражение, в явной форме связывающее избыточную энергию Гиббса  $g^E$  с параметрами  $T$ ,  $p$ ,  $x$ , то соответствующее аналитическое выражение для  $\gamma_i$  трудно получить, так как:

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (mg^E/RT)}{\partial m_i} \right]_{T, p, m_{(j \neq i)}}, \quad (\text{VII.27})$$

где  $m_k$  — число молей компонента  $k$ ;  $m = \sum_{k=1}^n m_k$ .

Можно также воспользоваться эквивалентным соотношением, записанным через производные по составу:

$$\ln \gamma_i = \frac{g^E}{RT} - \sum_{j \neq i} x_j \left( \frac{\partial g^E/RT}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{k \neq i, j}}. \quad (\text{VII.28})$$

Уравнения для  $\gamma_i$ , выведенные таким путем, независимо от математической формы и степени физической обоснованности, дают термодинамические согласованные (подчиняющиеся изотермо-изобарному уравнению Гиббса—Дюгема) концентрационные зависимости расчетных коэффициентов активности.

Модели раствора, предназначенные для описания фазовых равновесий при средних и низких давлениях, учитывают концентрационную, а часто и температурную зависимость  $g^E$  и  $\gamma_i$ , но не рассматривают влияние параметра давления на эти величины — на том основании, что в области состояний, удаленной от критической, давление мало влияет на свойства конденсированных фаз. Допущение  $\gamma_i \neq f(p)$  в данном случае приемлемо, так как вызванное им несоответствие между реальными свойствами системы и ее математическим описанием фактически перекрывается прочими

погрешностями моделей фаз и погрешностями экспериментальных данных, используемых для оценки параметров моделей. Таким образом, при средних и низких давлениях экспериментальные  $\gamma_i(T, p, x)$  и рассчитанные по модели  $\gamma_i(T, x)$  считаются идентичными\*.

Конкретные формы полуэмпирических уравнений, описывающих концентрационную и температурную зависимость коэффициентов активности, рассматриваются в разд. VII.4—VII.8 и гл. VIII. Методы оценки параметров этих уравнений по экспериментальным данным о фазовых равновесиях кратко излагаются в разд. VII.6.

Различные полуэмпирические соотношения используются также для расчета молярных и парциальных молярных объемов компонентов пара и коэффициентов фугитивности. Эти соотношения будут описаны в разд. VII.3.

### Корреляционные соотношения для чистых веществ

Для описания температурной зависимости давлений насыщенных паров чистых веществ используют простые эмпирические уравнения, многие из которых являются частным случаем уравнения

$$\ln p_i^0 = c_1 + c_2/(c_3 + T) + c_4T + c_5T^2 + c_6 \ln T, \quad (\text{VII.29})$$

где  $c_1 - c_6$  — константы, характерные для данного вещества.

Большое применение нашло уравнение Антуана:

$$\lg p_i^0 = A - \frac{B}{C + t(^{\circ}\text{C})}, \quad (\text{VII.30})$$

константы  $A, B, C$  которого известны для многих веществ (см. разд. II.3).

Температурная зависимость молярных объемов жидких веществ обычно с достаточной точностью описывается как квадратичная или линейная

$$v_i^{(l)} = b_0 + b_1T + b_2T^2 \quad \text{или} \quad v_i^{(l)} = b_0 + b_1T.$$

---

\* Полного качественного соответствия модели и объекта описания можно достичь при наличии экспериментальных данных об избыточных объемах растворов. Действительно, если параметры модели оценены по данным о  $\gamma_i(T, p_1, x)$ , то рассчитываемые по модели  $\gamma_i(T, x)$ , строго говоря, относятся к давлению  $p_1$ . Их можно пересчитать на другое давление  $p_2$  с помощью точного термодинамического соотношения (III.79б). Подобный подход предусмотрен в работах [143, 144, 161]. Отметим, что расчетные соотношения для  $\gamma_i$  и  $f_i^0$  в этих работах по форме отличаются от принятых здесь, так как стандартное состояние компонента отнесено к температуре раствора и некоторому постоянному стандартному давлению (а не давлению раствора). В результате в формуле пересчета от одного давления на другое фигурирует не  $\bar{v}_i^E(l)$ , а  $\bar{v}_i^{(l)}$ . С учетом разницы в определении  $f_i^0$  и  $\gamma_i(T, p, x)$ , соотношения в работах [143, 144, 161] и принятые здесь, естественно, эквивалентны.

Константы  $b_j$  определяют по экспериментальным данным о молярных объемах веществ в интервале температур, в котором предполагается проводить расчет парожидкостного равновесия. Таких данных, особенно для повышенных температур, часто нет. Поэтому для расчета  $v_i^{(l)}$  широко используют различные корреляции [9], в частности, Йена и Вудса [162], в которой жидкофазные молярные объемы веществ связаны с их критическими параметрами:

$$v_i^{(l)} = \frac{v_{cr}}{1 + \sum_{j=1, 2, 4} k_j (1 - T_R)^{j/3}},$$

где

$$k_1 = 17,4425 - 214,578z_{cr} + 989,625z_{cr}^2 - 1522,06z_{cr}^3;$$

$$k_2 = -3,28257 + 13,6377z_{cr} + 107,4844z_{cr}^2 - 384,211z_{cr}^3 \quad \text{при } z_{cr} \leq 0,26;$$

$$k_2 = 60,2091 - 402,063z_{cr} + 501,0z_{cr}^2 + 641,0z_{cr}^3 \quad \text{при } z_{cr} > 0,26;$$

$$k_4 = 0,93 - k_2;$$

$z_{cr} = p_{cr}v_{cr}/RT_{cr}$  — критический фактор сжимаемости;  $p_{cr}$ ,  $v_{cr}$ ,  $T_{cr}$  — критические давление, объем и температура;  $T_R = T/T_{cr}$  — приведенная температура.

Молярные объемы жидких веществ, необходимые для расчета поправки Пойнтинга и входящие в некоторые уравнения для коэффициентов активности (например, в уравнение Вильсона), в отличие от  $p_i^0$ , сравнительно слабо влияют на равновесные характеристики систем и нет нужды добиваться высокой точности их расчета. Погрешность в 1—3 %, которую дает корреляция Йена и Вудса при средних и низких давлениях, вполне приемлема при расчете парожидкостного равновесия.

Общие термодинамические соотношения, приведенные ранее, вместе с соотношениями для расчета  $\gamma_i$ ,  $\varphi_i$ ,  $p_i^0$  (или  $K_i$ ),  $v_i^{(l)}$  (или  $\bar{v}_i^\infty$ ) в конкретных системах, достаточны для решения задачи парожидкостного равновесия. Однако решить ее в виде однократной последовательности математических действий возможно только в немногих простейших случаях. Как правило, приходится использовать метод последовательных приближений и проводить вычисления на ЭВМ. Объем вычислений и затраты машинного времени сильно зависят от применяемой математической методики, или алгоритма расчета равновесия. Некоторые из возможных методик описываются в разд. VII.2.

## VII.2. АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

### Общие положения

Для процессов дистилляции и ректификации, протекающих в изобарных условиях, типичны задачи расчета парожидкостного равновесия при заданной величине общего давления. Две такие задачи сформулированы в (VII.1). Возникают и другие. Так, иногда необходимо описать фазовое превращение в закрытой



системе при заданном брутто-составе парожидкостной смеси. К примеру, рассчитать, на какие пар и жидкость и в каком их количественном соотношении распадается смесь заданного общего состава при заданных давлении и температуре. Или рассчитать температуру и составы равновесных пара и жидкости при задании общего состава смеси, давления и соотношения молярных масс образующихся фаз. Последнюю задачу иногда выражают в другой словесной форме: вместо отношения масс фаз говорят о задании отношения, в котором точка общего состава смеси делит в концентрационном пространстве равновесную ноду жидкость—пар (в соответствии с правилом рычага упомянутые соотношения равны). В таком виде задача решается при расчете траекторий ректификации на основе диффузионной модели [39].

Рассматривают также задачу о фазовых превращениях в закрытой системе, взятой в некотором исходном состоянии, в результате ее адиабатического сжатия или расширения.

Возвращаясь к открытым системам, укажем на очень распространенную задачу расчета давления и состава пара по составу жидкости и температуре.

В химической промышленности большое распространение имеют системы, включающие две жидкие фазы. При моделировании процессов экстракционного и ректификационного разделения таких смесей стоит задача расчета равновесий жидкость—жидкость и жидкость—жидкость—пар.

Для процессов ректификации чрезвычайно существенны азеотропные характеристики разделяемых смесей. В связи с этим важен расчет состава азеотропа при заданных давлении или температуре. Расчеты азеотропов необходимы для проверки адекватности описания топологической структуры фазовых диаграмм, для предсказания азеотропных свойств неисследованных систем на основе групповых моделей или данных по бинарным системам, для предсказания смещения азеотропного состава при изменении внешних условий.

Методы решения перечисленных задач и машинные программы расчета фазовых равновесий публикуются: например, в [143, 144, 161, 163—165] дано описание расчетов парожидкостного равновесия; в [144, 161, 166, 167] — равновесия жидкость—жидкость; в [144, 161, 167] — равновесия жидкость—жидкость—пар; в [138, вторая ссылка; 168, 169] — азеотропных свойств систем.

Рассмотрим возможные пути решения некоторых наиболее распространенных задач парожидкостного равновесия для систем из конденсирующихся компонентов в области средних и низких давлений.

Используем симметричную нормировку коэффициентов активности (VII.13) и условия парожидкостного равновесия в форме (VII.22), уравнение связи  $\gamma_i$  с параметрами обеих фаз (VII.23) и определение (VII.24) для коэффициента  $\Phi_i$ , учитывающего не-

идеальность пара и поправку Пойнтинга. В случае идеального пара полагаем  $\Phi_i = 1$ . Коэффициенты фугитивности  $\Phi_i$  определены уравнениями (VII.10) и (VII.11), практически используемые формы этих уравнений, полученные интегрированием (VII.10) и (VII.11) с учетом модели паровой фазы, описаны в разд. VII.3. Считаю, что имеется модель, связывающая  $\gamma_i$  с температурой и составом жидкой фазы (разд. VII.4—VII.8, гл. VIII) и имеются необходимые соотношения для расчета  $\bar{v}_i$ ,  $v_i$ ,  $v_i^{(l)}$ ,  $p_i^0$ . Учитываем также очевидные условия:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (\text{VII.31}); \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1. \quad (\text{VII.32})$$

Если  $n$  интенсивных свойств в  $n$ -компонентной двухфазной системе задано, искомые свойства можно найти решением системы уравнений, выражающих условия фазового равновесия. Математическая форма зависимостей  $\Phi_i(T, p, y)$  и  $\gamma_i(T, x)$  не позволяет, за немногим исключением, отделить в (VII.22) заданные переменные от искомым, так, чтобы осуществить прямой расчет последних. Обычно приходится использовать *метод последовательных приближений*. В таком случае решение должно включать стадию задания начальных приближений искомым величин, расчетную часть, реализующую ту или иную итерационную методику, и стадию контроля сходимости вычислений.

В качестве начального приближения часто принимают значение расчетных параметров в предположении идеальности паровой или жидкой фаз. При расчете процессов дистилляции и ректификации, когда состав системы меняется постепенно, хорошим начальным приближением для ряда величин ( $T$ ,  $p$ , а иногда и  $\Phi_i$ ,  $\gamma_i$ ) являются их значения, найденные для предыдущей точки состава.

В основной расчетной части существенно использовать метод, обеспечивающий безотказную и по-возможности быструю сходимость вычислительного процесса. Вместе с чисто математическими приемами здесь могут оказать помощь не содержащиеся явно в общих соотношениях (VII.22), но известные из опыта приближенные сведения о характере взаимосвязи равновесных параметров.

Критерий достижения решения может иметь разный вид, но, поскольку решается система (VII.22), он должен быть эквивалентен требованию:

$$\delta_i = |p y_i \Phi_i - p_i^0 x_i \gamma_i| \leq \varepsilon; \quad i = 1, \dots, n, \quad (\text{VII.33})$$

где  $\delta_i$  — погрешность выполнения условий фазового равновесия для компонента  $i$ ;  $\varepsilon$  — ее заданное максимально допустимое значение, другими словами, необходимая точность решения задачи.

Обычно (VII.33) модифицируют так, чтобы задать точность решения относительно измеряемых параметров — точность по составам пара  $\varepsilon_y$  или жидкости  $\varepsilon_x$ , относительную точность по

давлению  $\epsilon_p$ . Для большинства практических целей можно принять:

$$\epsilon_y = \epsilon_x = \epsilon_p = 10^{-5}. \quad (\text{VII.34})$$

Критерий (VII.33) можно свести к требованию достаточно точного совпадения какой-нибудь одной заданной величины (например,  $p$ ,  $\sum_{i=1}^n y_i$ ,  $\sum_{i=1}^n x_i$ ) с ее расчетным значением, если для получения этого значения использованы все исходные величины и все уравнения условий фазового равновесия. Нередко за критерий окончания расчета принимают достаточно малое изменение величин в процессе их итерационного расчета. Это обоснованно, так как итерационные формулы в данном случае есть преобразованная форма условий равновесия и при выполнении последних эти формулы превращаются в точные.

Метод последовательных приближений предполагает выполнение многих операций в строго заданной последовательности. Чтобы в описании алгоритмов избежать возможных разночтений, договоримся о следующем. Расчет по формулам проводится обязательно в порядке их записи, если только изменение порядка специально не оговорено. Расчет индексных величин должен быть выполнен для всех значений индексов — от 1 до  $n$ . Все величины в правой части формулы должны браться при их текущих значениях, т. е. значениях, которые они приобрели или сохранили к моменту расчета по данной формуле. Смысл вспомогательных переменных определен тем соотношением, по которому они вычисляются и отдельно не расшифровывается.

### Расчет давления и состава пара по составу и температуре жидкости

Это простейшая из задач парожидкостного равновесия, так как величины  $T$  и  $\gamma(T, x)$ , к которым особенно чувствительны равновесные характеристики системы, известны. Тем не менее, и ее в общем случае приходится решать методом последовательных приближений.

Из (VII.32) следует  $p = \sum_{i=1}^n p_i y_i$ ; учитывая также (VII.22), получаем:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i^0 x_i \gamma_i / \Phi_i. \quad (\text{VII.35})$$

Соотношение (VII.35) представляет собой типичную итерационную формулу, так как рассчитываемая переменная  $p$  стоит и справа от знака равенства, как аргумент функции  $\Phi_i(T, p, y)$ .

Пока решение не достигнуто,  $p$  расчетное является уточнением того значения давления, которое использовано в  $\Phi_i$ .

Известно, что процесс вычислений по *методу простых итераций* по формуле вида  $p = F(p)$ , сходится, если  $|\partial F(p)/\partial p| < 1$ , и сходится тем быстрее, чем меньше абсолютное значение производной. Входящие в  $F(p)$  произведения  $p_i^0 x_i \gamma_i$  в рассматриваемой задаче постоянны. Величины же  $\Phi_i$ , а с ними и  $F(p)$ , сравнительно слабо зависят от давления, что благоприятствует сходимости.

Из (VII.22) следует:

$$y_i = p_i^0 x_i \gamma_i / p \Phi_i. \quad (\text{VII.36})$$

Если в делитель подставить рассчитанное на данном итерационном шаге давление (а не то, которое является аргументом  $\Phi_i$ ), то сумма расчетных  $y_i$  автоматически равна единице, поскольку это равенство учтено при выводе (VII.35). Уточненные таким образом величины  $p$ ,  $y_i$  позволяют, в свою очередь, рассчитать уточненные значения  $\Phi_i$ , затем можно перейти к новому уточнению  $p$ ,  $y_i$  — и так далее, пока с достаточной точностью не выполнятся условия фазового равновесия.

Поделив слагаемые в (VII.33) на  $p \Phi_i$ , определим критерий окончания расчета таким образом:

$$\delta_i(y) = |y_i - p_i^0 x_i \gamma_i / p \Phi_i| \leq \varepsilon_y; \quad i = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.37})$$

Следует подчеркнуть, что при расчете  $\delta_i(y)$  недопустимо использовать  $p$ ,  $y_i$  — самостоятельные переменные и  $p$ ,  $y_i$  — аргументы  $\Phi_i$ , относящиеся к различным ступеням приближения, как это сделано в (VII.36) с переменной  $p$ . Все  $p$ ,  $y_i$  в (VII.37), так же, как в условиях фазового равновесия (VII.22), должны быть одни и те же.

Рациональна следующая схема вычислений:

**I.** Рассчитываем все величины, зависящие только от состава жидкости или температуры —  $p_i^0(T)$ ,  $v_i^{(l)}(T)$ , вириальные коэффициенты (разд. VII.3)  $B_{ii}(T)$ ;  $B_{ij}(T)$ ;  $\varphi_i^0(T)$ ,  $\gamma_i(T, x)$ ,  $b_i = p_i^0 x_i \gamma_i$ ;

**II.** В качестве начального приближения принимаем  $\Phi_i = 1$ ;

**III.** Рассчитываем  $p = \sum_{i=1}^n b_i / \Phi_i$ ;  $y_i = b_i / p \Phi_i$ . Если пар по условию идеальный, то расчет закончен при первом же выполнении п. III;

**IV.** Рассчитываем  $\varphi_i(T, p, y)$ ,  $\Phi_i(T, p, y)$ ,  $\delta_i(y) = |y_i - b_i / p \Phi_i|$ . Если для всех  $i$   $\delta_i(y) \leq \varepsilon_y$ , то задача решена, в противном случае продолжаем расчет с новыми значениями  $\Phi_i$ , начиная с п. III.

При  $\varepsilon = 10^{-5}$  конечный результат достигается обычно за 1—2 итерационных шага.

## Расчет температуры кипения жидкости и состава равновесного пара по составу жидкости и общему давлению

Эта задача не может быть решена прямым расчетом  $T$ ,  $y_i$  по формулам даже в случае идеального пара. При итерационном решении в качестве основной варьируемой переменной удобно взять температуру. Тогда при каждом ее текущем значении можно применить описанный выше простой алгоритм расчета давления и состава пара и сравнить рассчитанное давление пара с заданным. Если эти значения равны, следовательно, найдено значение температуры, при котором все уравнения модели равновесной системы удовлетворяются.

В итерационном цикле по температуре предстоит решить уравнение вида  $p_{\text{расч}}(T) = p_{\text{задан}}$  относительно неизвестной  $T$ . Сильная нелинейность функции  $p = f(T)$  препятствует быстрой сходимости решения. Есть смысл использовать равнозначную ей функцию  $\ln p = f(1/T)$ . Последняя, как известно, очень близка к линейной, если только значения  $p$  и  $T$  не являются околоскритическими. Решаемое в этом случае уравнение  $\ln p_{\text{расч}}(1/T) = \ln p_{\text{задан}}$  перепишем в виде

$$\Delta \ln p(1/T) \equiv \ln p_{\text{расч}} - \ln p_{\text{задан}} = 0 \quad (\text{VII.38})$$

и применим к нему *метод касательных*, который обеспечивает быструю сходимость расчета, если функция близка к линейной.

Итерационная формула метода касательных в применении к (VII.38) имеет вид

$$1/T = 1/T - \Delta \ln p / \ln p' \quad \text{или} \quad T = T / (1 - T \Delta \ln p / \ln p'), \quad (\text{VII.39})$$

где

$$\ln p' \equiv \frac{\partial \Delta \ln p}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \ln p_{\text{расч}}}{\partial (1/T)}. \quad (\text{VII.40})$$

Производную  $\ln p'$  можно рассчитать численно по значениям рассчитанного давления при двух температурах — как отношение  $(\ln p_2 - \ln p_1) / (1/T_2 - 1/T_1)$ . Ввиду малой кривизны функции  $\ln p(1/T)$ , интервал между  $T_1$  и  $T_2$  при расчете производной не существенен. Для экономии вычислений разумно использовать текущие значения  $\ln p$ ,  $1/T$  и их значение на предыдущем итерационном шаге. В точке начального приближения температуры, когда имеется всего один набор  $\ln p$ ,  $1/T$ , можно вообще не вычислять  $\ln p'$ , принять ее значение, усредненное по данным для чистых компонентов, или ее значение для предыдущей точки расчета.

Если температурная зависимость давлений паров чистых компонентов аппроксимируется простыми уравнениями типа (VII.29) и (VII.30), то производную  $\ln p'$  легко рассчитать аналитически. Основной вклад в  $\ln p'$  дают зависимости  $p_i^0(T)$ . Величины же  $\gamma_i$ ,  $\Phi_i$  мало меняются с температурой, и при выводе выражения для  $\ln p'$  их можно принять за постоянные. Естественно, что

после того, как шаг по температуре сделан,  $\gamma_i$  и  $\Phi_i$  должны быть рассчитаны при новом значении  $T$ .

Подставив выражение для  $p_{\text{расч}}$  (VII.35) в (VII.40) при условии постоянства  $\gamma_i$ ,  $\Phi_i$ , после дифференцирования получаем:

$$\ln p' = -\frac{T^2}{p} \frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{T^2}{p} \sum_{i=1}^n \frac{p_i^0 x_i \gamma_i}{\Phi_i} \frac{\partial \ln p_i^0}{\partial T}$$

или, с учетом (VII.36):

$$\ln p' = -T^2 \sum_{i=1}^n y_i (\partial \ln p_i^0 / \partial T). \quad (\text{VII.41})$$

Итерационная формула, дающая уточненное значение температуры, при этом принимает вид:

$$T = T \left/ \left[ 1 + \Delta \ln p / T \sum_{i=1}^n y_i (\partial \ln p_i^0 / \partial T) \right] \right. \quad (\text{VII.42})$$

Все величины в (VII.38)—(VII.42) за исключением константы  $\ln p_{\text{задан}}$ , которая входит в  $\Delta \ln p$ , относятся к текущему значению температуры и заданному составу жидкости.

Выражения для производной  $\partial \ln p_i^0 / \partial T$  имеют вид:

при использовании (VII.29) —

$$\partial \ln p_i^0 / \partial T = -c_{2i} / (c_{3i} + T)^2 + c_{4i} + 2c_{5i} T + c_{6i} / T; \quad (\text{VII.43})$$

при использовании уравнения Антуана в форме (VII.30) —

$$\partial \ln p_i^0 / \partial T = B_i \ln 10 / (c_i + t)^2, \quad (\text{VII.44})$$

где  $t$  — температура по Цельсию.

Сходимость расчета на основе соотношений (VII.39) или (VII.42) очень быстрая. При любом разумном начальном приближении для  $T$  для выполнения условия

$$\delta_p = |1 - p_{\text{расч}} / p_{\text{задан}}| \leq 10^{-5} \quad (\text{VII.45})$$

необходимы две итерации. Грубая ошибка — на несколько десятков градусов — в выборе начальной температуры приводит к одной дополнительной итерации.

Общая схема расчета следующая:

**I.** Задаем начальное приближение  $T$  — любое значение в области температур кипения рассматриваемых смесей. При повторных расчетах используем  $T$ , найденное для предыдущего состава;

**II.** Рассчитываем давление и состав пара над раствором заданного состава при текущем значении температуры — в соответствии с критерием (VII.37), по п. п. I—IV описанного ранее алгоритма. Рассчитываем  $\delta_p$  в соответствии с (VII.45); если  $\delta_p \leq \leq \epsilon_p$ , расчет окончен. В противном случае переходим к п. III;

**III.** Уточняем значение температуры: если  $\partial \ln p_i^0 / \partial T$  рассчитывают аналитически, это сразу можно сделать по формуле

(VII.42); можно также численно или аналитически найти производную  $\ln p'$  и применить итерационную формулу (VII.39) Сделав шаг по  $T$ , продолжаем расчет с п. II.

### Расчет равновесий жидкость—жидкость—пар

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из паровой и  $r$  жидких фаз. Из условия фазового равновесия для такой системы

$$f_i^{(l_1)} = \dots = f_i^{(l_r)} = f_i^{(v)}; \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{VII.46})$$

следует, что свойства паровой фазы теоретически с равным успехом можно рассчитать по свойствам любой из равновесных жидких фаз. Если задан брутто-состав гетерогенной жидкой смеси, то, чтобы иметь нужные для расчета парожидкостного равновесия величины  $f_i^{lj}$ , необходим и расчет равновесия между жидкими фазами.

Используемые модели жидкой фазы учитывают влияние температуры, но не учитывают влияния давления на ее свойства, в том числе и на равновесие жидкость—жидкость. Это с достаточной точностью соответствует действительной физической картине при средних и низких давлениях. Независимость равновесия жидкость—жидкость от давления позволяет при расчете равновесий жидкость—жидкость—пар некоторые задачи расчета свойств жидкой и паровой фаз решать последовательно.

Например, если заданы температура и брутто-состав жидкости, можно сразу и в окончательном виде рассчитать равновесие между жидкими фазами. Далее, по температуре и составу одной из жидких фаз, используя обычную методику, рассчитать общее давление и состав паровой фазы.

При решении задачи расчета состава пара и температуры кипения расслаивающегося раствора заданного брутто-состава при заданном давлении необходим итерационный расчет температуры. Равновесие жидкость—жидкость заметно зависит от температуры, поэтому на каждом итерационном шаге по параметру  $T$  приходится уточнять и расчетные характеристики равновесных жидких фаз. Схема вычислений в целом соответствует описанной ранее схеме для случая двухфазного парожидкостного равновесия. Только при каждом текущем значении  $T$  решается задача расчета не равновесия жидкость—пар, а равновесия жидкость—жидкость—пар — так, как это описано в предыдущем абзаце. Поскольку расчет равновесия между жидкими фазами связан с большим объемом вычислений, в точке начального приближения  $T$  и после первого шага по  $T$  равновесие жидкость—жидкость можно находить с меньшей точностью, чем на последнем итерационном шаге. Решение достигнуто, когда выполняется (VII.45) и последующий шаг по  $T$  настолько мал, что не приводит к заметному уточнению равновесия между жидкими фазами.

Основная проблема при расчете равновесия расслаивающегося раствора с паром состоит в расчете равновесия между жидкими фазами.

Обозначив мол. доли компонента  $i$  в двух равновесных жидких фазах как  $x'_i$  и  $x''_i$ , его коэффициенты активности в фазах как  $\gamma'_i$  и  $\gamma''_i$ , и учитывая равенство стандартных фугитивностей компонента для обеих фаз, условия двухфазного равновесия жидкость—жидкость можно записать через активности компонентов следующим образом:

$$x'_i \gamma'_i = x''_i \gamma''_i. \quad (\text{VII.47})$$

Распространенный вариант расчета равновесия жидкость—жидкость — задание брутто-состава  $z_i$  и температуры жидкости. Точка брутто-состава смеси лежит на прямой, соединяющей составы жидких фаз, что математически можно выразить, в частности, следующим образом:

$$z_i = m' x'_i + m'' x''_i; \quad i = 1, \dots, n, \quad (\text{VII.48})$$

где  $m'$ ,  $m''$  — суммарные числа молей компонентов в фазах, на которые распадается 1 моль жидкой смеси:

$$m' + m'' = 1. \quad (\text{VII.49})$$

Расчет  $x'_i$ ,  $x''_i$  по заданным  $z_i$ ,  $T$  является не простой задачей, так как активности компонентов в обеих жидких фазах описываются сложными нелинейными зависимостями. И в целом методы решения таких задач разработаны не столь успешно, как методы расчета равновесий между жидкостью и паром.

Приводим простой алгоритм, описанный в [91]. В данном алгоритме система уравнений (VII.47), (VII.48) решается методом простых итераций. Обозначим через  $m'_i$ ,  $m''_i$  числа молей компонента  $i$  в первой и второй фазах, тогда:

$$m' = \sum_{i=1}^n m'_i; \quad m'' = \sum_{i=1}^n m''_i; \quad x'_i = m'_i/m'; \quad x''_i = m''_i/m''. \quad (\text{VII.50})$$

Подстановка (VII.48), (VII.50) в (VII.47) с учетом (VII.49) приводит после необходимых преобразований к следующей итерационной формуле:

$$m'_i = z_i / (1 + m'' \gamma''_i / m' \gamma'_i); \quad i = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.51})$$

Используя текущие значения масс фаз и коэффициентов активности, по формуле (VII.51) уточняем  $m'_i$ . Затем рассчитываем соответствующие им уточненные  $m''_i$ :  $m''_i = z_i - m'_i$ . Теперь можно рассчитать  $m'$ ,  $m''$ ,  $x'_i$ ,  $x''_i$ ,  $\gamma'_i$ ,  $\gamma''_i$  и снова применить итерационную формулу (VII.51) — и т. д.

Расчет проводят до тех пор, пока для всех  $i$  не выполнится условие

$$|x'_i \gamma'_i - x''_i \gamma''_i| \leq \varepsilon_a; \quad i = 1, \dots, n, \quad (\text{VII.52})$$

где точность по активности  $\varepsilon_a = 10^{-5}$  или меньше, в зависимости от требуемой точности.



Число итераций, необходимое для расчета равновесия жидкость—жидкость в тройных системах, составляет обычно 15—20. Однако при приближении  $z_i$  к критической точке расслаивания, число итераций может резко возрасти, что сделает расчет невозможным.

Нода начального приближения задается в [91] следующим образом. Вводят вспомогательный коэффициент, связывающий  $m'_i$  с  $z_i$ :  $m'_i = k_i z_i$ . В рассматриваемой системе выбирают пару ограниченно смешивающихся компонентов. Для одного полагают  $k_i = 0,1$ , для другого —  $k_i = 0,9$ . Для всех других компонентов  $k_i = 0,5$ . По рассчитанным таким образом  $m'_i$  рассчитывают  $m_i$ ,  $m''$ ,  $x'_i$ ,  $x''_i$ .

При расчете равновесия жидкость—жидкость в  $n$ -компонентной системе целесообразно начинать с точки брутто-состава  $z_i$ , лежащей вблизи ребра концентрационного симплекса, отвечающего расслаивающейся бинарной системе. Если при последующих расчетах  $z_i$  меняется последовательно, то лучше использовать не приведенные выше стандартные  $k_i$ , а оценивать их по расчетным данным для предыдущей ноды жидкость—жидкость.

Представим все изложенное в виде следующей схемы вычислений:

I. Задание ноды начального приближения:  $m'_i = k_i z_i$ ;  $m''_i = z_i - m'_i$ ;  $m' = \sum_{i=1}^n m'_i$ ;

II.  $m'' = 1 - m'$ ;  $x'_i = m'_i/m'$ ;  $x''_i = m''_i/m''$ . Рассчитываем по модели жидкой фазы  $\gamma'_i(T, x')$ ,  $\gamma''_i(T, x'')$ ; если для всех  $i$  выполняется  $|x'_i \gamma'_i - x''_i \gamma''_i| < \varepsilon_a$ , то расчет окончен;

III.  $m_i = z_i / (1 + m'' \gamma''_i / m' \gamma'_i)$ ;  $m''_i = z_i - m'_i$ ;  $m' = \sum_{i=1}^n m'_i$ .

Далее продолжаем расчет с п. II.

### Расчет состава азеотропа

Основой для расчетного определения состава  $n$ -компонентного азеотропа при заданном давлении могут служить известные условия азеотропного состояния — экстремум температуры или равенство составов сосуществующих фаз (под составом расслаивающейся жидкой фазы здесь будем понимать ее брутто-состав).

Последнее условие выполняется также в точках состава, отвечающих чистым компонентам и азеотропам кратности ниже, чем  $n$ . Поэтому при машинных расчетах азеотропов, во избежание ложных решений, это условие лучше представить в преобразованной форме, например, с помощью коэффициентов относительной летучести компонентов, или с помощью коэффициентов распределения:

$$K_i \equiv y_i/x_i = 1; \quad i = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.53})$$

Систему уравнений (VII.53) без потери общности можно заменить одним уравнением:

$$F \equiv \sum_{i=1}^n |K_i - 1| = 0. \quad (\text{VII.54})$$

Функция  $F$  одинаково пригодна для расчета азеотропов разных типов — минимальных, максимальных и седловых, отчетливо и слабо выраженных, гомо- и гетероазеотропов, она чувствительна к малым изменениям концентрации смеси, что не всегда можно сказать, например, о температуре. Отклонение функции  $F$  от нуля в точке расчетного состава азеотропа позволяет судить о точности решения системы (VII.53), надежности нахождения искомого состава.

В точке решения функция  $F$  минимальна; поэтому расчет азеотропа можно свести к поиску минимума этой функции. В общем случае минимум функции  $F$  можно найти, варьируя  $n - 1$  независимых переменных  $x_i$  одним из известных методов поиска экстремума с учетом условия (VII.31) и ограничения  $0 \leq x_i \leq 1$  ( $i = 1, \dots, n$ ). На каждом шаге поиска, при каждом текущем значении состава раствора необходим расчет парожидкостного равновесия, по результатам которого вычисляют  $K_i$  и  $F$ .

Если в процессе поиска азеотропного состава мол. доля какого-нибудь компонента стремится к нулю, при расчете  $K_i$  по формуле (VII.53) возникает неопределенность. В системах с гомогенным раствором неопределенности легко избежать, используя вместо (VII.53) эквивалентное соотношение, следующее из (VII.22) и (VII.53):

$$K_i = p_i^0 \gamma_i / p \Phi_i. \quad (\text{VII.55})$$

Следует заметить, что минимальность функции  $F$  является необходимым, но не достаточным показателем того, что найден состав предсказываемого моделью азеотропа. Возможен локальный минимум с ненулевым значением  $F$ . И хотя этот случай достаточно редкий, при поиске состава азеотропа нужно контролировать не только минимальность функции, но и ее значение. В окрестности расчетного азеотропа значение  $F$  имеет тот же порядок, что и выраженный в мол. долях модуль отклонения данного состава раствора от состава, отвечающего точному решению.

Описанный метод расчета азеотропов, конечно, не единственно возможный. Приведем еще один простой метод, пригодный для расчета достаточно отчетливо выраженных минимальных азеотропов (среди открытых азеотропов подавляющее большинство — минимальные).

Минимальный  $n$ -компонентный азеотроп можно рассчитать как конечную точку, к которой стремится линия сопряженных нод жидкость—пар. Все, что необходимо для практи-

ческой реализации метода, — это наличие программы расчета парожидкостного равновесия (или равновесия жидкость—жидкость—пар). Метод, в частности, удобен для расчета гетероазетропов.

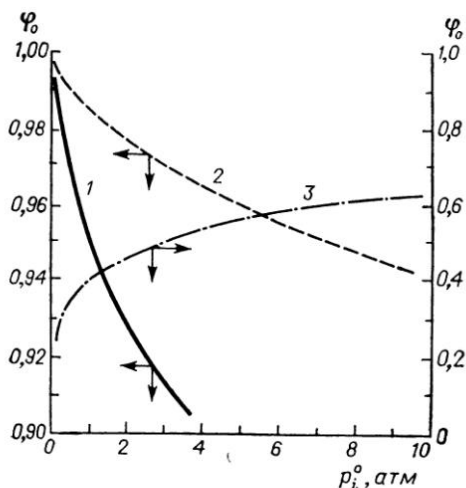
### VII.3. УЧЕТ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ПАРОВОЙ ФАЗЫ ПРИ СРЕДНИХ И НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

#### Общие положения

Одна из предпосылок удовлетворительного описания парожидкостного равновесия — это достаточно точная оценка коэффициентов фугитивности, требующая, в свою очередь, применения модели, корректно представляющей волюметрические свойства паровой фазы. При выборе модели последней нужно учитывать прежде всего природу системы и рассматриваемый интервал давлений. Зависимость коэффициентов фугитивности некоторых чистых веществ от давления насыщенного пара иллюстрируется рис. VII.1.

В области очень низких давлений для большинства систем хорошее приближение дает модель идеального пара. В этих условиях можно допустить, что для пара справедливы уравнение состояния идеального газа и закон Дальтона и, следовательно, принять:  $\varphi_i = 1$ . С увеличением давления до нескольких атмосфер и выше свойства любой паровой смеси приобретают отчетливо выраженные отклонения от свойств смеси идеальных газов, и очевидна необходимость учета этих отклонений.

Встречаются газообразные вещества и смеси, далекие от идеальности уже при низких — гораздо ниже атмосферного — давлениях. Неидеальность такого рода связана с протеканием в газовой среде обратимых химических реакций, продукты которых могут



резко менять качественный состав паровой смеси, общее число молей веществ в ней, объемные свойства смеси. С учетом межмолекулярных взаимодействий своеобразие этого случая состоит в том, что основной вклад в неидеальность пара вносят не слабые вандерваальсовы взаимодействия, а более сильные специфические взаимодействия между молекулами, приводящие к образованию

Рис. VII.1. Коэффициенты фугитивности чистых веществ гексана (1) воды (2) и уксусной кислоты (3)

относительно устойчивых соединений — *ассоциатов*. Известный пример соединений, сильно ассоциирующих в парах и важных в практическом отношении — карбоновые кислоты, которые в паробразном состоянии образуют связанные водородной связью относительно устойчивые димеры.

Соотношение вкладов в неидеальность паровой фазы вандерваальсовых взаимодействий и ассоциации приходится учитывать при выборе модели пара. Явление ассоциации, типичное для жидкости, в паровой фазе обычно или отсутствует, или выражено слабо. Свойства такого пара адекватно описываются вириальным уравнением состояния.

Учет неидеальности сильно ассоциированного пара требует специального подхода, учитывающего химическую сущность ассоциативных равновесий, что, к сожалению, приводит к разнообразию моделей паровой фазы. При давлениях порядка атмосферного и пониженных в сильно ассоциированных парах основной вклад в их свойства вносит ассоциация, и во внимание можно принять только ее. Последнее приводит к модели так называемой *идеальной ассоциированной смеси* — идеальной смеси всех присутствующих в паре мономеров и ассоциатов. При повышенных давлениях вкладом неспецифических взаимодействий, действующих между всеми присутствующими в паре молекулярными образованиями, уже нельзя пренебречь. Его можно оценить методами, развитыми для неассоциированных смесей.

Рассмотрим методы расчета коэффициентов фугитивности при использовании различных моделей паровой фазы.

### Расчет коэффициентов фугитивности на основе вириального уравнения состояния

Вириальное уравнение состояния [170] выражает зависимость коэффициента сжимаемости  $z = pv/RT$  от параметров состояния фазы в виде бесконечного степенного ряда по молярной плотности или давлению:

$$z = 1 + B/v + C/v^2 \dots \quad \text{или} \quad z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (\text{VII.56})$$

Оба бесконечных ряда эквивалентны, а их коэффициенты однозначно связаны:

$$B' = B/RT; \quad C' = (C - B)/(RT)^2, \dots \quad (\text{VII.57})$$

Коэффициенты  $B, C, \dots$  называют вторым, третьим — и так далее — *вириальными коэффициентами*, они зависят от природы, состава и температуры фазы, но не зависят от ее плотности или давления.

Вириальное разложение, предложенное первоначально как эмпирическое, поддается строгой молекулярно-статистической трактовке [171], в рамках которой второй вириальный коэффициент обусловлен парными взаимодействиями молекул, третий —

тройными взаимодействиями — и так далее, а концентрационная зависимость вириальных коэффициентов смеси имеет вид:

$$B(T, y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij}(T); \quad (\text{VII.58})$$

$$C(T, y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_i y_j y_k C_{ijk}(T). \quad (\text{VII.59})$$

Здесь  $B_{ij}$ ,  $C_{ijk}$ , ... — вириальные коэффициенты, отражающие вклад взаимодействий молекул веществ  $i, j, k$  ... и зависящие только от природы веществ и температуры;  $B_{ii}$ ,  $C_{iii}$ , ... — вириальные коэффициенты чистого  $i$ -го вещества.

В теоретическом обосновании вириального уравнения состоит его главное преимущество перед другими уравнениями состояния. Так, большое практическое значение имеет возможность связать через вириальные коэффициенты макро- и микросвойства фазы: экспериментальные данные о вириальных коэффициентах позволяют получить сведения о потенциалах межмолекулярного взаимодействия, так же как молекулярные характеристики веществ могут служить для оценки величин вириальных коэффициентов, а с ними и объемных свойств газов. Последнее реализуется, в частности, в некоторых корреляциях для второго вириального коэффициента, нашедших применение при расчетах парожидкостного равновесия. Выгодно отличает вириальное уравнение наличие строгого соотношения для смесей (VII.58) и (VII.59), а также имеющаяся определенность относительно области применимости уравнения, его экстраполяционных возможностей.

Вириальное уравнение состояния имеет и свои недостатки, которые достаточно полно изучены и сформулированы. Область его применимости — математически — ограничена радиусом сходимости степенного ряда. Сходимость в соответствии с формой уравнения ухудшается с увеличением плотности.

С учетом молекулярной теории применимость уравнения ограничена областью состояний, в которой справедливо представление о молекулах, как об относительно свободных, сохраняющих свою индивидуальность частицах. Вириальное уравнение неприменимо для конденсированных фаз, в области сверхвысоких давлений, приводящих к деформации электронных оболочек молекул и атомов, в области очень высоких температур, при которых происходит ионизация газа, и в случае протекания в газе химических реакций. Для расчета парожидкостного равновесия в области средних и низких давлений существенно последнее ограничение: вириальное уравнение не годится для описания сильно ассоциированного пара.

Соотношения (VII.57) — (VII.59) являются строгими для бесконечного вириального ряда, на практике же приходится использовать его усеченную форму, применимость которой зависит от того, насколько значимы в рассматриваемой области состояний

опущенные слагаемые. Вопрос о числе слагаемых вириального ряда, необходимых для описания газа с заданной точностью при различных внешних условиях, исследован в работах [172].

При расчете парожидкостного равновесия свойства пара обычно аппроксимируются вириальным уравнением только со вторым вириальным коэффициентом, так как экспериментальные данные о третьем, и тем более высших, вириальных коэффициентах, труднодоступны, а имеющиеся корреляции [173] для третьего вириального коэффициента описывают лишь неполярные вещества.

Выбрав в качестве независимой переменной давление, а не объем, используем в дальнейшем вириальный ряд по степеням давления. Ограничившись двумя первыми его слагаемыми и приняв во внимание (VII.57), вириальное уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом можем записать так:

$$z = 1 + Bp/RT \quad \text{или} \quad v = v_{ид} + B. \quad (\text{VII.60})$$

Это уравнение обеспечивает вполне удовлетворительную точность расчета коэффициентов фугитивности при плотностях пара менее половины критического значения. Праусницем [174] предложен способ ориентировочной оценки области давлений, в которой применимо уравнение (VII.60), на основе критических свойств чистых компонентов:

$$p \leq \frac{T}{2} \frac{\sum_{i=1}^n y_i p_{cr i}}{\sum_{i=1}^n y_i T_{cr i}}. \quad (\text{VII.61})$$

Уравнения (VII.58) и (VII.60) вместе с общим определением парциальных молярных величин, приводят к следующему выражению для парциального молярного объема:

$$\bar{v}_i = v_{ид} + 2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B. \quad (\text{VII.62})$$

Из (VII.11) и (VII.60) следует рабочее соотношение для расчета коэффициентов фугитивности чистых веществ

$$\ln \varphi_i^0 = B_{ii} p_i^0 / RT, \quad (\text{VII.63})$$

а из (VII.10) и (VII.62) — соотношения для коэффициентов фугитивности компонентов паровой смеси

$$\ln \varphi_i = \frac{p}{RT} \left( 2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B \right). \quad (\text{VII.64})$$

В случае бинарной системы  $i-j$  соотношения для  $B$ ,  $\bar{v}_i$ ,  $\varphi_i$  можно представить в такой форме:

$$B = B_{i i} y_i^2 + 2B_{i j} y_i y_j + B_{j j} y_j^2; \quad (\text{VII.65})$$

$$\bar{v}_i = v_{\text{ид}} + B_{i i} + \delta_{i j} y_j^2; \quad (\text{VII.66})$$

$$\ln \varphi_i = (p/RT) (B_{i i} + \delta_{i j} y_j^2), \quad (\text{VII.67})$$

где

$$\delta_{i j} = 2B_{i j} - B_{i i} - B_{j j}, \quad \delta_{j i} = \delta_{i j}. \quad (\text{VII.68})$$

С учетом (VII.63) и (VII.67) выражение для коэффициентов  $\Phi_i$  (VII.24), суммарно учитывающих вклад неидеальности пара и поправки Пойнтинга в рассчитываемые величины, в случае бинарной системы переходит в следующее:

$$\Phi_i = \exp \{ [(B_{i i} - v_i^{(l)}) (p - p_i^0) + p \delta_{i j} y_j^2] / RT \}, \quad (\text{VII.69})$$

которое в отличие от (VII.24) не разделяет вклады  $\varphi_i^0$ ,  $\varphi_i$  и поправки Пойнтинга, но часто используется, как несколько более экономное при расчетах.

При расчете по вышеприведенным формулам необходимо знать вторые вириальные коэффициенты. Имеющиеся сводки экспериментальных значений этих величин [16, 17, 175, с. 212] и их публикации в отдельных работах, к сожалению, не могут удовлетворить всех потребностей, возникающих при описании разнообразных технологических смесей. Особенно ограничены данные о смешанных вириальных коэффициентах  $B_{i j}$ , которые являются величинами того же порядка, что и вириальные коэффициенты чистых веществ, и в той же мере влияют на результат расчета.

Для смесей некоторых неполярных веществ коэффициент  $B_{i j}$  близок к среднеарифметическому вириальных коэффициентов чистых  $i$  и  $j$ :  $B_{i j} \approx (B_{i i} + B_{j j})/2$ . В этом случае  $\delta_{i j} \approx 0$ , и расчетные соотношения для  $n$ -компонентной смеси упрощаются:

$B = \sum_{k=1}^n y_k B_{kk}$ ,  $\bar{v}_i = v_i$ ,  $\varphi_i = \exp (B_{i i} p / RT)$ ,  $\Phi_i = \exp \{ [B_{i i} - v_i^{(l)}] (p - p_i^0) / RT \}$ . Заметим, что  $\bar{v}_i$  при этом описывается в соответствии с приближенным законом Амага, а  $\varphi_i$  — в соответствии с приближенным правилом Льюиса. Следует предостеречь от произвольного применения этих соотношений — вне области справедливости допущения о среднеарифметическом  $B_{i j}$ . Рассчитанные значения равновесных свойств системы могут при этом оказаться даже дальше от истинных значений, чем рассчитанные в предположении идеальности пара [105].

При описании парожидкостного равновесия в системах разнообразной природы значения коэффициентов  $B_{i i}$ ,  $B_{i j}$  чаще всего оценивают с помощью полуэмпирических корреляционных соотношений [176—181] — ряд из них приведен в монографии [9]. В этих корреляциях полезные результаты дало применение расширенного принципа соответственных состояний, который, в со-

четании с эмпирически подобранными комбинационными правилами для смесей, позволяет оценивать не только  $B_{ii}$ , но и  $B_{ij}$  на основе преимущественно свойств чистых компонентов. Заметным этапом в развитии методов расчета вторых вириальных коэффициентов явилась простая и весьма точная *корреляция Питцера—Керла* [176] для неполярных веществ. Для предсказания вторых вириальных коэффициентов разнообразных по природе и степени полярности веществ и смесей широко используют *корреляции Цонопулоса* [179] и *Хайдена—О'Коннелла* [180].

Последние две корреляции сравнивались в работе [167, стр. 347]. Результаты сравнения показывают, что относительные погрешности предсказания второго вириального коэффициента при использовании обеих корреляций в большинстве случаев сопоставимы и обычно составляют от долей до нескольких процентов. Однако для отдельных веществ корреляция Цонопулоса дает грубую ошибку в расчетном  $B_{ii}$  — от 13 до 30 % (например, для воды, метанола, метилпропилкетона, пиридина, нитрометана). Корреляция Хайдена—О'Коннелла обеспечивает гораздо более стабильные результаты, с максимальными ошибками ниже 10 %-го уровня (максимальные погрешности в 8—9 % получены для воды, ацетальдегида и метиламина). Расчетные формулы метода Хайдена—О'Коннелла приведены ниже (стр. 184).

Применение описанного метода учета неидеальности пара дает несомненное улучшение качества корреляции и предсказания парожидкостного равновесия в случае повышенных давлений. При атмосферном или пониженном давлении ответ на вопрос о необходимости такого учета не является однозначным. Уже при атмосферном давлении при отсутствии в паре сильной ассоциации коэффициенты  $\Phi_i$  достаточно близки к единице, в таком случае парожидкостное равновесие часто описывают, используя модель идеального пара (говоря об идеальном паре, здесь и ниже предполагаем также, что поправка Пойнтинга пренебрежимо мала). Пользу учета парофазной неидеальности при атмосферном давлении иногда ставят под сомнение [182]. Окончательный ответ на вопрос, обязательно ли принимать во внимание неидеальность пара при низких давлениях, зависит от целей расчета, качества исходных данных и особенностей конкретной системы.

В различных системах при одном и том же давлении коэффициенты  $\Phi_i$  могут отличаться от единицы в разной степени. Например, в бинарных системах, в соответствии с (VII.69), отличие  $\Phi_i$  от единицы зависит от подэкспоненциальных слагаемых [ $B_{ii} - v_i^{(1)}$ ] ( $p - p_i^0$ ) и  $p\delta_{ij}y_j^2$ , каждый из которых, независимо от другого, может быть и положительным, и отрицательным. В результате абсолютные значения слагаемых могут как складываться, так и частично взаимно компенсировать друг друга [105]. Ясно, что во втором случае допущение  $\Phi_i = 1$  внесет меньшую погрешность в расчет, чем в первом, хотя приближение второго случая



к тому, что дает модель идеального пара, и будет чисто формальным.

Учет неидеальности пара при атмосферном давлении вряд ли принесет ощутимую пользу, если высокая точность описания просто не требуется (например, при моделировании ректификации в легко разделяемой системе), или, если не точны исходные данные о чистых веществах и смесях. Влияние учета неидеальности пара на его вычисленный состав, когда расчет не осложнен экспериментальными ошибками, исследовано в работе [183] на примере почти полутора сотен наборов «псевдоэкспериментальных» данных о равновесии жидкость—пар—термодинамически согласованных данных, аппроксимирующих реальные экспериментальные зависимости в системах различного типа. Показано, что погрешность вычисления состава паровой фазы, вызванная допущением  $\Phi_i = 1$  при атмосферном давлении, составляет, в среднем, от 0,3 до 1 % (мол.) и не зависит от степени неидеальности жидкой фазы. Следует добавить, что указанная погрешность на самом деле может оказаться меньше, если при расчете параметров модели жидкой фазы пар также считался идеальным: погрешности решения обратной и прямой задач фазового равновесия в какой-то мере могут компенсироваться.

Такой компенсации не происходит, когда задача состоит в нахождении по данным о равновесии жидкость—пар значений термодинамических функций. При решении этой задачи поправка на неидеальность пара должна вноситься по возможности во всех случаях. Вопрос о влиянии модели пара на точность расчета термодинамических функций систем подробно рассматривался Белоусовым и Морачевским [105]. Авторы, в частности, показали, что при атмосферном давлении погрешность, вносимая допущением  $\Phi_i = 1$  в рассчитанные избыточные энергии Гиббса, в среднем составляет 2—5 %, а в отдельных системах (например, ацетон—хлороформ) может достигать до 10 %. Особенно важен корректный учет неидеальности пара при расчете термодинамических функций, являющихся производными от избыточной энергии Гиббса. Так, использование модели идеального пара или неточных значений вторых вириальных коэффициентов приводит к большим — до 30 % — погрешностям расчета избыточной энтальпии растворов.

### **Корреляция Хайдена—О'Коннелла для вторых вириальных коэффициентов**

Среди методов расчета второго вириального коэффициента, пригодных для применения в технологической практике, метод Хайдена—О'Коннелла [180] является, по-видимому, наиболее удовлетворительным как по точности, так и по универсальности, применимости ко многим веществам и смесям. По точности для неполярных и слабополярных веществ этот метод сопоставим

с другими [176—179], но превосходит их в случае применения к веществам с отчетливо выраженными полярными свойствами.

Исходными данными для расчета вириального коэффициента  $B_{ii}$  в корреляции Хайдена—О'Коннелла, кроме температуры системы, являющейся критической температура и давление  $i$ -го вещества —  $T_{cr_i}$  (K) и  $p_{cr_i}$  (бар), его дипольный момент —  $\mu_i$  (D), средний радиус вращения молекулы —  $R'$  (Å), параметр ассоциации  $\eta_{ii}$ . Для расчета коэффициента  $B_{ij}$ , кроме уже перечисленных свойств чистых веществ  $i$  и  $j$ , необходим параметр сольватации  $\eta_{ij}$ . Все исходные данные, за исключением параметров ассоциации и сольватации, являются относительно доступными физико-химическими характеристиками чистых веществ или могут быть рассчитаны по таким характеристикам.

Параметры ассоциации и сольватации, отражающие стремление молекул газообразных веществ к образованию однородных и, соответственно, смешанных ассоциатов, носят эмпирический характер, и в общем случае должны быть оценены по имеющимся экспериментальным данным о вторых вириальных коэффициентах. Существенно, однако, то, что в корреляции эти параметры обычно близки для всего класса веществ или смесей, объединенных наличием тех или иных полярных групп. Последнее говорит о предсказательных возможностях корреляции: параметры ассоциации (сольватации), найденные по свойствам отдельных представителей данного класса веществ (смесей), могут быть использованы для приближенного расчета свойств других представителей того же класса.

При выводе корреляции использованы трехпараметрическая теория соответственных состояний и ряд результатов молекулярно-статистической теории газов, в частности, идеи работ [184], а также накопленный экспериментальный материал о вторых вириальных коэффициентах.

Исходя из того, что различные виды межмолекулярных сил по-разному вносят свой вклад в свойства газа, авторы корреляции представили второй вириальный коэффициент как сумму следующих составляющих:

$$B = B^F + B^D, \quad (\text{VII.70})$$

где  $B^F$  — вклад в вириальный коэффициент, вносимый вандерваальсовыми взаимодействиями между свободными частицами газа;  $B^D$  — вклад, обусловленный образованием связанных молекулярных пар (димеров).

Величина  $B^F$ , в свою очередь, разбивается на неполярную и полярную составляющие:

$$B^F = B_{(nonpol)}^F + B_{(pol)}^F, \quad (\text{VII.71})$$

а величину  $B^D$  рассматривают как сумму вкладов, приписываемых метастабильно связанным, связанным и химически связанным молекулярным парам:

$$B^D = B_{(metast)} + B_{(bound)} + B_{(chem)}. \quad (\text{VII.72})$$

Первых два слагаемых отражают эффект слабой ассоциации (сольватации) веществ, последнее слагаемое необходимо только для учета сильной ассоциации в газовой фазе карбоновых кислот. Константа димеризации карбоновой кислоты (определение константы смотри в следующем разделе) связана с величиной  $B^D$  соотношением:

$$K_{ii}^{(p)} = -B_{ii}^D/RT, \quad (\text{VII.73})$$

которое может служить для оценки  $K_{ii}^{(p)}$  карбоновой кислоты, когда экспериментальные значения ее неизвестны.

Опуская подробности вывода корреляционных соотношений, приведем ниже их полный перечень — в последовательности, соответствующей последовательности расчета. Ряд числовых коэффициентов, фигурирующих в формулах оригинальной работы [180], изменен в соответствии с более поздним изложением корреляции [144]. Из переменных, являющихся промежуточными при расчете, укажем только:  $\mathcal{E}_{ij}/k$  (К) — характеристическую энергию взаимодействия молекул  $i$  и  $j$ ,  $\sigma_{ij}$  (Å) — параметр молекулярного размера,  $\omega_{ij}$  — неполярный ацентрический фактор.

Вычисления, которые необходимо проделать, достаточно громоздки и требуют применения ЭВМ. В случае  $n$ -компонентной системы задача состоит в расчете  $n$  величин  $B_{ii}$  и  $n(n-1)/2$  величин  $B_{ij}$ . Нахождение всей матрицы значений  $B_{ij}$  излишне, ввиду равенства  $B_{ji} = B_{ij}$ . Соответственно, расчет всех промежуточных вспомогательных величин достаточно провести, например, для всех  $i$  от 1 до  $n$ , и при каждом данном  $i$  — для всех значений  $j$  от 1 до  $n$ . Вычисления удобно разбить на следующие этапы.

I. Расчет переменных  $\omega_{ii}$ ,  $\sigma_{ii}$ ,  $\mathcal{E}_{ii}/k$ , характеризующих чистые вещества:

$$\omega_{ii} = 0,006026R' + 0,02096R'^2 - 0,001366R'^3;$$

$$C_1 = \frac{16 + 400\omega_{ii}}{10 + 400\omega_{ii}}; \quad C_2 = \frac{3}{10 + 400\omega_{ii}};$$

$$\sigma_{ii}^* = (2,44 - \omega_{ii}) (1,0133T_{cr_i}/p_{cr_i})^{1/3};$$

$$\mathcal{E}_{ii}^*/k = T_{cr_i} \left[ 0,748 + 0,91\omega_{ii} - \frac{0,4\eta_{ii}}{2 + 20\omega_{ii}} \right];$$

$$\xi = \frac{1,7941 \cdot 10^7 \mu_i^4}{\left[ (2,882 - \frac{1,882\omega_{ii}}{0,03 + \omega_{ii}}) T_{cr_i} \sigma_{ii}^{*6} \right] (\mathcal{E}_{ii}^*/k)} \quad \text{при } \mu_i \geq 1,45;$$

$$\xi = 0 \quad \text{при } \mu_i < 1,45;$$

$$\sigma_{ii} = \sigma_{ii}^* (1 + \xi C_2)^{1/3};$$

$$\mathcal{E}_{ii}/k = (\mathcal{E}_{ii}^*/k) \left\{ 1 - \xi C_1 \left[ 1 - \frac{\xi(1 + C_1)}{2} \right] \right\}.$$

II. Расчет переменных  $\omega_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$ ,  $\mathcal{E}_{ij}/k$  для сочетаний веществ ( $i \neq j$ ):

$$\omega_{ij} = 1/2(\omega_{ii} + \omega_{jj});$$

$$C_1^* = \frac{16 + 400\omega_{ij}}{10 + 400\omega_{ij}}; \quad C_2^* = \frac{3}{10 + 400\omega_{ij}};$$

$$\sigma_{ij}^* = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2};$$

$$\mathcal{E}_{ij}^*/k = 0,7 [(\mathcal{E}_{ii}/k)(\mathcal{E}_{jj}/k)]^{1/2} + \frac{0,6}{[1/(\mathcal{E}_{ii}/k) + 1/(\mathcal{E}_{jj}/k)]}.$$

Значение  $\xi^*$  для смеси сильно полярного ( $\mu \geq 2$ ) и неполярного ( $\mu = 0$ ) веществ рассчитывают так: при  $\mu_i \geq 2$ ,  $\mu_j = 0$  полагаем  $k = i$ ,  $l = j$ , а при  $\mu_i = 0$ ,  $\mu_j \geq 2$  полагаем  $k = j$ ,  $l = i$ .

В обоих случаях

$$\xi^* = \frac{\mu_k^2 (\mathcal{E}_{ll}/k)^{2/3} \sigma_{ll}^4}{(\mathcal{E}_{ij}^*/k) \sigma_{ij}^{*6}}.$$

Для всех остальных сочетаний значений  $\mu_i$  и  $\mu_j$ :  $\xi^* = 0$ ;

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^* (1 - \xi^* C_2^*)^{1/3}; \quad \mathcal{E}_{ij}/k = (\mathcal{E}_{ij}^*/k) (1 + \xi^* C_1^*).$$

III. Дальнейшие расчетные соотношения для чистых веществ ( $i = j$ ) и их сочетаний ( $i \neq j$ ) совпадают:

$$\mu_{ij}^* = \frac{7243,8\mu_i\mu_j}{(\mathcal{E}_{ij}/k) \sigma_{ij}^3};$$

$$\bar{\mu}_{ij}^* = \mu_{ij}^* \text{ при } \mu_{ij}^* < 0,04; \quad \bar{\mu}_{ij}^* = 0 \text{ при } 0,04 \leq \mu_{ij}^* < 0,25;$$

$$\bar{\mu}_{ij}^* = \mu_{ij}^* - 0,25 \text{ при } \mu_{ij}^* \geq 0,25;$$

$$A_{ij} = -0,3 - 0,05\mu_{ij}^*;$$

$$\Delta h_{ij} = 1,99 + 0,2\mu_{ij}^{*2}; \quad b_{ij}^0 = 1,26184\sigma_{ij}^3;$$

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left( \frac{650}{(\mathcal{E}_{ij}/k) + 300} - 4,27 \right) \right\} \text{ при } \eta_{ij} < 4,5;$$

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left( \frac{42800}{(\mathcal{E}_{ij}/k) + 22400} - 4,27 \right) \right\} \text{ при } \eta_{ij} \geq 4,5.$$

Все найденные к настоящему моменту величины зависят от природы смеси, но не зависят от параметров ее состояния. Следовательно, при расчетах в пределах одной системы их достаточно вычислить один раз.

IV. Расчет величин, зависящих от температуры смеси:

$$T_{ij}^* = T/(\mathcal{E}_{ij}/k); \quad 1/\bar{T}_{ij}^* = 1/T_{ij}^* - 1,6\omega_{ij}.$$

Результирующие выражения для вкладов в вириальный коэффициент имеют вид:

$$B_{ij}^F(\text{nonpol}) = b_{ij}^0 \left( 0,94 - \frac{1,47}{\tilde{T}_{ij}^*} - \frac{0,85}{\tilde{T}_{ij}^{*2}} + \frac{1,015}{\tilde{T}_{ij}^{*3}} \right); \quad (\text{VII.74})$$

$$B_{ij}^F(\text{pol}) = -b_{ij}^0 \tilde{\mu}_{ij}^* \left( 0,75 - \frac{3,0}{\tilde{T}_{ij}^*} + \frac{2,1}{\tilde{T}_{ij}^{*2}} + \frac{2,1}{\tilde{T}_{ij}^{*3}} \right); \quad (\text{VII.75})$$

$$B_{ij}(\text{metast}) + B_{ij}(\text{bound}) = b_{ij}^0 A_{ij} \exp(\Delta h_{ij}/T_{ij}^*); \quad (\text{VII.76})$$

$$B_{ij}(\text{chem}) = b_{ij}^0 E_{ij} [1 - \exp(1500\eta_{ij}/T)]. \quad (\text{VII.77})$$

Подстановка (VII.74) — (VII.77) в (VII.70) — (VII.72) дает вклады  $B_{ij}^F$ ,  $B_{ij}^D$  и искомые вторые вириальные коэффициенты  $B_{ij}$ .

Данные для расчета вторых вириальных коэффициентов по методу Хайдена—О'Коннелла для 92 распространенных веществ приведены в *Приложениях I и II*; там же помещены значения критических объемов веществ, необходимые для оценки их жидкофазных молярных объемов методом Йена и Вудса (см. разд. VII.1). Для веществ, не представленных в *Приложении I*, необходимую информацию часто можно найти в различной справочной литературе.

Так, сведения об экспериментальных значениях критических параметров и дипольных моментах веществ, а также методах их расчета по групповым вкладам содержатся, например, в [148, 185—187].

Средний радиус вращения [188], определяемый главными моментами инерции  $I$  и массой  $M$  молекулы, может быть строго рассчитан из картезианских координат и масс атомов. Исходные для вычисления межъядерные расстояния и углы между связями для различных веществ приведены в [185, 189]. Для линейных молекул  $R' = \sqrt{(I_A I_B)^{1/2}/M}$ , для нелинейных  $R' = \sqrt{2\pi (I_A I_B I_C)^{1/3}/M}$ . Удовлетворительный альтернативный метод определения  $R'$  дает его корреляция с парахором  $P'$  [190]:

$$R'(\text{Å}) = -0,2764 + 0,2697 \sqrt{P'(\text{г}^{1/4} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{моль}) - 48,95}. \quad (\text{VII.78})$$

Максимальная ошибка в оценке  $R'$  по формуле (VII.78) составляет  $\pm 0,3 \text{ Å}$ , что соответствует максимальной ошибке, вносимой в значение второго вириального коэффициента,  $\pm 100 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Значения парахора и методы его расчета по вкладам групп можно найти в [185, 187]. Наиболее трудно оценить эмпирические параметры ассоциации  $\eta_{ii}$  и сольватации  $\eta_{ij}$ . Для неполярных газов, углеводов, их галогенпроизводных, простых эфиров и сульфидов  $\eta_{ii} = 0$ . Сольватационный параметр во многих случаях также нулевой, например, для смесей неполярных газов, углеводов различного класса, а также смесей алканов или циклоалканов с любыми полярными соединениями. Для многих смесей непредельных и ароматических углеводов

дов с полярными соединениями  $\eta_{ij}$  также нулевой — например, для смесей с водой, спиртами — или значение его невелико в пределах 0,1—0,5.

В системах с выраженными специфическими взаимодействиями компонентов параметры ассоциации и сольватации обычно принимают значения от нескольких десятых до 1—2 единиц. При отсутствии сведений о  $\eta_{ii}$ ,  $\eta_{ij}$  для рассматриваемой системы эти параметры приходится оценивать априорно, по аналогии с другими близкими по природе веществами и системами. Оценка упрощается, когда компоненты  $i$  и  $j$  принадлежат к одному классу соединений. В этом случае параметры  $\eta_{ii}$ ,  $\eta_{jj}$ ,  $\eta_{ij}$  обычно или совпадают, или близки.

### Учет неидеальности сильно ассоциированного пара

Из распространенных органических растворителей сильно ассоциируют в паровой фазе карбоновые кислоты и их замещенные, причем значительная ассоциация молекул кислот происходит в широком интервале температур и давлений, включая область весьма низких давлений. Метод учета неидеальности сильно ассоциированного пара принципиально отличается от описанного выше метода, использующего вириальное уравнение состояния\*.

Сильная ассоциация молекул приводит к тому, что истинное число молей веществ в смеси существенно меньше, чем определяемое обычным анализом. Аналитический состав отражает суммарное число свободных и связанных мономерных частиц во всех присутствующих в паре молекулярных образованиях. Расчеты на его основе без учета эффекта ассоциации приводят к грубым ошибкам в значениях термодинамических функций системы.

Теоретически обоснованную и физически ясную интерпретацию свойств ассоциированной смеси можно дать, исходя из ее истинного состава. Последний играет в свойствах равновесной ассоциированной смеси такую же роль, что и обычный состав — в свойствах неассоциированной смеси. Истинный состав можно однозначно вывести из аналитического, если известны протекающие в системе химические реакции и константы их равновесия. При изменении внешних условий ассоциативные равновесия смещаются, в соответствии со значениями констант равновесия. Это приводит к изменению истинного состава смеси и, как следствие, своеобразному характеру изменения ее макроскопических свойств. Специфика данного случая отражена в теории *ассоциативных равновесий*.

\* Радиус сходимости вириального ряда ограничен очень малыми парциальными давлениями сильно ассоциирующих компонентов [191]. Например, для муравьиной и уксусной кислот — долями мм рт. ст. Не удивительно, что попытки расчета равновесий в системах с органическими кислотами, с учетом неидеальности пара с помощью вириального уравнения состояния, не были успешными [192].

Приложению теории ассоциативных равновесий к практическим расчетам свойств равновесных фаз уделено достаточно много внимания (укажем, например, работы [86, 113; 175, с. 166; 193, 194]). Наиболее полные результаты получены для случая идеальной ассоциированной смеси, модель которой хорошо описывает свойства ассоциированных систем при атмосферном и пониженном давлении. Покажем, как применить эту модель к расчету равновесий между жидкостью и ассоциированным паром.

Рассмотрим  $n$ -компонентную идеальную ассоциированную паровую смесь, в которой произвольное число компонентов участвует в реакциях ассоциации. В соответствии с моделью, считаем, что вандерваальсовы взаимодействия между частицами смеси отсутствуют и неидеальность последней связана только с протеканием обратимых реакций. Условно примем все компоненты способными вступать в реакции, что позволит при записи соотношений не различать ассоциирующие и неассоциирующие компоненты. При расчетах различие между первыми и вторыми проявится только через соответствующие значения констант ассоциации\*.

Поскольку при умеренных давлениях ассоциация сводится преимущественно к образованию димерных молекулярных форм, ограничимся случаем димеризации. Таким образом, в  $n$ -компонентном паре в общем случае протекает  $n(n+1)/2$  реакций вида:



где  $I$  и  $J$  — мономерные формы компонентов  $i$  и  $j$ ;  $IJ$  — их димерная форма.

В димере вид молекул  $I$  и  $J$  может совпадать (самоассоциация вещества) и быть различным (сольватация).

Парциальные давления  $p_i, p_j, p_{ij}$  участников реакции связаны константой химического равновесия  $K_{ij}^{(p)} = p_{ij}/p_i p_j$ , которая в области применимости модели идеальной ассоциированной смеси зависит только от природы  $I, J$  и температуры. Константы  $K_{ij}^{(p)}$ , отвечающие условным, не существующим в действительности димерам, при расчете полагаются равными нулю. (Это автоматически приводит к нулевым расчетным парциальным давлениям условных димеров).

Если значения констант димеризации известны, то по парциальным давлениям мономеров легко рассчитать парциальные давления димерных форм:

$$p_{IJ} = K_{IJ}^{(p)} p_i p_j, \quad (\text{VII.79})$$

затем найти общее давление пара

$$p = \sum_{i=1}^n p_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n p_{ij} \quad (\text{VII.80})$$

---

\* Такая унифицированная форма описания удобна для использования в машинных программах, рассчитанных на произвольное число и нумерацию ассоциирующих компонентов.

и истинные мол. доли  $Y$  молекулярных форм в паровой смеси:

$$Y_{\alpha} = p_{\alpha}/p; \quad \alpha = I, J, IJ, \dots \quad (\text{VII.81})$$

Истинные мол. доли подчиняются следующему уравнению материального баланса:

$$\sum_{\alpha} Y_{\alpha} = \sum_{I=1}^n Y_I + \sum_{I=1}^n \sum_{J=1}^n Y_{IJ} = 1. \quad (\text{VII.82})$$

Чтобы связать найденные параметры с практически используемыми аналитическими концентрациями, подсчитаем общее число  $m_i$  молей свободных и связанных мономерных частиц каждого  $i$ -го компонента в одном истинном моле смеси:

$$m_i = Y_i + 2Y_{II} + \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^n Y_{IJ} = Y_i + \sum_{J=1}^I Y_{JI} + \sum_{J=1}^n Y_{IJ}. \quad (\text{VII.83})$$

Уравнение связи  $y_i$  с  $Y_{\alpha}$  получается подстановкой соотношения (VII.83) в определение аналитической мол. доли:

$$y_i = m_i / \sum_{k=1}^n m_k. \quad (\text{VII.84})$$

Аналитический состав можно выразить непосредственно через парциальные давления молекулярных форм. Из (VII.81), (VII.83) и (VII.84) следует:

$$y_i = \pi_i / \sum_{k=1}^n \pi_k; \quad \pi_i = p_I + \sum_{J=1}^I p_{JI} + \sum_{J=1}^n p_{IJ}. \quad (\text{VII.85})$$

В то время как аналитический состав смеси однозначно определяется истинным составом, последний зависит не только от аналитического, но также от температуры и давления смеси. Уравнения (VII.79)—(VII.85) позволяют найти истинные мол. доли или парциальные давления молекулярных форм по  $y$ — $T$ — $p$ -данным, но расчет, за исключением некоторых частных случаев, требует использования метода последовательных приближений. Например, расчет  $n$  необходимых величин парциальных давлений мономеров может быть осуществлен решением системы, состоящей из  $n - 1$  независимых уравнений вида (VII.85) и уравнения (VII.80) с учетом (VII.79).

При расчете парожидкостного равновесия необходимо определить фугитивности компонентов пара и стандартные фугитивности компонентов жидкости. Связь фугитивности компонента с параметрами молекулярных форм можно установить, если принять во внимание строго установленный в термодинамике ассоциативных равновесий [5] факт равенства химического потенциала ассоциирующего компонента химическому потенциалу его мономера

$$\mu_i = \mu_I; \quad i, I = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.86})$$



С учетом выражения, связывающего фугитивность с химическим потенциалом, и совпадения стандартных состояний для компонента в целом и мономера (идеально-разреженный газ полностью диссоциирован до мономерной формы) получаем аналогичное важное выражение для фугитивности:

$$f_i^{(v)} = f_i^{(v)}; \quad i, I = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.87})$$

В случае идеального ассоциированного пара и в пренебрежении поправкой Пойнтинга, при симметричной нормировке коэффициентов активности строгие выражения (VII.87) приводятся к виду:

$$f_i^{(v)} = p_I; \quad f_i^0 = p_I^0, \quad (\text{VII.88})$$

где  $p_I^0$  — парциальное давление мономера I в чистом веществе  $i$  при температуре раствора.

Условия фазового равновесия (VII.2) с учетом (VII.9) и (VII.88) в случае идеального ассоциированного пара можно представить в следующей форме:

$$p_I = p_I^0 x_i \gamma_i; \quad I = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.89})$$

Откуда:

$$\gamma_i = p_I / p_I^0 x_i. \quad (\text{VII.90})$$

Значение  $p_I$  в зависимости от типа задачи рассчитывают по свойствам жидкой фазы в соответствии с уравнением (VII.89) или по данным о равновесном паре на основе уравнений (VII.79), (VII.80) и (VII.85). Значение  $p_I^0$  дается решением квадратного уравнения  $p_i^0 = p_I^0 + p_{II}^0 = p_I^0 + K_{II}^{(p)} (p_I^0)^2$ . Выбирая корень уравнения, отвечающий физическому смыслу величины  $p_I^0$ , для чистого ассоциирующего компонента [ $K_{II}^{(p)} > 0$ ] получаем:

$$p_I^0 = \left( \sqrt{1 + 4K_{II}^{(p)} p_i^0} - 1 \right) / 2K_{II}^{(p)}. \quad (\text{VII.91})$$

Для неассоциирующего в чистом состоянии компонента [ $K_{II}^{(p)} = 0$ ]:

$$p_I^0 = p_i^0. \quad (\text{VII.92})$$

При расчете давления и состава пара по составу и температуре жидкости в первую очередь вычисляют коэффициенты активности (по модели жидкой фазы) и давления паров чистых компонентов при заданной температуре. Далее расчет ведут последовательным применением формул (VII.91) или (VII.92), (VII.89), (VII.79), (VII.80), (VII.85).

Температуру кипения жидкости и состав пара по составу жидкости и общему давлению можно рассчитать итерационным методом, описанным в разд. VII.2, выполняя на каждом итерационном шаге по температуре приведенную выше последовательность операций.

Расчет коэффициентов активности по уравнению (VII.90) — по полным данным о равновесии жидкость—пар, в общем случае

требует решения системы уравнений (VII.80), (VII.85) относительно  $p_1$  методом последовательных приближений.

Приведенный выше способ описания равновесия между жидкостью и идеальным ассоциированным паром не связан с применением коэффициентов фугитивности. В некоторых случаях, однако, введение этих величин целесообразно. Например, при желании проводить расчет в рамках стандартных алгоритмов, используя формулы (VII.20)—(VII.24). Из определения (VII.8) и соотношений (VII.15) и (VII.88) следует:

$$\varphi_i = p_i/p y_i; \quad \varphi_i^0 = p_i^0/p_i^0. \quad (\text{VII.93})$$

Нетрудно заметить, что для всех неассоциирующих компонентов  $\varphi_i^0 = 1$ . Поделив числитель и знаменатель в (VII.93) на общее давление (для чистого вещества  $p = p_i^0$ ), можем также записать:

$$\varphi_i = Y_i/y_i; \quad \varphi_i^0 = Y_i^0,$$

где  $Y_i^0$  — истинная мол. доля мономера в чистом компоненте  $i$ .

При решении однопипных задач и особенно при расчетах «вручную» изложенный обобщенный способ описания можно конкретизировать применительно к типу системы. Это позволяет устранить лишние операции с нулевыми константами  $K_{ij}^{(p)}$  неассоциирующих компонентов.

Проведем такую конкретизацию модели для  $n$ -компонентной системы с одним ассоциирующим компонентом, который обозначим как компонент  $a$ . Единственный вид ассоциативного равновесия в системе — реакция самоассоциации  $A + A \rightleftharpoons AA$  и единственная ненулевая константа димеризации —  $K_{AA}^{(p)}$ . Присвоив всем остальным (условным) константам  $K_{ij}^{(p)}$  нулевые значения и подставив имеющийся набор констант в уравнения модели, после необходимых преобразований получаем следующие расчетные формулы:

$$p_{AA} = K_{AA} p_a^2; \quad p = \sum_{i=1}^n p_i + p_{AA},$$

Введем вспомогательную величину  $s = p + p_{AA}$ ; тогда:

$$y_a = (p_a + 2p_{AA})/s; \quad y_{i \neq a} = p_i/s.$$

Когда расчет идет в направлении от параметров жидкости к параметрам пара, необходимые значения  $p_1$  находят по уравнению (VII.89) с учетом (VII.91) и (VII.92). Если заданы параметры паровой фазы, для расчета величин  $p_1$  использовать метод последовательных приближений не требуется, так как квадратное уравнение, связывающее величины  $y_a$  и  $p_A$ , в данном случае легко решить:

$$p_A = \frac{\sqrt{1 + 4K_{AA}^{(p)} p y_a (2 - y_a)} - 1}{2K_{AA}^{(p)} (2 - y_a)}; \quad p_{i \neq a} = y_i s.$$

Коэффициенты фугитивности определены уравнениями (VII.93). Коэффициенты  $\varphi_{i \neq a}$  неассоциирующих компонентов равны между собой, выражение для них приводится к виду:  $\varphi_{i \neq a} = s/p$ .

При описании равновесий между жидкостью и ассоциированным паром необходимы значения констант ассоциации. Данные о константах димеризации карбоновых кислот собраны в [195, 196]. Их зависимость от температуры чаще всего представляют уравнением вида

$$-\lg K_i^{(p)} = A - B/T, \quad (\text{VII.94})$$

где  $A, B$  — параметры, характеризующие вещество  $i$

Значения  $K_i^{(p)}$  для карбоновых кислот дает также корреляция Хайдена—О'Коннелла [см. (VII.73)].

Константы ассоциации для смешанных димеров, как правило, неизвестны. Часто их оценивают по константам чистых веществ на основе приближенной формулы [197, 198]:

$$K_{ij}^{(p)} = 2 \sqrt[3]{K_i^{(p)} K_j^{(p)}}, \quad (\text{VII.95})$$

которая для карбоновых кислот дает удовлетворительные результаты. Более точное выражение для  $K_{ij}^{(p)}$  карбоновых кислот имеет вид [199]:

$$K_{ij}^{(p)} = 2,6 \sqrt{K_i^{(p)} K_j^{(p)}}. \quad (\text{VII.96})$$

Для некоторых типов соединений соотношение (VII.95) может приводить к далеким от действительности результатам. Например, для смесей галогензамещенных органических кислот экспериментально определенные значения  $K_{ij}^{(p)}$  в несколько раз превышают значения, предсказываемые формулой (VII.95) [200]. Следовательно, если в системах рассматриваемого типа значения  $K_{ij}^{(p)}$  неизвестны, они должны быть оценены по имеющимся данным для соответствующих бинарных систем.

В завершение остановимся на методе описания *реального ассоциированного пара*, т. е. пара, в свойства которого значимый вклад вносят, наряду с ассоциацией, вандерваальсовы взаимодействия между имеющимися молекулярными образованиями. Эффектом взаимодействий этого вида нельзя пренебречь, когда ассоциированный пар находится при повышенных давлениях.

Модель реального ассоциированного пара, так же как ее только что рассмотренный частный случай, опирается на представление об истинном молекулярном составе смеси, однако, вместо парциальных давлений молекулярных форм, использует их фугитивности. Так, выражение для константы димеризации имеет вид:

$$K_{ij}^{(f)} = f_{ij}^{(v)} / f_i^{(v)} f_j^{(v)}. \quad (\text{VII.97})$$

Константа  $K_{ij}^{(f)}$  зависит от природы веществ  $i, j$  и температуры; при низком давлении она совпадает с  $K_{ij}^{(p)}$ .

Связь фугитивности молекулярной формы  $\alpha$  с общим давлением и истинным составом пара формально выражают с помощью коэффициента фугитивности  $\varnothing_\alpha(T, p, Y)$  молекулярной формы:

$$f_\alpha^{(v)} = pY_\alpha \varnothing_\alpha. \quad (\text{VII.98})$$

Отклонения  $\varnothing_\alpha$  от единицы обусловлены вандерваальсовыми взаимодействиями частиц ассоциированной смеси.

Коэффициенты фугитивности компонентов связаны с коэффициентами фугитивности молекулярных форм и составом пара в соответствии с уравнениями (VII.8), (VII.87), (VII.98) следующим образом:

$$\varphi_i = (Y_I/y_i) \varnothing_I \quad (\text{VII.99}); \quad \varphi_i^0 = Y_I^0 \varnothing_I^0, \quad (\text{VII.100})$$

где  $\varnothing_I^0$  — коэффициент фугитивности молекулярной формы I в парах [чистого компонента i при температуре системы и давлении  $p_i^0(T)$ .

Пусть  $K_{IJ}^{(f)}$  и  $\varnothing_\alpha(T, p, Y)$  известны; рассмотрим, как оцениваются  $Y_I$  и  $\varnothing_I$  (а отсюда и  $\varphi_i$ ) при расчете фазовых равновесий или коэффициентов активности по данным о равновесии. В качестве вспомогательной переменной используем концентрационную константу димеризации

$$K_{IJ}^Y = Y_{IJ}/Y_I Y_J, \quad (\text{VII.101})$$

которая, согласно (VII.97) и (VII.98), связана с  $K_{IJ}^{(f)}$  соотношением

$$K_{IJ}^{(Y)} = pK_{IJ}^{(f)} \cdot \frac{\varnothing_I \varnothing_J}{\varnothing_{IJ}}. \quad (\text{VII.102})$$

Для чистого неассоциирующего компонента  $Y_I^0 = 1$  и, следовательно,  $\varphi_i^0 = \varnothing_I^0$ . Для чистого ассоциирующего компонента решение уравнения материального баланса  $Y_I^0 + K_{II}^{(Y)} (Y_I^0)^2 = 1$  дает:

$$Y_I^0 = \left[ \sqrt{1 + 4K_{II}^{(Y)}} - 1 \right] / 2K_{II}^Y. \quad (\text{VII.103})$$

При заданных  $K_{II}^{(Y)}$  соотношения (VII.100) и (VII.103) дают величины  $\varphi_i^0$ .

Задача нахождения  $y_i$  по  $Y_I$  или  $Y_I$  по  $y_i$  и, далее,  $\varphi_i$ , при фиксированных  $K_{IJ}^{(Y)}$ , по сути, аналогична той, которая решалась для идеальной ассоциированной смеси. Взаимосвязь  $Y_I$  и  $y_i$  определяется строгими соотношениями материального баланса. При заданном истинном составе пара величины  $y_i$  вычисляются непосредственно по уравнениям (VII.83) и (VII.84). При заданном аналитическом составе пара величины  $Y_I$  в общем случае находят решением системы уравнений (VII.82)—(VII.84) методом последовательных приближений (см. [144, с. 135]). В частном случае

смеси с единственным ассоциирующим компонентом  $a$  решение имеет вид:

$$Y_A = \left[ \sqrt{1 + 4K_{AA}^{(Y)} y_a (2 - y_a)} - 1 \right] / 2K_{AA}^{(Y)} (2 - y_a);$$

$$Y_{I \neq A} = y_i [1 + K_{AA}^{(Y)} Y_A^2].$$

Как следует из соотношения (VII.102), величины  $K_{IJ}^{(Y)}$  зависят от коэффициентов фугитивности  $\varnothing_\alpha(T, p, Y)$ , следовательно, изменяются с составом смеси. Это приводит к необходимости итерационного расчета по схеме:

$$\begin{aligned} \text{начальное приближение } Y_I &\rightarrow \varnothing_\alpha(T, p, Y) \rightarrow K_{IJ}^{(Y)}(T, p, \varnothing) \rightarrow^* \\ &\rightarrow Y_I \rightarrow \dots \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Стадия, помеченная звездочкой, описана в предыдущем абзаце; она также может содержать свой итерационный цикл при фиксированных  $K_{IJ}^{(Y)}$ . Начальные приближения  $Y_I$  определяют, используя модель идеальной ассоциированной смеси\*. Итерации заканчиваются, когда рассчитываемые величины перестают изменяться. После этого можно рассчитать величины  $\varphi_i$ .

Определенные трудности при применении обсуждаемой модели связаны с оценкой величин  $\varnothing_\alpha$ . В работах [144, 178] предложены приближенные способы оценки  $\varnothing_\alpha$  для области давлений, не превышающих несколько атмосфер.

Метод, используемый в работе [144], связывает константы  $K_{IJ}^{(f)}$  и коэффициенты  $\varnothing_\alpha$  со вкладом во второй вириальный коэффициент, обусловленным явлением парофазной димеризации и, соответственно, неспецифическими взаимодействиями свободных молекул. В данной работе величины вкладов рассчитывают по корреляционным соотношениям Хайдена — О'Коннелла (смотри стр. 184), где эти вклады обозначены как  $B^D$  и  $B^F$ . Независимо от числа сильно ассоциирующих компонентов, паровая фаза рассматривается как совокупность продуктов всех реакций димеризации, возможных в системе с данным числом компонентов.

Константы  $K_{IJ}^{(f)}$  для однородных димеров рассчитывают по уравнению (VII.73), а гетеродимеров — по уравнению

$$K_{IJ}^{(f)} \Big|_{I \neq J} = -2B_{ij}^D / RT.$$

Коэффициенты  $\varnothing_\alpha$  чистых молекулярных форм (гипотетических состояний) определяются, по аналогии с коэффициентами фугитивности чистых неассоциирующих веществ, соотношением  $\ln \varnothing_\alpha(T, p, Y_\alpha = 1) = B_{\alpha\alpha}^F p / RT$ . При этом для димерных форм ( $\alpha = IJ$ ) полагают  $B_{\alpha\alpha}^F = B_{\alpha\alpha}^F$ .

\* Заметим, что последняя следует из модели реального ассоциированного пара при допущении  $\varnothing_\alpha = 1$  при всех  $\alpha$ .

При произвольных концентрациях молекулярных форм коэффициенты  $\varnothing_\alpha$  определяются в соответствии с правилом Льюиса:

$$\varnothing_\alpha(T, p, Y) = \varnothing_\alpha(T, p, Y_\alpha = 1).$$

Это значительно упрощает расчет, так как коэффициенты  $\varnothing_\alpha$  оказываются независимыми от состава смеси. С учетом принятых допущений расчетные формулы имеют вид:

$$\ln \varnothing_{I,J} = B_{i,j}^F p/RT; \quad \ln \varnothing_{\mathbf{I}} = \ln \varnothing_{I1} = B_{i,1}^E p/RT.$$

Существуют и принципиально иные подходы к описанию реального ассоциированного пара, применимые к системам в широком интервале давлений и температур. Так, в работе [201] использован подход, сочетающий теорию ассоциативных равновесий с уравнением состояния флюидных фаз. При расчете свойств обратимо диссоциирующих газов нашел применение метод [202], основанный на групповых разложениях термодинамических функций (по степеням активности мономерных частиц). К реальному ассоциированному пару приложима дырочная модель, описанная в гл. IX.

#### VII.4. ПОЛИНОМИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ И УРАВНЕНИЕ ВАН-ЛААРА

Многие предложенные ранее уравнения для избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности реализуют обычное математическое средство корреляции экспериментальных данных — представление функциональной зависимости в виде полинома. Наибольшее применение нашли уравнения Маргулеса [141, 203, 204] и Редлиха — Кистера [106]. Оба уравнения в различной форме описывают одну и ту же функциональную связь избыточной энергии Гиббса с составом раствора и, следовательно, эквивалентны по качеству описания экспериментальных данных.

Уравнения Маргулеса и Редлиха — Кистера для  $g^E$  бинарного раствора можно свести к разложению по степеням концентраций следующего общего вида:

$$g^E/RT = x_1 x_2 (\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_1^2 + \dots) = x_1 x_2 \sum_{k=0}^{s-2} \beta_k x_1^k, \quad (\text{VII.104})$$

где  $\beta_k$  — зависящие от температуры эмпирически определяемые коэффициенты (константы, параметры);  $s$  — степень полинома.

Степень полинома, необходимая для адекватного описания экспериментальных данных, определяется, в первую очередь, формой экспериментальной кривой  $g^E = f(x_1)$  и может служить своеобразным показателем сложности взаимодействий в системе. Так, уравнение второй степени (с одной константой  $\beta_0$ ) описывает зависимость  $g^E(x)$  в виде симметричной параболы с экстремумом в середине концентрационного интервала и дает при всех составах

постоянное значение функции  $g^E/RTx_1x_2$ , равное  $\beta_0$ . Эта картина типична для простых жидкостей, образованных близкими по природе и по размерам молекул компонентами.

Уравнение третьей степени (с двумя константами) описывает асимметричную кривую для  $g^E$  и дает линейную концентрационную зависимость  $g^E/RTx_1x_2$  с тангенсом угла наклона  $\beta_1$ . По виду экспериментальной зависимости  $g^E/RTx_1x_2$  от состава растворов легко можно судить о применимости уравнений Маргулеса и Редлиха — Кистера второго и третьего порядков к той или иной системе. Уравнения четвертой и более высоких степеней способны описать весьма сложные концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса.

Уравнение Маргулеса четвертого порядка для  $g^E$  бинарного раствора (в модификации Воля) имеет вид:

$$g^E/RT = x_1x_2 (x_1A_{21} + x_2A_{12} - x_1x_2D_{12}), \quad (\text{VII.105})$$

где  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $D_{12}$  — эмпирические константы уравнения.

Подстановка (VII.105) в (VII.27) дает следующие уравнения для коэффициентов активности:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3x_1^2 D_{12}]; \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 (A_{21} + 2x_2 (A_{12} - A_{21} - D_{12}) + 3x_2^2 D_{12}). \end{aligned} \quad (\text{VII.106})$$

При  $D_{12} = 0$  уравнения (VII.105) и (VII.106) обращаются в двухпараметрические уравнения Маргулеса — Карлсона — Кольборна третьего порядка.

Константы  $A_{12}$  и  $A_{21}$  — это логарифмы предельных коэффициентов активности  $\gamma^\infty$ . Действительно, при  $x_1 = 0$  и  $x_1 = 1$  из (VII.106) следует:

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12}; \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21}. \quad (\text{VII.107})$$

Уравнения Редлиха — Кистера для  $g^E$  и  $\gamma_i$  бинарного раствора имеют вид

$$g^E/RT = x_1x_2 [b_{12} + c_{12}(x_1 - x_2) + d_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots]; \quad (\text{VII.108})$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [b_{12} + c_{12}(3x_1 - x_2) + d_{12}(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) + \dots]; \quad (\text{VII.109})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [b_{12} - c_{12}(3x_2 - x_1) - d_{12}(x_1 - x_2)(5x_2 - x_1) + \dots].$$

Для граничных концентраций из (VII.109) получаем:

$$\ln \gamma_1^\infty = b_{12} - c_{12} + d_{12} + \dots; \quad \ln \gamma_2^\infty = b_{12} + c_{12} + d_{12} + \dots \quad (\text{VII.110})$$

Уравнение (VII.108) используют для аппроксимации и других избыточных свойств бинарных смесей, в частности, энтальпии смешения растворов.

Замена в уравнениях Маргулеса и Редлиха — Кистера для  $g^E$  переменной  $x_2$  на  $1 - x_1$  и группировка слагаемых при одинаковых степенях  $x_1$  приводит к их общей форме (VII.104), при этом обнаруживается однозначная связь констант обсуждаемых уравнений:

$$A_{12} = b_{12} - c_{12} + d_{12}; \quad A_{21} = b_{12} + c_{12} + d_{12}; \quad D_{12} = 4d_{12}. \quad (\text{VII.111})$$

Полиномиальные уравнения, хотя и не несут в себе физического содержания, при описании бинарных систем обладают ценным качеством: при достаточном числе оцениваемых параметров они могут воспроизвести весьма сложные термодинамические согласованные концентрационные зависимости экспериментальных коэффициентов активности. В подобных случаях они могут превосходить по качеству корреляции бинарных данных другие более поздние и современные модели растворов [205].

На практике чаще всего используют уравнения Маргулеса и Редлиха — Кистера третьего или четвертого порядков (двух- или трехпараметрические). Уравнения высших порядков применяют к подробным и прецизионным данным при сложной концентрационной зависимости коэффициентов активности и повышенных требованиях к точности описания системы. Использовать уравнения высших порядков для корреляции малочисленных экспериментальных данных не целесообразно, так как повышение степени полинома может привести к осцилляции расчетных зависимостей (при описании систем с малыми отклонениями от идеальности такая осцилляция наглядно проявляется в появлении необоснованных экстремумов на кривых  $\gamma_i - x_i$ ). Повышение степени полинома резко снижает и надежность концентрационной экстраполяции данных.

*Обобщения уравнений* Маргулеса и Редлиха — Кистера на случай многокомпонентных систем [206] содержат, наряду с бинарными параметрами, параметры, оцениваемые по данным для многокомпонентной системы. Хотя этими дополнительными параметрами часто пренебрегают, неспособность теоретически обоснованно описать свойства многокомпонентного раствора по данным только для бинарных систем — наиболее существенный недостаток полиномиальных уравнений.

Другие недостатки уравнений Маргулеса и Редлиха — Кистера — неопределенность в необходимом числе параметров и отсутствие учета влияния температуры на коэффициенты активности. Последнее ограничивает возможность температурной экстраполяции данных о фазовых равновесиях с помощью этих уравнений.

Итак, полиномиальные модели можно оценить как полезное средство корреляции экспериментальных данных для бинарных систем, в том числе систем со сложным характером межмолекулярных взаимодействий, в ограниченном интервале температур. В этом качестве они и сейчас сохраняют свое значение. Их недостатки при описании многокомпонентных систем вряд ли устранимы и, хотя математический подход к проблеме время от времени продолжает развиваться [207], наибольшее признание получают модели, выведенные из определенных физических предположений.

*Уравнение Ван-Лаара* [63] \* — вероятно, первое уравнение

\* Van Laar J. J. // Z. phys. Chem. 1910. Bd. 72. N. 1. S. 723—751.



рассматриваемого типа, выведенное с помощью физических представлений о свойствах растворов. Ван-Лаар рассмотрел изобарный процесс образования жидкого раствора из компонентов, включающий стадии испарения чистых веществ, их смешения в разреженном идеальном газовом состоянии и последующего сжатия и конденсации смеси до исходного давления. Он допускал нулевые значения избыточных объемов и энтропии процесса (соответственно, избыточная энергия Гиббса равна избыточной внутренней энергии) и подчинение флюидных фаз уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, причем константы этого уравнения для смесей он представил с помощью простых комбинационных правил на основе констант для чистых компонентов. Ван-Лаар просуммировал изменение внутренней энергии на отдельных стадиях процесса образования раствора, результат может быть представлен в виде следующих уравнений для  $g^E$  и  $\gamma_i$  в бинарной системе:

$$g^E/RT = x_1 x_2 A_{12} A_{21} / (x_1 A_{12} + x_2 A_{21}); \quad (\text{VII.112})$$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{x_2}{x_2 + x_1 A_{12}/A_{21}} \right)^2; \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{x_1}{x_1 + x_2 A_{21}/A_{12}} \right)^2; \quad (\text{VII.113})$$

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12}; \quad \ln \gamma_2^\infty = A_{21}. \quad (\text{VII.114})$$

В модели Ван-Лаара величины  $A_{12}$ ,  $A_{21}$  аналитически связаны с константами уравнения Ван-дер-Ваальса, однако выяснилось, что последние не обеспечивают адекватное описание систем, в частности, из-за большой чувствительности модели к произвольно выбранным комбинационным правилам для констант уравнения состояния. Если же рассматривать величины  $A_{12}$ ,  $A_{21}$  как самостоятельные эмпирические параметры, оцениваемые по экспериментальным данным о бинарной системе, соотношения (VII.112) и (VII.113) превращаются в простые корреляционные уравнения, удовлетворительно описывающие многие системы. В таком виде они нашли широкое применение (например, уравнение Ван-Лаара является одним из стандартных уравнений при описании парожидкостного равновесия в обширном собрании экспериментальных данных [208]). Воль [141, 204] распространил это уравнение на многокомпонентные системы.

В уравнениях Ван-Лаара характер связи избыточных термодинамических функций с составом иной, чем в двухпараметрических уравнениях Маргулеса и Редлиха — Кистера: уравнение (VII.112) связывает величину  $g^E/RTx_1x_2$  с составом раствора нелинейно, и линейно связывает с составом обратную величину,  $RTx_1x_2/g^E$ . Последнее и определяет область применимости уравнений Ван-Лаара. В среднем же это уравнение и двухпараметрические уравнения-полиномы — уравнения одного класса точности. Их точность обычно вполне удовлетворительна для систем малой или умеренной неидеальности и недостаточна для систем с большими отклонениями от идеального поведения.

Ряд ранних уравнений, в том числе и Маргулеса, и Ван-Лаара, входят как частные случаи в более общее *уравнение Воля* [141, 204]. Однако само оно, будучи более сложным по форме, особых преимуществ перед ними не обнаружило и получило ограниченное применение. Дополнительные сведения об этих уравнениях можно почерпнуть в [17, 63, 209].

### VII.5. МОДЕЛИ ЛОКАЛЬНОГО СОСТАВА

Прогресс в методах расчета фазовых равновесий, наблюдающийся с середины 60-х гг., в значительной мере связан с появлением нового типа уравнений для  $g^E$  и  $\gamma_i$ , за которыми закрепилось общее название — *уравнения (модели) локального состава*. При их выводе существенную роль, как это следует из названия, играет представление о локальном, микроскопическом составе раствора.

Если обозначить долю молекул сорта  $j$  в составе ближайшего окружения центральной молекулы  $i$  через  $x_{ji}$ , то локальный состав раствора будет представлен посредством  $n^2$  таких величин, подчиняющихся условию:

$$\sum_{j=1}^n x_{ji} = 1; \quad i = 1, \dots, n. \quad (\text{VII.115})$$

В моделях локального состава относительное различие локальных и средних концентраций компонентов связывают с разностью энергий взаимодействия одноименных и разноименных молекулярных пар распределением типа бoльцмановского, например

$$x_{ji}/x_{ii} = (x_j/x_i) \exp(-C_{ji}/RT), \quad (\text{VII.116})$$

где  $C_{ji}$  — параметр модели, характеризующий разность энергий взаимодействия пар  $j-i$  и  $i-i$ .

Введение локальных концентраций в приближенные теоретические уравнения открывает дополнительные возможности для учета энергетики межмолекулярных взаимодействий.

Энергетические параметры моделей  $C_{ij}$  носят полуэмпирический характер и оцениваются по экспериментальным термодинамическим данным.

То обстоятельство, что уравнения локального состава опираются на молекулярные модели растворов, обеспечивает им ряд преимуществ перед более ранними уравнениями для коэффициентов активности. Наиболее отчетливо эти преимущества проявляются в случае предсказания свойств многокомпонентных систем по данным для бинарных, при расчетах для неизотермических условий и при описании сильно неидеальных систем. Первое из Уравнений такого рода было предложено в 1964 г. Вильсоном.

Модель Вильсона [210, 211] сочетает концепцию локального состава с уравнением Флори [212] для атермических растворов:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (\text{VII.117})$$

Вильсон предположил, что уравнение Флори отразит вклад в  $g^E$  не только различия размеров молекул, но и энергии взаимодействий, если вместо об. долей компонентов  $\varphi_i$  подставить в уравнение локальные об. доли

$$\varphi_{i i} = v_i^{(l)} x_{i i} / \sum_{j=1}^n v_j^{(l)} x_{j i}.$$

С учетом (VII.116) такая подстановка приводит к следующему выражению для  $n$ -компонентного раствора (уравнения Вильсона приводим в обычно используемых форме и обозначениях работы [211]):

$$g^E/RT = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left( \sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{i j} \right), \quad (\text{VII.118})$$

где

$$\Lambda_{i j} = [v_j^{(l)}/v_i^{(l)}] \exp(-C_{i j}/RT) \quad (\text{VII.119}); \quad C_{i j} = \lambda_{i j} - \lambda_{i i}. \quad (\text{VII.120})$$

$C_{i j}$  — энергетические параметры уравнения ( $C_{i i} = 0$ );  $\Lambda_{i j}$  — приведенные значения параметров ( $\Lambda_{i i} = 1$ );  $\lambda_{i j}$ ,  $\lambda_{i i}$  — переменные, характеризующие энергии взаимодействия молекулярных пар  $i-j$  и  $i-i$ ;  $\lambda_{j i} = \lambda_{i j}$ .

Дифференцирование выражения (VII.118) по составу в соответствии с уравнениями (VII.27) дает следующую формулу для коэффициентов активности:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{i j} \right) - \sum_{k=1}^n \left[ \frac{x_k \Lambda_{k i}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{k j}} \right]. \quad (\text{VII.121})$$

В случае бинарного раствора уравнения Вильсона приводятся к виду

$$g^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{1 2}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{2 1}); \quad (\text{VII.122})$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{1 2}) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{1 2}}{x_1 + x_2 \Lambda_{1 2}} - \frac{\Lambda_{2 1}}{x_2 + x_1 \Lambda_{2 1}} \right); \quad (\text{VII.123})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{2 1}) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{1 2}}{x_1 + x_2 \Lambda_{1 2}} - \frac{\Lambda_{2 1}}{x_2 + x_1 \Lambda_{2 1}} \right);$$

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \Lambda_{2 1} - \ln \Lambda_{1 2}; \quad \ln \gamma_2^\infty = 1 - \Lambda_{1 2} - \ln \Lambda_{2 1}. \quad (\text{VII.124})$$

Уравнения для бинарной системы содержат два параметра  $C_{1 2}$  и  $C_{2 1}$ , которые оценивают по экспериментальным данным для этой системы. Уравнения для многокомпонентного раствора содержат только параметры составляющих бинарных систем. Таким образом, равновесие в многокомпонентных системах пред-

сказывается по данным о бинарных. В этом состоит главное преимущество уравнений Вильсона (и других уравнений локального состава) перед более ранними уравнениями для коэффициентов активности.

Другое достоинство модели Вильсона состоит в приближенном учете влияния температуры на  $g^E$  и  $\gamma_i$ . При  $C_{ij} = \text{const}$  температурная зависимость передается через величины  $\Lambda_{ij}$  в соответствии с соотношением (VII.119). Это облегчает описание парожидкостного равновесия в неизотермических условиях.

Допущение постоянства  $C_{ij}$  обычно вполне приемлемо при умеренном изменении температуры. В широком — до нескольких десятков градусов — интервале температур или при необходимости поточнее воспроизвести температурную зависимость  $g^E$ , параметры  $C_{ij}$  иногда представляют как функцию температуры, обычно как линейную:

$$C_{ij} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273,15). \quad (\text{VII.125})$$

Число параметров, которые необходимо оценить, при этом удваивается.

Серьезный недостаток модели Вильсона — ее неспособность описывать свойства расслаивающихся растворов (ни при каких значениях параметров модели не удовлетворяется термодинамическое условие неустойчивости системы относительно образования новой фазы).

При описании парожидкостного равновесия в системах с гомогенными растворами уравнение Вильсона и на сегодняшний день является одним из лучших и широко применяется.

Модель *NRTL* (*Non Random Two Liquid equation*) [213] Ренона и Праусница получена приложением концепции локального состава к двухжидкостной теории Скотта [214]. Уравнения модели для  $n$ -компонентного раствора имеют вид:

$$g^E/RT = \sum_{i=1}^n x_i \left[ \sum_{j=1}^n \tau_{ij} G_{ji} x_j \left/ \sum_{k=1}^n x_k G_{ki} \right. \right]; \quad (\text{VII.126})$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l \tau_{lj} G_{li}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right), \quad (\text{VII.127})$$

где

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}); \quad \tau_{ij}^s = C_{ij}/RT; \quad C_{ij} = g_{ij} - g_{jj}; \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}. \quad (\text{VII.128})$$

и для всех  $i$  справедливо  $\alpha_{ii} = \tau_{ii} = C_{ii} = 0$ .

Здесь  $C_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$  — основные и приведенные энергетические параметры;  $g_{ij}$ ,  $g_{jj}$  — переменные, характеризующие энергию взаимодействия пар  $i-j$ ,  $j-j$ ;  $\alpha_{ij}$  — параметр, характеризующий степень упорядоченности распределения молекул в растворе (проводя аналогию с квазихимической теорией Гуггенгейма [215], можно заключить, что параметр  $\alpha_{ij}$  приближенно связан с коорди-

национным числом жидкости соотношением:  $\alpha_{ij} = 1/2$ ); для типичных смесей неэлектролитов  $\alpha_{ij} = 0,2-0,5$ .

Для бинарного раствора:

$$g^E/RT = x_1x_2 [\tau_{21}G_{21}/(x_1 + x_2G_{21}) + \tau_{12}G_{12}/(x_2 + x_1G_{12})]; \quad (\text{VII.129})$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \frac{\tau_{21}G_{21}^2}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right]; \quad (\text{VII.130})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \frac{\tau_{12}G_{12}^2}{(x_2 + x_1G_{12})^2} + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right];$$

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12}G_{12}; \quad \ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21}G_{21}. \quad (\text{VII.131})$$

Общее число независимых параметров уравнения, описывающего  $i-j$ -й бинарный раствор, равно трем:  $\alpha_{ij}$ ,  $C_{ij}$ ,  $C_{ji}$ . При недостаточно полной или недостаточно точной экспериментальной информации о системе оценка параметра  $\alpha_{ij}$  ненадежна. В этом случае его значение часто задают априори — в соответствии с химической природой системы и следующими рекомендациями авторов уравнения:

$\alpha_{ij} = 0,2$  для смесей насыщенных углеводородов с полярными неассоциированными жидкостями, для систем с малой взаимной растворимостью компонентов;

$\alpha_{ij} = 0,3$  для систем с небольшими отклонениями от идеальности (в точке максимума  $|g^E/RT| < 0,35$ ), для смесей воды с полярными неассоциированными веществами;

$\alpha_{ij} = 0,4$  для смесей насыщенных углеводородов с перфторуглеводородами;

$\alpha_{ij} = 0,47$  для смесей полярных самоассоциирующих веществ (например, спиртов, пиридина) с неполярными веществами, с водой, для смесей полярных веществ с четыреххлористым углеродом.

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 часто используются для расчета равновесий жидкость — жидкость и жидкость — жидкость — пар.

Модель LEMF (*Local Effective Mole Fraction*) [216] представляет собой сочетание уравнений модели NRTL с допущением  $\alpha_{ij} = -1$ . В рамках исходной модели такое допущение лишено физического смысла, однако, как находят авторы модели LEMF, последняя лучше, чем модель NRTL, описывает расслаивающиеся растворы и не хуже — гомогенные [216]. При описании систем с гомогенным раствором модель LEMF имеет то преимущество, что содержит не три, а только два оцениваемых параметра (оптимальные положительные значения  $\alpha_{ij}$  сильно зависят от типа системы, отрицательные от системы практически не зависят).

Модель UNIQUAC (UNiversal QUAsi-Chemical equation) [217] сочетает концепцию локального состава с квазихимической решеточной теорией Гуггенгейма — Ставермана [215, 218]. Величины  $g^E$  и  $\gamma_i$  рассматривают как сумму двух вкладов — комбинаторного, обусловленного различиями в размерах и форме молекул, и остаточного, определяемого в основном энергетикой межмолекулярных взаимодействий:

$$g^E = g_{comb}^E + g_{res}^E; \quad \ln \gamma_i = \ln \gamma_{i comb} + \ln \gamma_{i res}. \quad (\text{VII.132})$$

Уравнения для  $n$ -компонентного раствора имеют вид:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}; \quad (\text{VII.133})$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{j i} \right); \quad (\text{VII.134})$$

$$\ln \gamma_{i comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j; \quad (\text{VII.135})$$

$$\ln \gamma_{i res} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{j i} \right) - \sum_{j=1}^n \left( \theta_j \tau_{j i} / \sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{k j} \right) \right]. \quad (\text{VII.136})$$

Здесь  $\theta_i$ ,  $\Phi_i$  — поверхностная и объемные доли молекул сорта  $i$ , определяемые следующим образом:

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_{j=1}^n q_j x_j; \quad \Phi_i = r_i x_i / \sum_{j=1}^n r_j x_j; \quad (\text{VII.137})$$

$r_i$ ,  $q_i$  — вандерваальсовы объем и поверхность молекулы  $i$  в единицах стандартного сегмента, оцениваемые по Бонди [219];  $z$  — координационное число, причем принято  $z = 10$ ;  $l_j = z/2 (r_j - q_j) - (r_j - 1)$ ;  $C_{ij}$  — оцениваемые энергетические параметры уравнения, связанные с разностью энергий взаимодействия пар  $i-j$  и  $j-j$ ;  $C_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$ ;  $\tau_{ij} = \exp(-C_{ij}/RT)$  — приведенные параметры.

Уравнения для бинарного раствора сводятся к следующим:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left( q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right); \quad (\text{VII.138})$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}); \quad (\text{VII.139})$$

$$\ln \gamma_{i comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_j \left( l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right); \quad i, j = 1, 2; \quad i \neq j; \quad (\text{VII.140})$$

$$\ln \gamma_{i res} = -q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{j i}) + \theta_j q_j \left( \frac{\tau_{j i}}{\theta_i + \theta_j \tau_{j i}} - \frac{\tau_{i j}}{\theta_j + \theta_i \tau_{i j}} \right). \quad (\text{VII.141})$$

Для каждой бинарной системы  $i - j$  должны быть оценены два энергетических параметра:  $C_{ij}$  и  $C_{ji}$ . Геометрические параметры  $r_i, q_i$  являются характеристиками чистых веществ, они могут быть рассчитаны суммированием соответствующих вкладов химических групп, составляющих молекулу, — так, как это описано в разд. VIII.2. Подобно другим уравнениям локального состава, уравнения UNIQUAC приближенно учитывают температурную зависимость величин  $g^E, \gamma_i$ , описывают многокомпонентный раствор на основе только параметров бинарного взаимодействия. Уравнения UNIQUAC применимы к системам с расслаивающимися растворами.

По качеству описания равновесий жидкость — пар и жидкость — жидкость модель UNIQUAC в среднем соответствует модели NRTL, но содержит, в расчете на пару компонентов, на один оцениваемый параметр меньше. Последнее важно при расчете параметров для бинарных систем с малой взаимной растворимостью компонентов, когда для обоснованного расчета трех параметров данных недостаточно, а также в любом другом случае очень ограниченной экспериментальной информации о системе. Ценное свойство модели — учет в явной форме комбинаторного вклада в  $g^E$ , что позволяет применить модель к растворам полимеров.

Точность модели UNIQUAC оказалась недостаточной для адекватного описания некоторых типов сильно неидеальных систем, например, систем с экстремумом на кривой  $\gamma_i = f(x)$  и систем со спиртами и водой. В связи с этим были предложены некоторые модификации модели.

*Модифицированная модель UNIQUAC* [125, первая ссылка; 220] по форме полностью совпадает с описанной выше моделью, но параметры молекулярной поверхности  $q_i$  для спиртов и воды в остаточной части уравнений выступают как варьируемые, оцениваемые вместе с параметрами  $C_{ij}, C_{ji}$  по экспериментальным данным о системе. Соответственно, меняется значение поверхностной доли  $\theta_i$  таких компонентов. Величины  $q_i$  для прочих компонентов в остаточной части уравнений определяют обычным путем, как и в оригинальной модели. Так же обычным путем определяют параметры  $r_i, q_i$  всех компонентов, включая спирты и воду, в комбинаторной части уравнений.

Этот вариант модели существенно уточняет описание систем, содержащих воду и спирты, но связан с необходимостью оценки дополнительных параметров\*. Последнее затруднение в значительной мере снимается при массовых расчетах, так как для всех систем, содержащих компонент  $i$ , значение параметра  $q_i$  во всех уравнениях для расчета величины с индексом *res* может считаться

---

\* Заметим, однако, что в некоторых системах использование найденных «подгонкой» геометрических параметров может привести к неудовлетворительным оценкам комбинаторного вклада по формуле Ставермана (см. работу [221]).

одинаковым и повторных оценок этого параметра не требуется. В монографии [144] приводятся следующие значения параметра  $q_i$  для остаточной части модифицированной модели UNIQUAC:

$$\begin{aligned} q_{\text{H}_2\text{O}} &= 1,00; \quad q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,96; \quad q_{\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}} = 0,92; \quad q_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = \\ &= 0,89; \quad q_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 0,88; \quad q_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}} = 1,15; \\ q_{\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OH}} &= 1,78; \quad q_{\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}} = 2,71. \end{aligned}$$

Под  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  здесь подразумеваются все  $\text{C}_n$ -изомеры алифатических спиртов.

*Модель Цубоки — Катаямы* [222] использует концепцию локального состава в выражении для избыточной энтальпии раствора. В случае бинарного раствора выражение имеет вид:

$$h^E = x_1\varphi_{21}(\lambda_{21} - \lambda_{11}) + x_2\varphi_{12}(\lambda_{12} - \lambda_{22}),$$

где  $\varphi_{ij}$  и  $\lambda_{ij}$  имеют тот же смысл, что и в модели Вильсона.

Интегрируя термодинамическое уравнение, связывающее  $h^E$  и  $g^E$  от  $T = \infty$  до  $T$  при граничном условии  $g^E(T = \infty) = 0$ , авторы получили следующие соотношения для бинарного раствора:

$$g^E/RT = (g^E/RT)_W + x_1 \ln(x_1 + x_2\rho_{21}) + x_2 \ln(x_1\rho_{12} + x_2); \quad (\text{VII.142})$$

$$\ln \gamma_1 = (\ln \gamma_1)_W + \ln(x_1 + x_2\rho_{21}) - x_2 \left( \frac{\rho_{21}}{x_1 + x_2\rho_{21}} - \frac{\rho_{12}}{x_1\rho_{12} + x_2} \right); \quad (\text{VII.143})$$

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

в которых слагаемые  $(g^E/RT)_W$ ,  $(\ln \gamma_i)_W$  рассчитывают по модели Вильсона, а  $\rho_{ij} = v_i^{(l)}/v_j^{(l)}$ .

Соотношения для многокомпонентного раствора:

$$g^E/RT = (g^E/RT)_W + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left( \sum_{j=1}^n x_j \rho_{ji} \right); \quad (\text{VII.144})$$

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)_W + \ln \left( \sum_{j=1}^n x_j \rho_{ji} \right) + \sum_{k=1}^n \left( x_k \rho_{ik} \left/ \sum_{k=1}^n x_j \rho_{jk} \right. \right). \quad (\text{VII.145})$$

В системах с гомогенными растворами уравнения Цубоки — Катаямы дают в среднем те же результаты, что и уравнения Вильсона, однако, в отличие от последних, они применимы и к расслаивающимся растворам. По качеству описания равновесий жидких фаз они нередко превосходят уравнения NRTL, несмотря на меньшее число оцениваемых параметров.

*Энтальпийные формы уравнений локального состава* выводят из уравнений для  $g^E$  в соответствии с известным термодинамическим соотношением:

$$h^E = -T^2 [\partial (Z^E/T) / \partial T]_{p, x}.$$



Например, энтальпийное уравнение Вильсона для бинарной системы имеет вид

$$h^E = x_1 C_{12} \left( \frac{x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x^2} \right) + x_1 C_{21} \left( \frac{x_1 \Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right).$$

Энтальпийные уравнения позволяют производить совместную корреляцию величин  $g^E$  и  $h^E$ , а также оценивать одну величину по данным о другой. Последние оценки носят ориентировочный характер, их надежность сильно зависит от типа системы [223]. Удовлетворительное количественное согласие расчетных величин  $g^E$  и  $h^E$  осуществляется при использовании уравнений с температурно зависимыми параметрами  $C_{ij}(T)$  [144, 161].

*Однопараметрические модификации* моделей локального состава есть результат принятия определенных физических допущений относительно переменных  $\lambda_{ij}$  (или  $g_{ij}$ ,  $u_{ij}$ , характеризующих энергию взаимодействия одноименных молекул. Если величины  $\lambda_{ij}$  установлены, оптимизация единственной переменной  $\lambda_{ij}$ , согласно уравнению (VII.120) и принятому в моделях равенству  $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}$ , дает значения обоих параметров  $C_{ij}$ ,  $C_{ji}$ . Математическая форма уравнений модели в такого рода однопараметрической модификации полностью сохраняется. Для получения однопараметрического варианта модели NRTL, кроме допущения о величинах  $g_{ij}$ , необходимо принять допущение о величине параметра упорядоченности  $\alpha_{ij}$ .

Тассиос [224] приравнял  $\lambda_{ij}$  молярной энергии испарения чистого вещества  $i$  при  $T$  и  $p$  раствора:

$$\lambda_{ij} = -\Delta u^{vap}. \quad (\text{VII.146})$$

Величина  $\Delta u^{vap}$  может быть рассчитана по данным об энтальпии испарения вещества, в соответствии с формулой  $\Delta u^{vap} = \Delta h^{vap} - RT$ . В отсутствие экспериментальных данных о  $\Delta h^{vap}$  ее значение можно найти по зависимости давления пара чистого вещества от температуры:  $\Delta h^{vap} = RT^2 (d \ln p_i^0/dT)$ . При использовании зависимостей вида (VII.29) или (VII.30) значение производной дается соотношениями (VII.43) или (VII.44).

Однопараметрические модели в варианте Тассиоса практически не уступают исходным двухпараметрическим при описании бинарных и многокомпонентных систем, образованных неполярными или слабополярными веществами. В случае сильно неидеальных систем однопараметрические модели в целом заметно уступают двухпараметрическим, хотя согласие расчетных и экспериментальных данных нередко приемлемое.

Более удовлетворительные результаты для многих систем дает соотношение [225]:

$$\lambda_{ij} = -(2/z) \Delta u^{vap}, \quad (\text{VII.147})$$

где  $z$  — координационное число, обычно принимаемое равным десяти.

Для модели UNIQUAC Абрамс и Праусниц [217] предложили однопараметрический вариант на основе допущения:

$$u_{ij} = -\Delta u^{vap} q_i,$$

где  $q_i$  — описанный ранее геометрический параметр модели.

Для смесей неполярных веществ с хорошей точностью выполняется соотношение  $\lambda_{ij} = \sqrt{\lambda_i \lambda_j}$ . Среднегеометрическое значение в любом случае является хорошим начальным приближением при расчете  $\lambda_{ij}$ . Предложены корреляционные соотношения, позволяющие оценивать параметр  $\lambda_{ij}$  для смесей слабополярных веществ по характеристикам только чистых компонентов [226].

Очевидно, что когда исходные данные о системе позволяют уверенно найти параметры двух- и трехпараметрических уравнений для коэффициентов активности, не имеет смысла использовать уступающие им по точности однопараметрические. Ценность уравнений с одним подгоночным параметром резко возрастает при наличии в исходных данных всего одной значащей измеренной величины. Так, однопараметрическая модель позволяет предсказывать фазовые равновесия во всем концентрационном интервале бинарной системы в той довольно распространенной ситуации, когда в системе известен всего один предельный коэффициент активности [224].

Мы привели наиболее распространенные в практике инженерных расчетов модели. Предложено значительное число других моделей локального состава [227], преимущество которых перед уже приведенными может проявляться в системах отдельных типов. Выведены обобщенные соотношения [213, 228], включающие в себя, как частный случай, многие ранее предложенные, в том числе и не связанные с концепцией локального состава.

Всему семейству моделей локального состава присущи определенные общие черты. Точность корреляции экспериментальных данных в бинарных системах с помощью этих моделей часто приблизительно соответствует точности экспериментальных данных о фазовых равновесиях. Средняя погрешность корреляции составов паров и величин  $\Delta p/p$  колеблется в зависимости от системы от нескольких долей процента до 1—2 %. Несколько выше погрешность предсказания составов паров в многокомпонентных системах по данным о бинарных. Средняя ошибка в 0,5—1,5 % (мол.) является типичной, в некоторых системах она может достигать 2—3 % (мол.). Погрешность предсказания состава пара при переходе от тройных к многокомпонентным системам, как правило, не возрастает.

Определенные трудности возникают с предсказанием равновесий жидкость — жидкость по данным о взаимной растворимости компонентов, а также с одновременным представлением данных о равновесии жидкость — пар, жидкость — жидкость и теплотах смешения. Для удовлетворительного количественного описания

равновесия жидких фаз в тройной системе с критической точкой расслаивания параметры модели обычно приходится определять с привлечением ограниченных данных о равновесии жидкость — жидкость в тройной системе. Области доверительных значений параметров, отдельно найденные по данным о равновесии жидкость — пар, жидкость — жидкость и данным о теплотах смешения, во многих случаях не перекрываются. Таким образом, каждому из перечисленных наборов данных соответствует индивидуальный набор параметров. Добиться удовлетворительной одновременной корреляции этих трех типов данных, как правило, удается только путем увеличения числа оцениваемых параметров уравнений, представляя основные параметры как температурно зависимые [161].

К другим недостаткам уравнений локального состава относится взаимная корреляция параметров  $C_{ij}$ ,  $C_{ji}$  и наличие проблемы неоднозначности решения уравнений относительно параметров и относительно предсказываемой взаимной растворимости компонентов. Даже когда взаимная растворимость компонентов бинарных систем, входящих в многокомпонентную, рассчитывается однозначно, возможна множественность решения относительно составов жидких фаз в многокомпонентной системе [229].

Успехи и, одновременно, трудности моделей локального состава вызвали интерес к проблеме теоретической обоснованности этих моделей. Действительно, вывод ряда моделей локального состава нельзя признать теоретически вполне последовательным и ясным. Форма связи локальных и средних концентраций частиц в растворе (VII.116) и сам способ ввода локальных составов в уравнения для  $g^E$  могут рассматриваться в значительной мере как гипотетические. Для проверки основных положений моделей привлекался аппарат корреляционных функций и интегральных уравнений [230], теория возмущений [231], численное моделирование методами Монте-Карло и молекулярной динамики [232]. Результаты теоретического анализа и численных расчетов показывают, что основное предположение концепции локального состава о независимости относительного различия локальных и средних концентраций  $(x_{ji}/x_{ii})/(x_j/x_i)$  от состава, выражаемое уравнением (VII.116), в общем случае не выполняется. Найдено, что отношение  $(x_{ji}/x_{ii})$  для смеси заданного состава зависит не только от параметров  $\lambda_{ji}$  и  $\lambda_{ii}$ , как в модели Вильсона, но также и от параметра  $\lambda_{jj}$ . Сделан вывод, что модель Вильсона преувеличивает влияние энергетических различий на локальные составы и недооценивает фактор упаковки молекул в конденсированной фазе. Детальное обсуждение этих работ можно найти в монографии [145] и обзоре [233]. Основное значение работ состоит в создании предпосылок для вывода более обоснованных полуэмпирических моделей растворов.

В целом применение моделей локального состава для расчетов фазовых равновесий оказалось весьма плодотворным, и область

их использования постоянно расширяется. В настоящее время их применяют к растворам электролитов [234], вводят в правила смешения в уравнениях состояния пара и жидкости — с целью распространить эти уравнения на смеси полярных веществ [149]. Особенно успешным оказалось применение уравнений локального состава в групповых моделях растворов, позволяющих предсказывать фазовые равновесия по характеристикам чистых веществ.

Общая формулировка групповой модели Вильсона и Дила [235] оставляла открытым вопрос о форме зависимости групповых коэффициентов активности от состава раствора. Представление этой зависимости с помощью уравнений Вильсона и UNIQUAC привело к широко известным групповым моделям ASOG и UNIFAC (подробно об этих моделях рассказано в гл. VIII). Некоторые дополнительные сведения о свойствах моделей локального состава см. ниже.

## VII.6. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

При описании фазовых равновесий возникает задача оценки оптимальных значений параметров уравнений для избыточной энергии Гиббса растворов и коэффициентов активности. Параметры должны обеспечивать наилучшее в рамках выбранного критерия оптимальности соответствие расчетных и экспериментальных данных. Основой для оценки могут служить данные о величинах  $g^E$  и  $\gamma_i$ , а также первичные экспериментальные данные, являющиеся источником информации об этих свойствах. В качестве первичных обычно выступают данные о фазовых равновесиях в бинарных системах. Используют также данные об избыточной энтальпии растворов.

Получение эффективных несмещенных оценок параметров предполагает выполнение ряда требований как к исходной информации, так и к методу ее обработки. Прежде всего, в экспериментальных результатах должна отсутствовать заметная систематическая погрешность. Ее присутствие в наборе величин  $x - y - T - p$  может быть обнаружено проверкой данных на термодинамическую согласованность. Для уменьшения влияния случайных ошибок измерений желательно, по возможности, иметь достаточно подробную информацию о системе, относящуюся к широкому концентрационному интервалу. При оценке параметров на основе подробной информации могут быть использованы методы статистической обработки данных.

Статистически обоснованные оценки параметров с учетом погрешностей всех рассматриваемых опытных величин позволяет дать метод *максимального правдоподобия*. Этот метод, все чаще используемый в последние годы, описан в гл. VI. Широкое применение при обработке термодинамических данных находит более простой метод *наименьших квадратов*: он приводит к обоснован-

ным результатам при применении к данным независимых измерений, содержащих только случайные ошибки, и при условии, что погрешности контролируемых переменных (часто это переменные  $x_i$ ,  $T$ ) значительно меньше погрешностей измеряемых величин (например,  $y_i$ ,  $p$ ,  $\gamma_i$ ,  $h^E$ ). Переменные первой и второй групп рассматриваются также как заданные (их погрешность полагается нулевой) и рассчитываемые.

Согласно принципу наименьших квадратов, оптимальные значения параметров соответствуют минимуму суммы квадратов отклонений рассчитанных свойств системы от экспериментальных значений этих свойств. Когда оценка проводится по нескольким свойствам системы, критерий оптимальности параметров можно записать так:

$$Q = \sum_{\alpha} W_{\alpha} \sum_l \omega_{\alpha l} q_{\alpha l}^2 = \min, \quad (\text{VII.148})$$

где  $Q(c_1, \dots, c_{\pi})$  — минимизируемая функция;  $W_{\alpha}$  — весовой коэффициент для свойства  $\alpha$ ;  $\omega_{\alpha l}$  — статистический вес  $l$ -го измерения свойства  $\alpha$ ;  $q_{\alpha l}$  — разница вычисленного и экспериментального значений свойства —

$$q_{\alpha l} = F_{\alpha l}(c_1, \dots, c_{\pi})_{\text{расч}} - F_{\alpha l}_{\text{эксп}} \quad (\text{VII.149})$$

$c_i$  — искомые параметры;  $\pi$  — число параметров\*.

Конкретный вид критерия оптимальности может быть различным. При использовании данных о фазовых равновесиях жидкость — пар и жидкость — жидкость и данных о теплотах смешения, если коэффициенты  $\omega_{\alpha l}$  приняты за единицу, типичным является следующий критерий:

$$\begin{aligned} Q = & W_y \sum_{l=1}^{m_y} (y_{l \text{ расч}} - y_{l \text{ эксп}})_l^2 + W_p \sum_{l=1}^{m_p} \left( \frac{p_{\text{расч}} - p_{\text{эксп}}}{p_{\text{эксп}}} \right)_l^2 + \\ & + W_{x'} \sum_{l=1}^{m_{x'}} (x'_{l \text{ расч}} - x'_{l \text{ эксп}})_l^2 + W_{x''} \sum_{l=1}^{m_{x''}} (x''_{l \text{ расч}} - x''_{l \text{ эксп}})_l^2 + \\ & + W_h \sum_{l=1}^{m_h} \left( \frac{h_{\text{расч}}^E - h_{\text{эксп}}^E}{h_{\text{эксп}}^E} \right)_l^2 = \min, \quad (\text{VII.150}) \end{aligned}$$

где  $x'_1$  и  $x''_1$  относятся к двум жидким фазам;  $\pi_{\alpha}$  — число учитываемых при расчете экспериментальных точек для свойства  $\alpha$ .

В зависимости от используемых при расчете экспериментальных данных, те или иные слагаемые в критерии (VII.150) могут отсутствовать или, напротив, добавляться новые. Применение этого критерия требует расчета фазовых равновесий при каждом текущем значении параметров.

\* Применение коэффициента  $W_{\alpha}$  не обязательно, так как его можно учесть в  $\omega_{\alpha l}$ , но удобно, так как смысл  $W_{\alpha}$  и  $\omega_{\alpha l}$  различен. Отметим, что когда погрешности опытных величин оценить трудно и все  $q_{\alpha l}$  одного масштаба, обычно для простоты все  $W_{\alpha}$  и  $\omega_{\alpha l}$  принимают за единицу.

Очень часто параметры оцениваются на основе одного какого-либо свойства системы. Хорошие результаты дает использование критериев

$$Q = \sum_{l=1}^{m_{\gamma}} (\ln \gamma_{l \text{ расч}} - \ln \gamma_{l \text{ эксп}})^2 + \sum_{l=1}^{m_{\gamma}} (\ln \gamma_{2 \text{ расч}} - \ln \gamma_{2 \text{ эксп}})^2 = \min$$

и (VII.151)

$$Q = \sum_{l=1}^{m_p} \left( \frac{p_{\text{расч}} - p_{\text{эксп}}}{p_{\text{эксп}}} \right)_l^2 = \min. \quad (\text{VII.152})$$

Существует мнение [143, 236], что последний критерий имеет преимущество перед другими, использующими данные о составе пара, поскольку состав пара обычно определяется менее точно, чем общее давление.

При расчете констант полиномиальных уравнений Маргулеса, Редлиха — Кистера удобен критерий (VII.151), так как результирующее выражение для  $Q$  в этом случае линейно относительно констант и можно применить метод наименьших квадратов в его классическом варианте.

Найти минимум функции  $Q$  при оценке параметров уравнений локального состава труднее из-за сильной нелинейности расчетных зависимостей. Точка минимума на поверхности  $Q(c_1, \dots, c_m)$  часто лежит на узкой, слегка изогнутой ложине, вдоль которой численное значение функции меняется очень незначительно, и резко возрастает в направлениях в сторону от ложины. При такой форме поверхности отклика далеко не все методы поиска экстремума эффективны. Для расчета параметров моделей жидкости успешно применяют методы Марквардта, Ньютона, Нелдера — Мида и некоторые другие [129, 237]. Применение к расчету параметров метода Ньютона — Гаусса, сочетающего простоту расчетного алгоритма с достаточно быстрой сходимостью, описано в *Приложении III* (стр. 235).

В системах с умеренными и малыми отклонениями от идеального поведения энергетические параметры моделей сильно коррелированы. Об этом наглядно свидетельствует характерная для таких систем вытянутая форма области доверительных значений параметров — наподобие той, что изображена на рис. VII.2. Внутри доверительной области любой набор параметров  $C_{ij}$ ,  $C_{ji}$

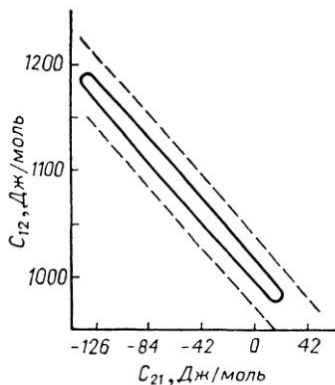


Рис. VII.2. Область доверительных значений [(—) 39% и (---) 99%] энергетических параметров уравнения NRTL в системе бензол (1) — циклогексан (2) [123]

практически равноценен и важны не столько сами эти значения, сколько их взаимосвязь. Это приводит к неустойчивости значений параметров: небольшое изменение в исходных данных может привести к значительному смещению точки оптимума и величин  $C_{ij}$ ,  $S_{ji}$  в пределах доверительного эллипса\*.

Осложняющий фактор при оценке параметров уравнений локального состава, помимо коррелированности параметров, — возможность существования не одного, а нескольких минимумов функции  $Q$ . Так, известно, что система уравнений Вильсона для коэффициентов активности компонентов бинарного раствора с отрицательными отклонениями от идеальности ( $\gamma_1 < 1$ ,  $\gamma_2 < 1$ ) имеет до трех решений относительно параметров, а для раствора с положительными или смешанными отклонениями от идеальности — одно решение. От одного до трех наборов корней имеют уравнения UNIQUAC и Цубоки — Катаямы. Уравнения NRTL и LEMF обнаруживают до пяти наборов параметров, однако при использовании для расчета только данных о предельных коэффициентах активности число наборов меньше — три, если  $\alpha_{1,2} \ln \gamma_1^\infty < 0$ ,  $\alpha_{1,2} \ln \gamma_2^\infty < 0$ , и один в остальных случаях.

При описании свойств системы в полном концентрационном интервале разные наборы параметров не равноценны. Это следует уже из того, что число возможных наборов для разных составов бинарной системы часто не совпадает. Вопросы множественности решений уравнений локальных составов, дискриминации решений рассмотрены в работах [238, 239]. При наличии подробных данных в полном концентрационном интервале бинарной системы поводом для отбраковки того или иного набора параметров может служить более высокое, чем у другого набора параметров, значение  $Q$ , неестественные для системы значения расчетных предельных коэффициентов активности, в расслаивающейся системе — присутствие ложных экстремумов на расчетной кривой  $g^m(x)$ ; последнее проанализировано в работе [239].

При расчете параметров тот или иной набор их получается в зависимости от выбора начальных приближений параметров. Определенным ориентиром могут служить данные о параметрах моделей для систем того же класса, что и рассматриваемая. Для выбора начальных приближений удобны имеющиеся номограммы [197, 198, 240, 241], две из них приведены в *Приложении IV* (стр. 237).

Когда оптимум целевой функции найден, полезно провести анализ отклонений рассчитанных значений свойств от соответствующих экспериментальных значений. В идеале среднее отклонение должно быть нулевым, среднеквадратичное равно принятым значениям экспериментальных погрешностей, а распределение  $q_{\alpha 1}$  — нормальным. {Полезно рассмотреть график зависимости

---

\* Наличие связи между двумя энергетическими параметрами явилось одним из оснований для создания однопараметрических модификаций моделей растворов.

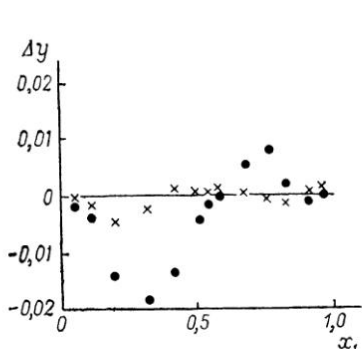


Рис. VII.3. Отклонения вычисленных составов паров от экспериментальных при корреляции данных с помощью уравнения NRTL в системе ацетонитрил (1) — четыреххлористый углерод (2) с двумя (●) и тремя (×) оцениваемыми параметрами [123]

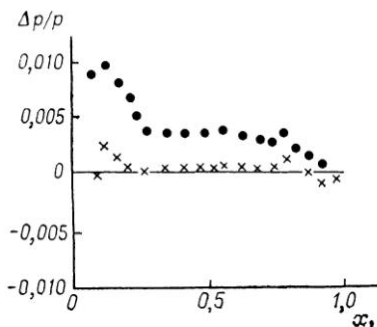


Рис. VII.4. Относительные отклонения вычисленных давлений паров от экспериментальных при корреляции данных с помощью уравнения NRTL в системе бензол (1) — циклогексан (2) [123]

Расчет с использованием неискаженных экспериментальных значений давлений паров чистых компонентов (×); в давление пара циклогексана внесена 2,5 %-я ошибка (●)

$q_{\alpha i} = f(x)$ . Распределение точек графика вдоль некоторой кривой, отличной от оси абсцисс, указывает на недостаточную гибкость модели или присутствие систематической ошибки в данных. В качестве примера таких построений на рис. VII.3 и VII.4 приведены графики отклонений  $y_{\text{расч}} - y_{\text{эксп}}$  в системе ацетонитрил — четыреххлористый углерод и отклонений  $(p_{\text{расч}} - p_{\text{эксп}})/p_{\text{эксп}}$  в системе бензол — циклогексан. Рис. VII.3 наглядно показывает, как улучшает описание увеличение гибкости модели NRTL — путем оценки третьего параметра  $\alpha_{ij}$ . На рис. VII.4 большие систематические отклонения значений  $q_{\alpha i}$  вызваны внесением 2,5 %-й ошибки в значение давления пара чистого циклогексана при оценке параметров модели. Отклонения, вызванные наличием такого рода систематической погрешности, не могут быть уменьшены применением более гибкой модели.

Последний пример показывает, как важно при оценке параметров уравнений для коэффициентов активности использовать надежные данные о давлении паров чистых веществ. В случаях, подобных приведенному, несогласованность значений давлений паров чистых веществ и растворов в изотермической системе иногда устраняют, оценивая  $p_i^0$  в процессе оптимизации, как дополнительный подгоночный параметр [123]. Аботт и Ван-Несс [121] показали, что при такой оценке имеющееся экспериментальное значение варьируемой переменной  $p_i^0$  все же следует включать как константу в набор исходных данных  $p - x$  — как  $p(x_i = 1)$ .

В отдельных случаях для удовлетворительного количественного представления данных о фазовых равновесиях в тройных и многокомпонентных системах рекомендуется оценивать пара-



метры моделей с учетом некоторых ограниченных данных о многокомпонентной системе. Такая необходимость возникает, главным образом, при расчете равновесий жидкость — жидкость в системах с критической точкой расслаивания. Например, в тройной системе с одной парой несмешивающихся компонентов можно одновременно находить все три набора бинарных параметров, включив в выражение для оптимизируемой функции данные о равновесии жидкость — пар в двух бинарных системах с гомогенными растворами, данные о взаимной растворимости компонентов расслаивающейся бинарной системы и некоторое число данных о составах равновесных жидких фаз в тройной системе. Иногда достаточно учесть одну ноду жидкость — жидкость, если она расположена в середине области расслаивания [144]. Включение в исходные данные ноды жидкость — жидкость, расположенной вблизи критической точки, не дает нужного эффекта, так как модели локального состава неадекватно описывают околоскритическую область.

При описании равновесий жидкость — пар большой практический интерес представляет оценка параметров моделей на основе минимальной информации о бинарных системах, поскольку такая оценка позволяет существенно сократить трудоемкий эксперимент по фазовым равновесиям.

При достаточной точности экспериментальных данных сокращение объема исходной информации сравнительно мало влияет на рассчитанные значения параметров, приводя лишь к увеличению их доверительной области [123]. Параметры двухпараметрических уравнений могут быть рассчитаны по полным данным о равновесии жидкость — пар для одного состава бинарного раствора, по характеристикам бинарного азеотропа, по данным о предельных коэффициентах активности. В первых двух случаях более надежную оценку обеспечивают данные, относящиеся к средней области концентрации растворов; например, к раствору эквимолярного состава [242].

Информативны данные о предельных коэффициентах активности [243]. Параметры, полученные на их основе, обеспечивают хорошее описание фазовых равновесий во всем концентрационном интервале системы, и в этом смысле часто не уступают параметрам, найденным по данным нескольких экспериментальных точек\*.

При необходимости расчета парожидкостного равновесия в широком температурном интервале надежно оценить параметры позволяют данные о предельных коэффициентах активности в сочетании с данными об избыточной энтальпии для двух — трех растворов [244].

Данные о параметрах уравнений для коэффициентов активности рассчитаны и опубликованы для обширного круга систем. В том числе данные о параметрах уравнений Маргулеса [245],

---

\* Исключение составляют системы с экстремумами на кривых  $\gamma_i = f(x)$ , однако такие системы относительно редки.

Ван-Лаара [143, 246], Вильсона [143, 247], NRTL [161, 248], UNIQUAC [144, 249].

Алгоритмы и программы расчета параметров можно найти, например, в [143, 144, 161, 165, 250—253].

#### VII.7. СОПОСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ПРИ ОПИСАНИИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Эмпирическая проверка качества моделей жидкой фазы при описании фазовых равновесий — путем сопоставления результатов расчета и эксперимента — имеет большое практическое значение. Она помогает реально оценить возможности отдельных моделей и выработать рекомендации по их использованию. Наиболее важные свойства моделей уже рассмотрены в разд. VII.4—VII.6. Здесь мы остановимся на результатах лишь одной работы, отчасти дополняющей сказанное выше.

Давая оценку моделям, следует различать их корреляционные и предсказательные свойства. Интересное исследование корреляционных возможностей моделей жидкой фазы проведено в работе [254], в которой сделана статистическая обработка результатов описания равновесий жидкость — пар в почти 3700 бинарных системах, представленных в Дортмундском банке данных [208]. Сравнивались пять наиболее распространенных уравнений для коэффициентов активности: Маргулеса (с двумя оцениваемыми параметрами), Вильсона, NRTL (с тремя оцениваемыми параметрами) и UNIQUAC. Существенно, что все уравнения сопоставлялись в стандартных условиях — при применении к одним и тем же экспериментальным данным и с помощью одних и тех же расчетных методик\*.

Системы были разбиты на три группы, а именно: содержащие воду, включающие кислородсодержащие соединения и образованные углеводородами, их галогенпроизводными, аминами, амидами. Каждая группа разбита на подгруппы, объединенные по более узкому признаку. Использовано два типа разбиения на подгруппы: в соответствии с химической природой системы, и по характеру отклонения системы от идеальности.

Системами с большими положительными или отрицательными отклонениями от идеальности считались такие, в которых хотя бы для одного компонента выполняется  $|\ln \gamma^\infty| > 1$  (что соответствует  $\gamma^\infty > 2,72$  или  $\gamma^\infty < 0,36$ ). Остальные системы считались умеренно неидеальными.

Результаты представлены на диаграмме рис. VII.5. По оси абсцисс отложен процент систем из числа рассмотренных, которые

---

\* Данные разных авторов нередко трудно сопоставить из-за несовпадения указанных условий.

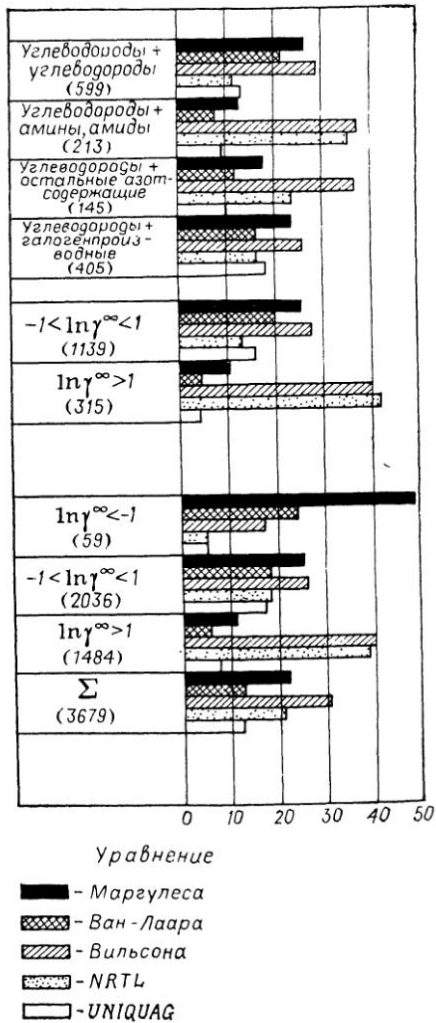
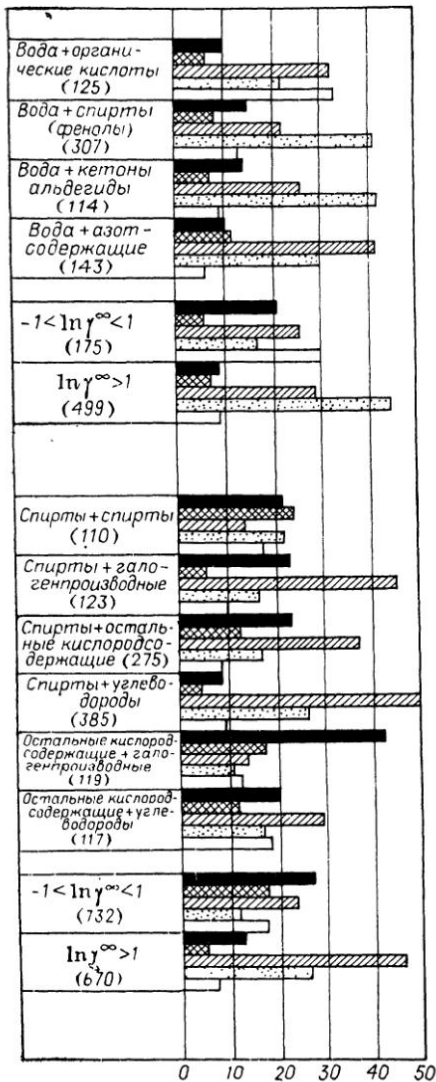


Рис. VII.5. Сопоставление уравнений Маргулеса, Ван-Лаара, Вильсона, NRTL и UNIQUAC при корреляции данных о равновесии жидкость—пар в бинарных системах

лучше всего описались с помощью данного уравнения \* Анализ результатов показывает, что средние по неидеальности системы описываются всеми пятью уравнениями приблизительно с равным успехом. В случае сильно неидеальных систем очевидно преимущество уравнений Вильсона и NRTL. Несмотря на низкий средний уровень корреляции данных с помощью уравнения UNIQUAC, имеются несколько подгрупп систем, где оно может конкурировать с другими уравнениями. Например, в системах вода — органические кислоты. Уравнение NRTL отличается особо успешным описанием систем, образованных водой и спиртами, альдегидами, кетонами. Уравнение Вильсона хорошо описывает многие типы систем. При описании систем спирты — углеводороды и спирты — галогенпроизводные углеводородов уравнение Вильсона намного превосходит другие уравнения, в том числе уравнение NRTL. Уравнение Маргулеса стоит на первом месте при описании систем с высокими отрицательными отклонениями от идеальности.

## VII.8. РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ. МОДЕЛЬ БАРКЕРА

Большую роль в развитии методов расчета фазовых равновесий сыграли решеточные модели. На их основе удалось вскрыть многие закономерности концентрационной и температурной зависимости термодинамических функций, хотя очевидно, что предположение о расположении молекул в узлах правильной решетки, не отражает действительную структуру жидких систем.

Простейшая модель, оказавшая заметное влияние на развитие решеточного подхода — модель *строго регулярного раствора*. Она относится к системам из небольших молекул примерно одинакового размера и сферической формы, занимающих по одному узлу в решетке, и взаимодействующих посредством центральных сил. Сама модель в настоящее время интереса для жидких растворов не представляет, но на базе ее были развиты модели, позволяющие описывать весьма сложные системы, которые пока трудно поддаются строгому описанию. В решеточных моделях развиты способы учета влияния размера и формы молекул, различий в энергиях их взаимодействий на термодинамические функции. В рамках этих моделей оказывается возможным учесть зависимость энергии взаимодействия молекул от их взаимной ориентации, что оказывается особенно важным при описании ассоциированных растворов [175, с. 3].

Обычно в выражениях для избыточных термодинамических функций выделяют комбинаторный вклад, обусловленный различием в размерах молекул, и остаточный, обусловленный различием в энергиях взаимодействия. Если последним можно пре-

---

\* Следует подчеркнуть, что даваемые диаграммой оценки уравнений носят не абсолютный, а среднестатистический характер.

небредь, получаем модель *атермического раствора*. Для учета комбинаторного вклада предложены различные приближения. К числу наиболее распространенных относятся:

приближение Флори [212] —

$$G_{comb}^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln (\varphi_i/x_i); \quad (\text{VII.153})$$

$$\mu_{i\ comb}^E/RT = \ln (\varphi_i/x_i) + \sum_{j=1}^n \varphi_j (1-r_i/r_j); \quad (\text{VII.154})$$

приближение Гуггенгейма для открытых цепей ( $r$  меров) [215] —

$$G_{comb}^E = RT \left[ \sum_{i=1}^n x_i \ln (\varphi_i/x_i) + 1/2 \sum_{i=1}^n x_i z q_i \ln (\theta_i/\varphi_i) \right]; \quad (\text{VII.155})$$

$$\mu_{i\ comb}^E/RT = \ln (\varphi_i/x_i) + 1/2 z q_i \ln (\theta_i/\varphi_i). \quad (\text{VII.156})$$

Здесь  $\varphi_i = x_i r_i / \sum_j x_j r_j$  — объемная доля компонента  $i$ ;  $\theta_i = x_i q_i / \sum_j x_j q_j$  —

поверхностная доля компонента  $i$ ;  $r_i$  — число мест квазирешетки, занятых молекулой  $i$ :

$$q_i z = r_i (z - 2) + 2 \quad (\text{VII.157})$$

число контактных участков молекулы  $i$ .

Более общим является приближение Гуггенгейма — Ставермана [218], позволяющее рассматривать не только линейные, но и «объемные» молекулы. Выражение для  $G^E$  в этом приближении совпадает с (VII.155), избыточный химический потенциал определяется формулой:

$$\mu_{i\ comb}^E/RT = \ln (\varphi_i/x_i) + 1/2 z q_i \ln (\theta_i/\varphi_i) + l_i - \varphi_i \sum_j x_j l_j/x_i, \quad (\text{VII.158})$$

где

$$l_i = z (r_i - q_i)/2 - (r_i - 1) \quad (\text{VII.159})$$

так называемый *фактор объемности*; для открытой цепи и цикла  $l_i$  равно соответственно 0 и 1.

Потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий обычно представляется как сумма энергий взаимодействия пар ближайших соседей.

$$U = \sum_{i < j} N_{i\ j} u_{i\ j}, \quad (\text{VII.160})$$

где  $N_{i\ j}$  — число пар типа  $i-j$ ;  $u_{i\ j}$  — энергия взаимодействия пар  $i-j$ .

В выражения для избыточных термодинамических функций входит параметр

$$\omega_{ij} = u_{ij} - \frac{1}{2}(u_{ii} + u_{jj}), \quad (\text{VII.161})$$

называемый *энергией взаимодействия* и учитывающий различие в энергиях взаимодействия смешанных пар ( $i - j$ ) и однотипных ( $i - i, j - j$ ). Для неполярных и слабополярных молекул вводится параметр взаимодействия, усредненный по всей «поверхности» молекул. Уравнения для избыточных термодинамических функций бинарной системы 1—2 в таком случае включают один параметр — энергию взаимодействия  $\omega_{12}$ . Энергетика взаимодействий в бинарных системах с полярными компонентами характеризуется двумя или более энергиями взаимодействия.

Для оценки наиболее вероятных чисел пар  $N_{ij}$  [см. (VII.160)] чаще всего используют *приближения Брэгга — Вильямса* или *квазихимическое* [215]. Первое соответствует предположению о беспорядочном распределении частиц по узлам решетки. Более последовательное квазихимическое приближение учитывает корреляцию ближайших соседей. Наиболее вероятные числа пар связаны соотношением:

$$N_{ij}^2 / N_{ii} N_{jj} = 4 \exp(-2\omega_{ij}/kT). \quad (\text{VII.162})$$

Если в системе отсутствуют сильные ориентационные эффекты, то при отрицательной энергии взаимодействия и при положительной энергии взаимодействия вдали от критической точки расслаивания, оба приближения достаточно хорошо согласуются между собой и с результатами более строгих подходов. Однако приближение Брэгга — Вильямса не позволяет описать ориентационную упорядоченность, и для моделирования систем с полярными и ассоциированными компонентами необходимо обратиться к квазихимическому или другим приближениям.

Остановимся на *модели Баркера* (Баркера — Гуггенгейма), рассматривающей ориентационные эффекты в квазихимическом приближении и одновременно позволяющей включать в рассмотрение факторы размера молекул [255]. Модель предназначена для оценки коэффициентов активности  $\gamma_i$ , избыточных функций  $G^E, H^E$ . Объемные эффекты смешения моделью не учитываются ( $V^E = 0$ ).

Как и в теории *строгорегулярного* раствора, в теории Баркера принимается *квазикристаллическая модель*. Молекулярные размеры учитываются в приближении Гуггенгейма для линейных  $r$ -меров. Предполагается, что все узлы решетки заняты, вакансий отсутствуют. Молекуле сорта  $i$  приписывается  $q_i z$  контактных участков по числу ближайших соседних узлов. Величина  $q_i z$  определяется формулой (VII.157). Контактные участки могут отличаться по энергетическим характеристикам взаимодействия.

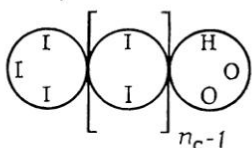


Рис. VII.6. Модель молекул алканолов по Баркеру  
 Контактные участки: О, Н — кислород и водород гидроксила; I — углеводородный радикал;  $n_c$  — число атомов углерода в углеродной цепи

Одинаковые контактные участки относят к одному типу. Можно предположить, что у таких молекул, как алканы, перфторалканы, четыреххлористый углерод все контактные участки однотипны. У молекулы спирта выделяют три типа контактных участков: Н и О — водород и кислород гидроксила, I — контактные участки углеводородного радикала (рис. VII.6). Введение нескольких энергий взаимодействия позволяет выделить способы контактирования, отвечающие как неспецифическим взаимодействиям вандерваальсова типа, так и интенсивным специфическим взаимодействиям, например, водородной связи.

Для молекул спирта, модель которых изображена на рис. VII.6, водородной связи соответствуют контакты О—Н.

Термодинамические функции ( $G^E$ ,  $H^E$ ), как обычно в решетчатых моделях, представляются суммой комбинаторного вклада и остаточного:

$$G^E = G_{comb}^E + G_{res}^E; \quad \mu_i^E = \mu_{comb}^E + \mu_{res}^E. \quad (\text{VII.163})$$

Комбинаторный вклад оценивается по формулам Гуггенгейма для атермической смеси  $r$ -меров [см. (VII.156) и (VII.158)]. Выражение для остаточного вклада в избыточный химический потенциал имеет вид:

$$\mu_{i,res}^E/RT = q_i z \sum_j^m \alpha_{t,i} \ln^*(X_t \alpha_{t,i} / X_{t,i} \alpha_t), \quad (\text{VII.164})$$

где  $\alpha_{t,i} = q_{t,i} / q_i$  — доля контактных участков типа  $t$  от общего числа контактных участков молекулы  $i$ ;  $q_{t,i} z$  — число контактных участков типа  $t$  у молекулы  $i$ ;  $\alpha_t = q_t x_t / \sum_j q_j x_j$  — доля контактных участков типа  $t$  в растворе заданного состава;  $m$  — общее число типов контактных участков в системе.

Величины  $X_s$  — решения системы уравнений типа:

$$X_s \sum_{t=1}^m X_t \eta_{st} = \alpha_s, \quad (\text{VII.165})$$

а  $X_{s,i}$  — решения аналогичной системы уравнений для чистого компонента  $i$ :

$$X_{s,i} \sum_{t=1}^m X_{t,i} \eta_{st} = \alpha_{s,i}, \quad (\text{VII.166})$$

где

$$\eta_{st} = \exp(-w_{st}/kT). \quad (\text{VIII.167})$$

Для избыточной энтальпии, которая определяется только остаточным вкладом ( $H^E = H_{res}^E$ ), можно записать:

$$H^E = Nz \left( \sum_{j=1}^n q_j x_j / 2 \right) \sum_{s,t} (X_s X_t - \sum_j \theta_j X_s X_t) \eta_{st} h_{st}, \quad (\text{VII.168})$$

где  $h_{st} = w_{st} - T \partial w_{st} / \partial T$  — энтальпия взаимодействия.

В случае неспецифических взаимодействий в самом грубом приближении величину  $h_{st}$  приравнивают энергии взаимодействия  $w_{st}$ . Однако в системах с ассоциацией требуется учет температурной зависимости параметров  $w_{st}$ .

Следовательно, модель Баркера включает как геометрические ( $z, r_i, q_i$ ), так и энергетические ( $w_{st}, h_{st}$ ) параметры.

При выборе модели контактных участков для конкретной системы (выделении различных типов контактных участков, чисел участков определенного типа) следует учитывать химическую природу и размеры молекул.

Энергетические параметры при расчетах по теории Баркера обычно выступают как подгоночные и определяются с учетом экспериментальных данных об избыточных функциях. Иногда оценивают все параметры или некоторые из них для каждой исследуемой системы, иногда рассматривают согласованные наборы параметров для серий систем, аналогичных по химической природе. Для специфических взаимодействий, например, водородной связи, значения параметров часто фиксируют заранее с учетом независимых данных, например, спектральных [256, 257].

Модель Баркера нашла широкое применение особенно в работах 60—70-х гг. В последнее десятилетие интерес сместился к групповым модификациям этой модели (см. разд. VIII.3). Избыточные термодинамические функции по теории Баркера рассчитывали как для сильно ассоциированных растворов, так и для систем без ассоциации. Многочисленные работы, в которых с помощью этой теории исследованы термодинамические свойства растворов спиртов в различных растворителях: в четыреххлористом углероде [255, 256, 258], алканах и циклоалканах [175, с. 43; 259—264], ароматических углеводородах [255, 259, 263, 265], перфторбензоле [266]. Изучены системы с другими полярными компонентами, такими как амины [259, 261, 262], эфиры [257, 259, 261, 267—270], кетоны [259, 261, 262, 267, 271]. Примеры приложения модели к системам с неполярными и слабо полярными компонентами — это расчеты для смесей углеводородов одной или разных гомологических серий [259, 261, 262, 267, 271—275] растворов углеводород — галоидзамещенный углеводород [268, 272, 276, 277].

В большинстве работ модель применяли к бинарным растворам при средних концентрациях. Однако ее использовали и для описания свойств систем при предельных разбавлениях [278; 279,



с. 179; 280, 281]. Выполнены расчеты (хотя и немногочисленные) свойств тройных систем [278; 279, с. 179; 282], обсуждены возможности модели при описании диаграмм растворимости не только с верхней, но и с нижней критической точкой [283].

Вычисленные значения термодинамических функций, как правило, сопоставляли с экспериментальными, относящимися к процессам смещения при  $T$ ,  $p = \text{const}$ . Некоторые авторы, однако, более обоснованным считают сопоставление с экспериментальными данными о функциях смещения при  $V = \text{const}$  [256, 257, 272]. Единого мнения на этот счет нет.

Остановимся подробнее на результатах применения модели Баркера к двум сериям растворов спиртов (от метилового до децилового) в циклогексане [264] и перфторбензоле [266]. Эти системы с интенсивными, приводящими к ассоциации, взаимодействиями (водородная связь). Расчеты для указанных серий позволяют наглядно выявить возможности модели при описании избыточных функций и равновесия жидкость — пар в смесях со сложным характером межмолекулярных взаимодействий. Совместное рассмотрение родственных систем представляет особый интерес, поскольку дает основу для более надежных оценок энергетических параметров модели, уяснения самого характера взаимодействий в растворах спиртов с циклогексаном и перфторбензолом.

Была принята следующая модель раствора. Координационное число квазирешетки  $z$  предполагали равным 4. Допускали, что молекула спирта занимает в решетке  $n_c + 1$  мест (см. рис. VII.6). Исходя из соотношений молекулярных объемов метилового спирта и циклогексана, молекуле последнего отводилось 5 мест в решетке. Заметим, что для линейных алканов число мест обычно приравнивается числу атомов углерода в цепи  $n_c$ . Значение  $r = n_c - 1$  для циклогексана можно рассматривать как эмпирический учет цикличности молекул. Число мест, занимаемых молекулой перфторбензола, по аналогии с циклогексаном и бензолом также приравнивалось 5.

Типы контактных участков и их числа были следующими: циклогексан — S, перфторбензол — F, спирт — H, O, I. Полагали, что все контактные участки молекул циклогексана (перфторбензола) одного типа,  $q_S z = q_F z = 12$  \*. Поскольку кислород гидроксильной группы способен участвовать в двух водородных связях, а водород — в одной, для чисел контактных участков спирта были приняты значения  $q_{H^2} z = 1$ ,  $q_{O^2} z = 2$ ,  $q_{I^2} z = 2n_c + 1$  (см. рис. VII.6).

В системах спирт — циклогексан единственное сильное взаимодействие — это образование водородной связи между молеку-

---

\* Рассматривались и другие варианты [266], где у молекулы перфторбензола выделялись специальные контактные участки, вступающие в сравнительно сильные взаимодействия с гидроксильной группой спирта.

Значения параметров  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  (кДж/моль) для систем спирт—циклогексан и спирт—перфторбензол при  $\partial\omega_1/\partial T = 0$ 

Спирт	Циклогексан		Перфторбензол		
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$
Метанол	-13,4	0,34	-13,4	0,065	0,063
Пропанол	-13,4	0,088	-13,4	0,15	-1,49
Бутанол	-13,0	0,084	-13,4	0,19	-2,70
Деканол	-13,4	0,084	-13,4	0,23	-1,56

лами спирта. Модель взаимодействий включала два параметра:  $\omega_1 = \omega_{OH}$  — энергия (свободная энергия) взаимообмена при образовании водородной связи между молекулами спирта;

$\omega_2$  — параметр, характеризующий усредненную энергию взаимообмена для неспецифических взаимодействий вандерваальсова типа.

В системах с перфторбензолом характер взаимодействия более сложен, поскольку наряду с образованием водородной связи между молекулами спирта возможно также слабое специфическое взаимодействие между молекулами спирта и кольцом молекулы перфторбензола, по аналогии с тем, что имеется в системах с бензолом. Для учета этого взаимодействия в системах с перфторбензолом вводили третий параметр  $\omega_3$ :

$$\omega_2 = \omega_{IF} = \omega_{OF} = \omega_{HI} = \omega_{OI};$$

$$\omega_3 = \omega_{HF}.$$

Обсуждались и другие варианты, в частности,  $\omega_3 = \omega_{HF} = \omega_{OF}$  [266]. Параметр  $\omega_1 = \omega_{OH}$  считали одинаковым для обеих серий систем, т. е. допускали постоянство энергии образования водородной связи в различных растворителях.

Учитывалась температурная зависимость параметра  $\omega_1$  — вводился параметр  $h_1 = h_{OH}$  — энтальпия взаимообмена. Значение  $h_1$  полагали равным — 24,4 кДж/моль (по результатам спектральных измерений). Остальные энергии взаимообмена определяли варьированием по экспериментальным данным об избыточных функциях.

Найдено [175, с. 3; 255], что избыточная энтропия  $S^E$  чувствительна, главным образом, к параметру, характеризующему направленные взаимодействия в системе, и мало зависит от энергии взаимообмена для вандерваальсовых взаимодействий. Поэтому параметр  $\omega_1$  оценивали по экспериментальным данным о  $S^E$  для систем с циклогексаном, параметр  $\omega_3$  по данным  $S^E$  для систем с перфторбензолом. Для каждой из исследуемых систем параметр  $\omega_2$  оценивали по данным об энтальпии смещения  $H^E$  (табл. VII.1).

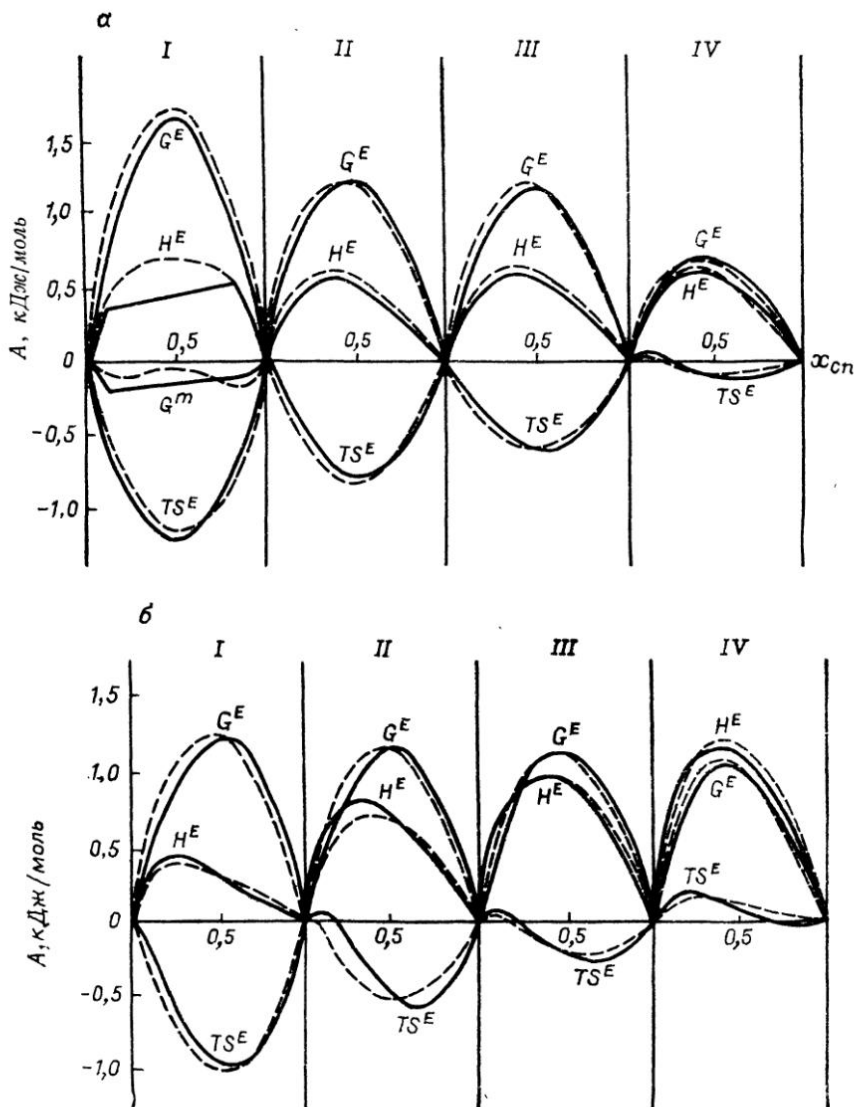
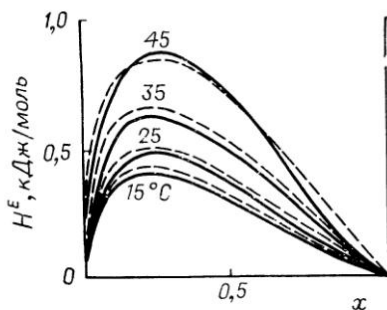


Рис. VII.7. Экспериментальные (—) и вычисленные по теории Баркера (---) значения избыточных термодинамических функций смесей спиртов с циклогексаном (а) [264] перфторбензолом (б) [266] при 298,15 К (I—IV—метанол, пропанол, бутанол, деканол)

Рис. VII.8. Экспериментальные (—) и вычисленные (---) по теории Баркера значения концентрационной и температурной зависимостей избыточной энтальпии  $H^E$  для системы метанол — перфторбензол при различных температурах



Отрицательные значения параметра  $\omega_3$  действительно свидетельствуют об энергетически выгодном взаимодействии между спиртом и перфторбензолом \*. Найдено, что значение избыточных термодинамических функций чувствительно только к разности ( $\omega_1 - \omega_3$ ) [258, 266], и вывод о наличии специфического взаимодействия спирт — перфторбензол, таким образом, может быть сделан только при учете данных для систем спирт — циклогексан.

Значения  $G^E$  и  $H^E$ , рассчитанные по модели Баркера со значениями параметров из табл. VII.1, и найденные экспериментально, приведены на рис. VII.7; они хорошо согласуются. Модель в состоянии описать различную форму кривых, в частности, отразить сложный S-образный ход кривой  $S^E$ .

Модель позволяет выявить наличие расслаивания (рис. VII.7, а, I) передать температурную зависимость избыточных термодинамических функций, в частности,  $H^E$  (рис. VII.8). Описание термодинамических функций при одной температуре не требует введения параметров энтальпии взаимобмена, т. е. достаточным оказывается приближение  $\partial\omega_s \pm / \partial T = 0$  (см. рис. VII.7).

Теория Баркера позволяет не только рассчитывать избыточные термодинамические функции, но и оценивать числа специфических и неспецифических контактов в системе. Так, доли несвязанных гидроксильных групп для спиртов в их растворах с циклогексаном и перфторбензолом, рассчитанные по модели Баркера, удовлетворительно согласовывались со спектральными данными [264, 266].

Как показывают расчеты, хорошие результаты теория Баркера дает при нахождении характеристик предельно разведенных растворов. Модель способна передать сильную концентрационную зависимость коэффициента активности ассоциированного компонента при больших разбавлениях. Значения предельных коэффициентов активности лучше согласуются с экспериментом, чем при

\* Исключение наблюдается для метилового спирта, который, однако, как правило, выпадает из общих закономерностей для ряда спиртов [265].

Значения предельных коэффициентов активности в растворах спирта (1)—гексан (2), рассчитанные различными методами

Спирт	$t, ^\circ\text{C}$	Эксперимент		Расчет по уравнению							
				Баркера		Вильсона		NRTL		UNIFAC	
		$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$
Метанол	35	77,6	24,7	70	23	55	43	28	36	19	18
Этанол	25	53,1	12,0	46	10	41	11	20	11	19	7,2
	45	28,0	12,6	31	10	28	10	23	8,4	15	7,1
Бутанол	25	39,2	3,74	35	5,0	28	5,0	17	5,1	18	3,9

использовании ряда известных корреляционных уравнений (уравнение Вильсона, NRTL, UNIFAC [280] (табл. VII.2).

Модель Баркера позволяет успешно предсказывать свойства тройных систем различного типа по составляющим бинарным [278; 279, с. 179; 282]. Такие расчеты проводились, в частности, для систем типа спирт — два неполярных компонента [278] и неполярный компонент — два спирта [279, с. 179]. Точность предсказания  $G^E$ ,  $H^E$  была примерно такой же, а в некоторых случаях и лучшей, чем при использовании уравнений Редлиха — Кистера, Вильсона, UNIFAC. Иллюстрация для тройной системы пропанол — деканол — гексан приведена в табл. VII.3. Наряду с успехами в расчете фазовых равновесий к достоинствам модели Баркера следует отнести и то, что она позволяет уяснить роль таких молекулярных факторов, как размер, форма молекул на термодинамические свойства раствора, способствует уяснению представлений о структуре раствора.

Возможности модели Баркера, однако, не следует переоценивать. Она способна отразить основные особенности ассоциированных систем, определяемые образованием сильных связей, но слишком груба для описания сравнительно тонких эффектов, связанных с неспецифическими взаимодействиями. Как и все решеточные модели, основанные на представлении о жесткой решетке без вакансий, она не позволяет учесть объемные эффекты смешения.

Недостаток модели — известный произвол в выборе геометрических параметров, использование подгоночных значений энергетических параметров, которые выступают не как молекулярные, а как полупеномонологические, что затрудняет применение модели в практических расчетах фазовых равновесий. Однако при некоторой унификации схемы взаимодействий, согласованном рассмотрении серий систем, полезность модели для целей предсказания свойств возрастает. Наиболее полное развитие такой подход получил в групповых модификациях модели Баркера, о которых речь пойдет в гл. VIII.

**Результаты предсказания и корреляции термодинамических свойств  
в тройной системе пропанол—деканол—гексан  
и составляющих бинарных**

$|\overline{\Delta y}|$  — среднее абсолютное отклонение мол. долей в паре:

$$|\overline{\Delta y}| = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^2 |y_i^{(k)} \text{ эксп} - y_i^{(k)} \text{ расч}|;$$

$m$  — число экспериментальных точек;

$y_i^{(k)}$  — мол. доля компонента  $i$  в паре для  $k$ -й точки;

$\delta_p$  — среднее относительное отклонение давления  $p$ :

$$\delta_p = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m |p_{\text{эксп}}^{(k)} - p_{\text{расч}}^{(k)}| / p_{\text{эксп}}^{(k)}$$

$p^{(k)}$  — давление насыщенного пара;

$|\overline{\Delta G}|$  — среднее абсолютное отклонение  $G^E$ ;

$$|\overline{\Delta G}| = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m |G_{\text{эксп}}^E(k) - G_{\text{расч}}^E(k)|;$$

$G^E(k)$  — значение избыточного термодинамического потенциала для раствора.

Система	$m$	Уравнения теории Баркера			Уравнение Редлиха—Кистера		
		$ \overline{\Delta y}  \cdot 10^2$	$\delta_p \cdot 10^2$	$ \overline{\Delta G} $ , Дж/моль	$ \overline{\Delta y}  \cdot 10^2$	$\delta_p \cdot 10^2$	$ \overline{\Delta G} $ , Дж/моль
Пропанол—гексан	9	0,30	0,85	26,1	0,80	2,1	17,8
Деканол—гексан	10	0,03	0,55	2,3	0,03	1,1	2,2
Пропанол—деканол	12	0,32	1,8	5,1	0,31	1,4	0,24
Пропанол—деканол—гексан	26	0,40	2,2	34,4	0,66	6,1	48,9

Система	$m$	Уравнение Вильсона			Уравнение UNIFAC		
		$ \overline{\Delta y}  \cdot 10^2$	$\delta_p \cdot 10^2$	$ \overline{\Delta G} $ , Дж/моль	$ \overline{\Delta y}  \cdot 10^2$	$\delta_p \cdot 10^2$	$ \overline{\Delta G} $ , Дж/моль
Пропано л—гексан	9	0,36	0,52	26,3	0,74	2,9	41,4
Деканол —гексан	10	0,03	0,44	2,0	0,03	9,8	150,0
Пропано л—деканол	12	0,31	0,21	17,7	0,35	6,5	108,9
Пропано л—деканол—гексан	26	0,51	2,7	25,8	0,35	7,9	166,0

1. Данные [144] для расчета вторых вириальных коэффициентов по методу Хайдена—О'Коннелла и молярных объемов жидких веществ по методу Йена—Вудса

№ по пор.	Вещество	Формула	$T_{cr}, K$	$p_{cr} \cdot 10^{-6}, Pa$	$v_{cr}, cm^3/моль$	$R' (Å)$	$\mu (D)$	$\eta_i$
1	Водород	H <sub>2</sub>	43,60	20,80	51,5	0,371	0,00	0,00
2	Вода	H <sub>2</sub> O	647,37	221,20	56,0	0,615	1,83	1,70
3	Сероводород	H <sub>2</sub> S	373,54	90,05	97,7	0,604	0,90	0,00
4	Хлористый водород	HCl	324,54	82,60	87,6	0,299	1,07	0,00
5	Оксид углерода	CO	132,93	34,99	93,1	0,558	0,13	0,00
6	Диоксид углерода *	CO <sub>2</sub>	241,00	53,80	108,0	0,992	0,18	0,16
7	Сероуглерод	CS <sub>2</sub>	552,00	79,00	170,0	1,424	0,00	0,34
8	Азот	N <sub>2</sub>	126,26	33,99	90,1	0,547	0,00	0,00
9	Аммиак	NH <sub>3</sub>	405,54	112,80	72,5	0,853	1,47	0,00
10	Кислород	O <sub>2</sub>	154,76	50,82	74,4	0,604	0,00	0,00
11	Диоксид серы	SO <sub>2</sub>	430,65	78,84	122,0	1,674	1,61	0,00
12	Аргон	Ar	150,71	48,65	75,2	0,000	0,00	0,00
13	Четыреххлористый углерод	CCl <sub>4</sub>	556,30	45,57	276,0	3,458	0,00	0,00
14	Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	536,54	54,74	240,0	3,178	1,02	0,00
15	Дихлорметан	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	510,37	60,67	193,0	2,432	1,54	0,00
16	Муравьиная кислота	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	574,00	61,00	130,0	1,480	1,52	4,50
17	Нитрометан	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	588,00	63,10	173,0	2,306	3,44	1,66
18	Метан	CH <sub>4</sub>	190,58	41,91	99,5	1,123	0,00	0,00
19	Метанол	CH <sub>2</sub> O	512,58	80,94	118,0	1,536	1,71	1,63
20	Трихлорэтилен	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	571,00	46,20	249,0	3,759	1,10	0,00
21	Ацетилен *	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	244,30	44,70	130,0	1,095	0,00	0,16
22	Ацетонитрил	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	548,00	48,30	173,0	1,821	3,94	1,65
23	Этилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282,36	50,32	124,0	1,538	0,00	0,00
24	1,2-Дихлорэтан	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	560,93	53,71	225,0	2,851	0,00	0,00
25	Ацетальдегид	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	461,00	55,40	168,0	2,021	2,70	0,58
26	Уксусная кислота	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	594,80	57,85	171,0	2,595	1,74	4,50
27	Иодистый этил	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	550,00	56,00	235,0	2,930	1,90	0,00
28	Нитроэтан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	600,00	49,70	228,0	2,760	3,62	1,66
29	Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305,42	48,80	148,0	1,831	0,00	0,00
30	Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	516,26	63,80	167,0	2,250	1,69	1,40
31	Этиленгликоль	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	646,00	75,50	186,0	2,470	2,20	1,55
32	Диметиламин	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	437,80	53,10	187,0	2,264	1,03	0,17
33	Акрилонитрил	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	536,00	44,41	210,0	2,443	3,50	1,65
34	Пропилен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	364,76	48,19	181,0	2,228	0,37	0,00
35	Ацетон	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	509,10	47,60	211,0	2,740	2,86	0,90
36	Метилацетат	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	506,90	46,90	228,0	2,862	1,72	0,85
37	Пропионовая кислота	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	612,70	53,70	230,0	3,050	1,75	4,50
38	1-Нитропропан	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	610,00	42,10	283,0	3,150	3,75	1,66
39	2-Нитропропан	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	605,00	43,00	279,0	3,170	3,76	1,66
40	Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369,82	42,49	200,0	2,426	0,00	0,00
41	ПропансЛ	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	536,71	51,70	218,2	2,736	1,68	1,40
42	Изопропанол	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	508,32	47,64	220,4	2,726	1,66	1,32
43	Триметиламин	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	433,30	40,70	254,0	2,736	0,61	0,06
44	Винилацетат	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	525,00	42,44	265,0	3,089	1,70	0,50
45	Бутен-1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	419,32	40,20	240,0	2,746	0,34	0,00
46	2-Бутанон	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	535,60	41,50	267,0	3,139	2,70	0,90

№ по пор.	Вещество	Формула	$T_{cr}$ , К	$p_{cr}$ , $10^{-5}$ , Па	$v_{cr}$ , $см^3/моль$	$R'$ (Å)	$\mu$ (D)	$\eta_i t$
47	Тетрагидрофуран	$C_4H_8O$	541,00	51,90	224,0	2,600	1,63	0,00
48	Диоксан	$C_4H_8O_2$	588,00	51,40	238,0	3,110	0,00	0,00
49	Этилацетат	$C_4H_8O_2$	523,30	38,30	286,0	3,348	1,78	0,53
50	Бутан	$C_4H_{10}$	425,18	37,97	255,0	2,889	0,00	0,00
51	Изобутан	$C_4H_{10}$	408,14	36,48	263,0	2,896	0,13	0,00
52	Бутанол	$C_4H_{10}O$	562,93	44,13	274,6	3,225	1,66	2,20
53	Изобутанол	$C_4H_{10}O$	547,73	42,95	272,2	3,140	1,64	1,90
54	Втор-бутанол	$C_4H_{10}O$	535,95	41,94	269,0	3,182	1,66	1,75
55	Трет-бутанол	$C_4H_{10}O$	506,15	39,72	274,5	3,019	1,62	1,00
56	Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	465,80	36,10	274,0	3,140	1,17	0,00
57	Этилцеллозольв	$C_4H_{10}O_2$	570,00	41,80	296,0	3,310	3,00	1,55
58	Диэтиламин	$C_4H_{11}N$	496,70	37,10	301,0	3,250	0,92	0,21
59	Фурфурол	$C_5H_4O_2$	657,00	48,70	268,0	3,170	2,30	0,58
60	Пиридин	$C_5H_5N$	620,00	56,40	254,0	3,050	2,20	0,00
61	Изопрен	$C_5H_8$	484,00	37,40	266,0	3,300	0,30	0,00
62	Циклопентан	$C_5H_{10}$	511,76	45,08	260,0	3,120	0,00	0,00
63	Изопентан	$C_5H_{12}$	460,43	33,81	308,0	3,313	0,13	0,00
64	Пентан	$C_5H_{12}$	469,65	33,55	311,0	3,385	0,00	0,00
65	Хлорбензол	$C_6H_5Cl$	632,40	45,20	308,0	3,568	1,75	0,00
66	Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	725,00	42,20	340,0	3,640	4,28	1,66
67	Бензол	$C_6H_6$	562,16	48,98	260,0	3,004	0,00	0,00
68	Фенол	$C_6H_6O$	694,25	61,34	264,0	3,550	1,41	0,32
69	Анилин	$C_6H_7N$	698,80	53,00	274,0	3,393	1,49	0,20
70	Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	629,00	38,50	320,0	3,410	3,00	0,90
71	Циклогексан	$C_6H_{12}$	553,54	40,75	308,0	3,261	0,00	0,00
72	Гексен-1	$C_6H_{12}$	504,03	31,72	368,0	3,647	0,50	0,00
73	Метилциклопентан	$C_6H_{12}$	532,79	37,85	319,0	3,167	0,00	0,00
74	Циклогексанол	$C_6H_{12}O$	625,00	37,50	330,0	3,434	1,40	1,55
75	Метилизобутилкетон	$C_6H_{12}O$	571,50	32,70	371,0	3,740	2,60	0,90
76	Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	579,10	31,10	395,0	4,170	1,90	0,53
77	Гексан	$C_6H_{14}$	507,43	30,12	363,0	3,812	0,00	0,00
78	2,3-Диметилбутан	$C_6H_{14}$	499,90	31,30	358,0	3,521	0,15	0,00
79	Триэтиламин	$C_6H_{15}N$	535,40	30,40	394,0	3,930	0,66	0,06
80	Толуол	$C_7H_8$	591,79	41,09	316,0	3,443	0,36	0,00
81	Анизол	$C_7H_8O$	641,00	40,66	336,0	3,692	1,20	0,00
82	Метилциклогексан	$C_7H_{14}$	572,19	34,72	344,0	3,747	0,00	0,00
83	Гептан	$C_7H_{16}$	540,26	27,36	426,0	4,267	0,00	0,00
84	Стирол	$C_8H_8$	647,59	39,99	373,0	3,800	0,00	0,00
85	Этилбензол	$C_8H_{10}$	617,17	36,09	374,0	3,821	0,58	0,00
86	m-Ксилол	$C_8H_{10}$	617,05	35,41	376,0	3,897	0,40	0,00
87	o-Ксилол	$C_8H_{10}$	630,37	37,33	369,0	3,789	0,62	0,00
88	p-Ксилол	$C_8H_{10}$	616,26	35,11	378,0	3,796	0,00	0,00
89	Октан	$C_8H_{18}$	568,83	24,92	486,0	4,680	0,00	0,00
90	2,2,4-Триметилпентан	$C_8H_{18}$	543,96	25,68	482,0	4,171	0,00	0,00
91	Декан	$C_{10}H_{22}$	617,65	20,96	602,0	5,539	0,00	0,00
92	Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	717,00	14,20	950,0	8,318	0,00	0,00

\* Физические характеристики диоксида углерода и ацетилена модифицированы с целью улучшить описание вторых вириальных коэффициентов этих веществ в рамках корреляции Хайдена—О'Коннелла.





44	1,30	0,30	0,50	0,00	0,00	1,10	0,80	0,25	1,55	0,50	2,00	1,80	1,30	0,00	1,40	0,30	1,40	0,10	1,80	1,10	1,40	0,10	1,10	0,60	2,00	1,80			
45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,30	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,30	0,20		
46	1,00	0,20	0,50	0,00	0,00	1,00	0,70	0,20	1,26	0,40	1,80	1,63	1,00	1,00	0,00	0,00	1,30	0,00	1,00	1,80	1,63	1,00	1,00	1,80	1,63	1,00	1,63		
47	0,50	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,10	0,95	0,35	1,20	1,25	0,50	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,40	1,20	1,25	0,50	0,50	0,00	0,00	1,20	1,25		
48	0,50	0,10	0,00	0,50	0,00	0,00	0,58	0,10	0,95	0,35	0,00	1,20	1,25	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,40	1,20	1,25	0,50	0,50	0,00	0,00	1,20	1,25		
49	1,30	0,30	0,50	0,00	0,00	1,10	0,80	0,25	1,55	0,50	2,00	1,80	1,30	0,00	0,00	1,40	0,00	0,75	2,00	1,80	1,30	1,30	1,10	1,40	0,00	1,10	0,53	2,00	1,80
52-53	1,55	0,70	1,30	0,30	0,15	0,20	1,50	0,00	0,10	0,00	2,50	1,20	1,55	0,00	0,30	1,50	0,00	0,80	2,50	1,20	1,55	1,55	0,20	1,50	0,00	1,00	1,30	2,50	1,20
54-55	1,55	0,70	1,38	0,30	0,15	0,20	1,50	0,00	0,10	0,00	2,50	1,20	1,55	0,00	0,30	1,50	0,00	0,80	2,50	1,20	1,55	1,55	0,20	1,50	0,00	1,00	1,30	2,50	1,20
56	0,50	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,10	0,95	0,35	1,20	1,25	0,50	0,00	0,00	1,00	0,00	0,40	1,20	1,25	0,50	0,50	0,70	1,00	0,00	0,00	0,00	1,20	1,25
57	1,55	0,70	1,38	0,30	0,15	0,70	1,50	0,00	0,10	0,00	2,50	1,20	1,55	0,00	0,30	1,50	0,00	0,80	2,50	1,20	1,55	1,55	0,20	1,50	0,00	1,00	1,30	2,50	1,20
58	0,20	0,15	2,20	0,20	0,10	0,20	1,50	0,00	0,30	0,00	2,20	1,40	2,20	0,20	0,50	1,40	0,20	0,85	2,20	1,40	2,20	0,20	0,20	1,40	0,20	1,00	1,10	2,20	1,40
59	0,80	0,15	0,75	0,20	0,10	0,85	0,70	0,15	1,10	0,40	1,60	1,40	0,80	0,00	0,00	2,38	0,00	0,55	1,60	1,40	0,80	0,80	0,85	2,38	0,00	1,00	0,75	1,60	1,40
60	0,40	0,10	1,85	0,00	0,00	0,20	1,00	0,15	0,30	0,00	1,00	1,30	0,40	0,05	0,15	1,30	0,15	0,40	1,00	1,30	0,40	0,40	0,20	1,30	0,05	0,00	0,30	1,00	1,30
61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,30	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,30	0,20	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,30	0,20
65	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,25	0,10	0,00	0,40	0,50	0,00	0,10	0,30	0,70	0,10	0,40	0,40	0,50	0,00	0,00	0,00	0,70	0,10	0,50	0,60	0,40	0,50
66	1,20	0,60	1,20	0,40	0,20	1,40	1,00	0,30	0,80	0,40	2,20	1,66	1,20	0,20	0,50	2,00	0,30	1,40	2,20	1,66	1,20	1,20	1,40	2,00	0,20	1,63	1,80	2,20	1,66
67	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,25	0,10	0,00	0,40	0,50	0,00	0,10	0,30	0,70	0,10	0,40	0,40	0,50	0,00	0,00	0,00	0,70	0,10	0,50	0,60	0,40	0,50
68	1,55	0,70	1,38	0,30	0,00	0,20	1,50	0,25	0,10	0,00	2,50	1,20	1,55	0,00	0,30	1,50	0,10	0,80	2,50	1,20	1,55	1,55	0,20	1,50	0,10	1,00	1,30	2,50	1,20
69	0,20	0,15	2,20	0,20	0,10	0,20	1,50	0,25	0,30	0,00	2,20	1,40	0,20	0,20	0,50	1,40	0,20	0,85	2,20	1,40	2,20	0,20	0,20	1,40	0,20	1,00	1,10	2,20	1,40
70	1,00	0,20	0,50	0,00	0,00	1,00	0,70	0,20	1,26	0,40	1,80	1,63	1,00	0,00	0,00	1,30	0,00	1,00	1,80	1,63	1,00	1,00	1,30	0,00	0,90	1,10	1,80	1,63	
72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,30	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,30	0,20	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	0,30	0,20
74	1,55	0,70	1,38	0,30	0,15	0,20	1,50	0,00	0,10	0,00	2,50	1,20	1,55	0,00	0,30	1,50	0,00	0,80	2,50	1,20	1,55	1,55	0,20	1,50	0,00	1,00	1,30	2,50	1,20
75	1,00	0,20	0,50	0,00	0,00	1,00	0,70	0,20	1,26	0,40	1,80	1,63	1,00	0,00	0,00	1,30	0,00	1,00	1,80	1,63	1,00	1,00	1,30	0,00	0,90	1,10	1,80	1,63	
76	1,30	0,30	0,50	0,00	0,00	1,10	0,80	0,25	1,55	0,50	2,00	1,80	1,30	0,00	0,00	1,40	0,00	0,75	2,00	1,80	1,30	1,30	1,10	1,40	0,00	1,10	0,53	2,00	1,80
79	0,20	0,15	2,20	0,20	0,10	0,20	1,50	0,00	0,30	0,00	2,20	1,40	0,20	0,20	0,50	1,40	0,20	0,85	2,20	1,40	2,20	0,20	0,20	1,40	0,20	1,00	1,10	1,40	1,40
80	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,25	0,10	0,00	0,40	0,50	0,00	0,10	0,30	0,70	0,10	0,40	0,40	0,50	0,00	0,00	0,00	0,70	0,10	0,50	0,60	0,40	0,50
81	0,50	0,10	0,00	0,00	0,00	0,70	0,58	0,25	0,95	0,35	1,20	1,25	0,50	0,10	0,30	1,00	0,10	0,40	1,20	1,25	0,50	0,50	0,70	1,00	0,10	0,50	0,60	0,40	0,50
84	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,20	0,30	0,25	0,10	0,00	0,40	0,50	0,00	0,00	0,30	0,70	0,10	0,40	0,40	0,50	0,00	0,00	0,00	0,70	0,10	0,50	0,60	0,40	0,50
85-880	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,25	0,10	0,00	0,40	0,50	0,00	0,00	0,30	0,70	0,10	0,40	0,40	0,50	0,00	0,00	0,00	0,70	0,10	0,50	0,60	0,40	0,50
	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,25	0,10	0,00	0,40	0,50	0,00	0,00	0,30	0,70	0,10	0,40	0,40	0,50	0,00	0,00	0,00	0,70	0,10	0,50	0,60	0,40	0,50



### III. Алгоритм расчета параметров моделей жидкой фазы по методу Ньютона—Гаусса.

Метод состоит в минимизации суммы квадратов отклонений расчетных значений от заданных; применяют его тогда когда расчетные уравнения нелинейны относительно искомых параметров. При изложении метода использованы определения и условные обозначения разд. VII.6.

Необходимое условие минимальности функции  $Q(c_1, \dots, c_\pi)$  выразим в виде следующей системы уравнений в частных производных:

$$(\partial Q / \partial c_j)_{c_{k \neq j}} = 0 \quad j = 1, \dots, \pi, \quad (1)$$

которая с учетом (VII.148) и (VII.149) преобразуется к виду:

$$\sum_{\alpha} W_{\alpha} \sum_l \omega_{\alpha l} q_{\alpha l} (\partial F_{\alpha l} / \partial c_j)_{c_{k \neq j}} = 0 \quad j = 1, \dots, \pi. \quad (2)$$

Систему  $\pi$  уравнений с  $\pi$  неизвестными, в принципе разрешимую, нельзя решить алгебраически, так как и  $q_{\alpha l}$  и  $\partial F_{\alpha l} / \partial c_j$  нелинейны относительно искомых переменных  $c_j$ .

В соответствии с методом Ньютона—Гаусса, функцию  $F(c_1, \dots, c_\pi)$  разлагают в окрестности точки, соответствующей начальным или текущим значениям параметров  $c_j$ , в ряд Тейлора, ограниченный членами, содержащими производные первого порядка:

$$F_{\alpha l}(c_1, \dots, c_\pi) = F_{\alpha l}(c_1^*, \dots, c_\pi^*) + \sum_{j=1}^{\pi} [\partial F_{\alpha l} / \partial c_j]_{c_{k \neq j}} \Delta c_j, \quad (3)$$

где  $c_j^*$  — текущие приближенные значения параметров;  $\Delta c_j = c_j - c_j^*$  — поправки к ним.

Формула (3), точная для линейной зависимости  $F(c_1, \dots, c_\pi)$ , в общем случае дает лишь приближенные оценки  $c_j$ ; точность оценок возрастает в окрестности оптимума.

Все  $F_{\alpha l}$  и  $\partial F_{\alpha l} / \partial c_j$  в точке  $(c_1^*, \dots, c_\pi^*)$  принимают конкретные числовые значения. Следовательно, подстановка (3) в (2) с учетом (VII.149) дает систему  $\pi$  уравнений с  $\pi$  неизвестными  $\Delta c_j$ , линейную относительно поправок и легко разрешимую. После необходимых преобразований эту систему можно представить в простом виде:

$$\sum_{j=1}^{\pi} a_{kj} \Delta c_j = b_k \quad k = 1, \dots, \pi, \quad (4)$$

где

$$a_{kj} = \sum_{\alpha} W_{\alpha} \sum_l \omega_{\alpha l} \left( \frac{\partial F_{\alpha l}}{\partial c_k} \right)_{c_{i \neq k}}^* \left( \frac{\partial F_{\alpha l}}{\partial c_j} \right)_{c_{i \neq j}}^* \quad (5)$$

$$b_k = - \sum_{\alpha} W_{\alpha} \sum_l \omega_{\alpha l} q_{\alpha l} \left( \frac{\partial F_{\alpha l}}{\partial c_k} \right)_{c_{i \neq k}}^*. \quad (6)$$

Величины  $q_{\alpha l}^*$  и  $(\partial F_{\alpha l} / \partial c_k)^*$  рассчитывают при значениях параметров  $c_1^*, \dots, c_n^*$ .

В процессе минимизации функции  $Q$  на каждом итерационном шаге решением системы (4) при текущих значениях  $c_j^*$  рассчитывают поправку  $\Delta c_j$ . С их помощью находят уточненные значения параметров:

$$c_j = c_j^* + \Delta c_j. \quad (7)$$

Вследствие значительной нелинейности функций  $F_{\alpha l}(c_1, \dots, c_n)$ , на отдельных этапах расчета приращения  $\Delta c_j$  могут оказаться неоправданно большими. В этом случае производят релаксацию значений параметров: все  $\Delta c_j$  домножают на один и тот же множитель, меньший единицы (например, 0,5), и шаг (7) повторяют из исходной точки в том же направлении — но, соответственно, меньшей длины. Релаксационную методику применяют в двух случаях:

1. При нарушении ограничений на значения параметров. Указанные ограничения могут быть обусловлены физическим смыслом параметров или математической формой уравнений для коэффициентов активности. Так, для параметра  $\alpha_{ij}$  уравнения NRTL разумно положить  $0 < \alpha_{ij} < 1$ . Для приведенных параметров уравнения Вильсона, определяемых уравнением (VII.119), должно выполняться  $\Lambda_{ij} > 0$ . Релаксацию расчетных  $c_j$  при фиксированных  $c_j^*$ , при необходимости, производят несколько раз — до возвращения траектории поиска в область допустимых значений параметров. Лишь после этого можно приступить к расчету значения  $Q$  при новых значениях  $c_j$ ;

2. При возрастании значения минимизируемой функции. Если первая релаксация не была успешной, релаксацию повторяют до тех пор, пока значения  $Q$  не станут меньше, чем на предыдущем итерационном шаге. При приближении к точке  $c_1^*, \dots, c_n^*$  такое рано или поздно случится, так как локально, в окрестности этой точки, направление поиска оценивается верно.

После того, как успешный шаг по параметрам сделан, полагают  $c_j^* = c_j$ , и приступают к дальнейшему уточнению параметров. Расчет заканчивают тогда, когда на данном шаге приращения параметров и изменение минимизируемой функции окажутся меньше заданных погрешностей величин  $c_j$  и  $Q$ .

Сходимость метода Ньютона — Гаусса в среднем высокая, причем в большинстве случаев потребность в применении релаксационной методики не возникает. Обычное число итераций при оценке двух энергетических параметров моделей локального состава по данным для бинарной системы, при аналитическом расчете производных  $\partial F_{\alpha l} / \partial c_j$ , составляет от 5 до 15. При численном расчете производных число итераций выше. Скорость сходимости падает с уменьшением степени неидеальности системы.

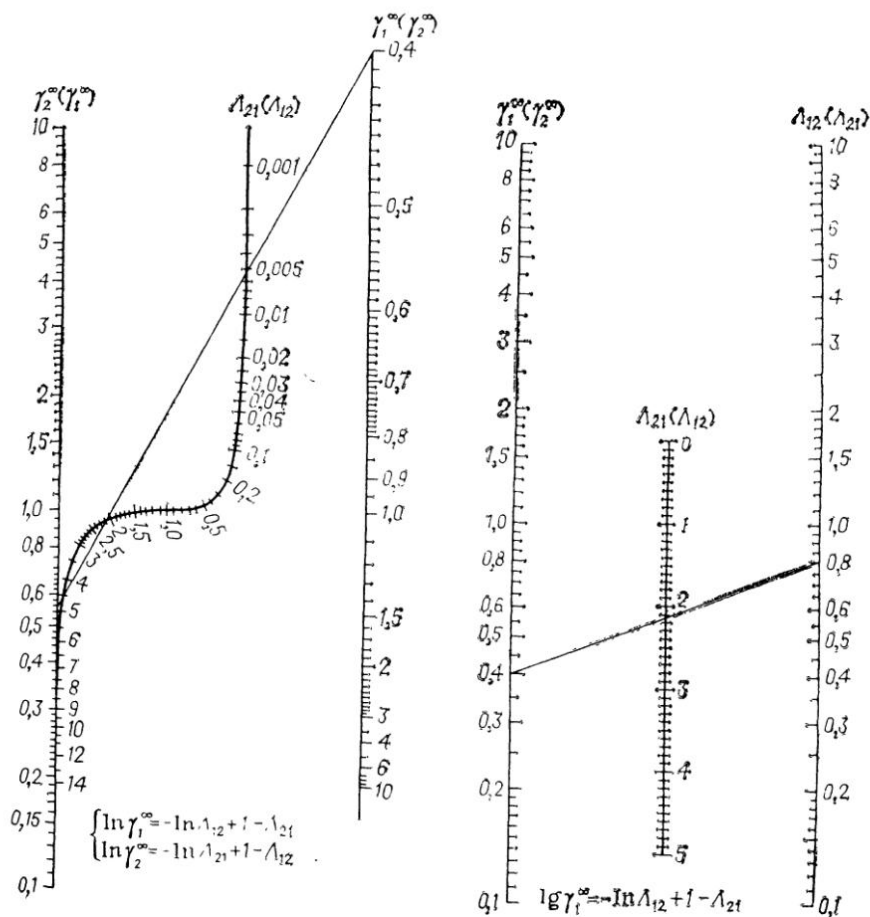


Рис. VII.9. Номограмма [240] для приближенной оценки параметров уравнения Вильсона по данным о предельных коэффициентах активности

#### IV. Номограммы для нахождения начальных приближений параметров Вильсона и NRTL.

На рис. VII.9 приведена номограмма для приближенной оценки приведенных параметров уравнения Вильсона по данным о предельных коэффициентах активности. Способ использования номограммы ясен из данного примера для бинарной системы, в которой  $\gamma_1^\infty = 0,4$ ;  $\gamma_2^\infty = 0,65$ . Левая часть номограммы позволяет найти все три решения уравнения Вильсона относительно параметра  $\Lambda_{21}$ . Соответствующие три параметра  $\Lambda_{12}$  можно найти с помощью правой части номограммы или по уравнению  $\Lambda_{12} = \exp(1 - \Lambda_{21} - \ln \gamma_1^\infty)$ .

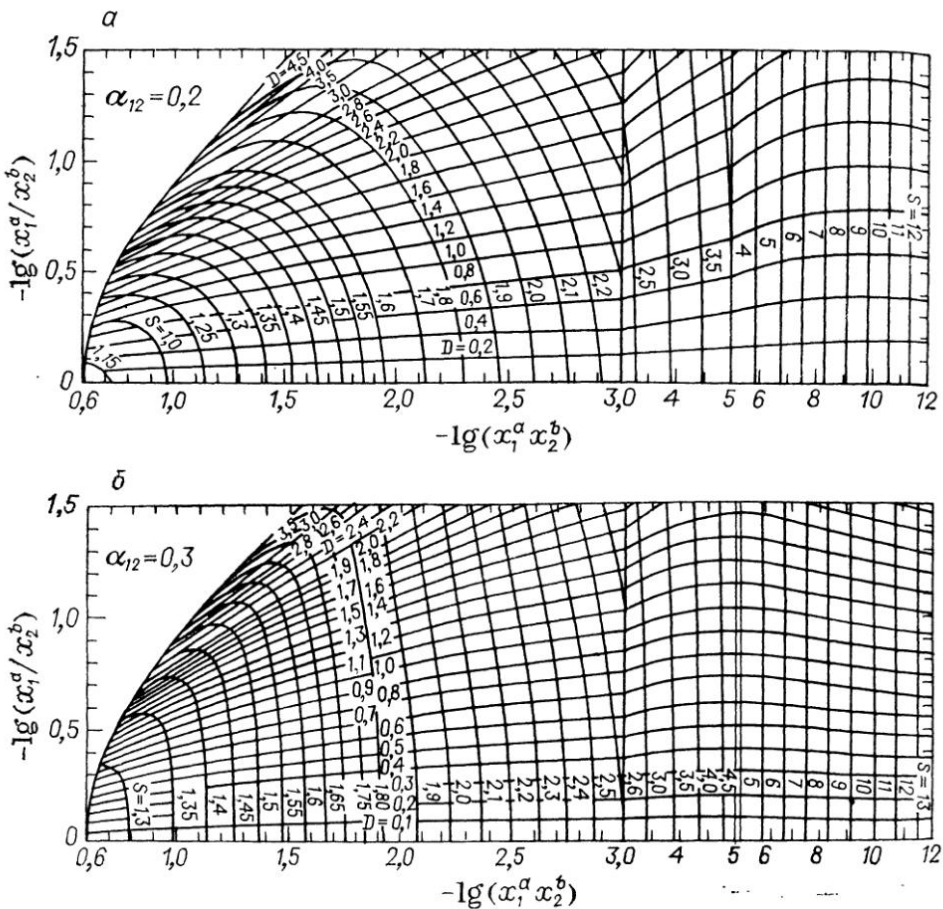


Рис. VII.10. Номограмма [198] для оценки параметров уравнения NRTL при  $\alpha_{12} = 0,2$  (а) и  $\alpha_{12} = 0,3$  (б)

На рис. VII.10 представлены номограммы для приближенной оценки основных энергетических параметров уравнения NRTL при заданном параметре  $\alpha_{12}$  по данным о взаимной растворимости компонентов. Номограммы даны для определения параметров  $c_{12}$ ,  $c_{21}$  при двух значениях  $\alpha_{12}$ : 0,2 и 0,3\*. Переменные  $x_1^a$  и  $x_2^b$  обозначают мол. доли компонентов 1 и 2 в жидких фазах а и б. Нумерация компонентов и фаз выбрана так, что  $x_1^a/x_2^b \leq 1$ . По  $x_1^a \cdot x_2^b$  и  $x_1^a/x_2^b$  с помощью номограммы определяют вспомогательные величины  $S$  и  $D$  и рассчитывают параметры уравнения NRTL:

$$c_{ij} = RT(S + D); \quad c_{ji} = RT(S - D).$$

\* Для систем с расслаиванием оптимальное значение параметра  $\alpha_{ij}$  обычно невелико — порядка 0,2.

## Глава VIII

### ГРУППОВЫЕ МОДЕЛИ РАСТВОРОВ

#### VIII.1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГРУППОВЫХ МОДЕЛЕЙ РАСТВОРОВ

В последние годы наибольшее развитие получили приближенные модели растворов, известные под названием групповых. Общая черта этих моделей — представление молекул в виде совокупностей некоторых химических групп, которые, как предполагается, дают аддитивные вклады в свойства системы. Эта идея была впервые высказана Лэнгмюром [284] еще в 20-е гг. для интерпретации свойств жидких систем. Однако только в 60—70-е гг. начался новый этап в развитии группового подхода, обусловленный общим подъемом интереса к молекулярным моделям растворов и методам расчета фазовых равновесий, а также накоплением большого числа экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам растворов. Основные направления развития групповых моделей охарактеризованы в [145; 297].

Особый интерес к групповым моделям оказался вполне закономерным и был вызван практическими потребностями описания и предсказания фазовых равновесий и термодинамических свойств растворов. Привлекательность групповых моделей состоит в том, что свойства огромного многообразия органических соединений удастся определить через ограниченное число параметров, характеризующих вклады отдельных групп. При групповом описании существенно уменьшается число типов пар, для которых надо знать энергетические характеристики взаимодействия, чтобы рассчитать термодинамические функции раствора. Допущение о постоянстве вкладов групп независимо от природы других групп в молекуле, сделанное на феноменологическом уровне, является достаточно грубым. Неточность групповых моделей корректируется путем подгонки их параметров, определяющих взаимодействие между парами групп в системе.

При выборе групп учитывается ряд обстоятельств. Прежде всего, деление на группы не должно быть слишком индивидуальным, чтобы не потерять основную привлекательность группового подхода, позволяющего оценивать свойства большого числа растворов на основании данных для небольшого числа структурных единиц. С другой стороны, слишком грубое деление, не учитывающее взаимное влияние близкорасположенных полярных групп, заведомо приводит к искаженным результатам, так как в этом случае нарушается исходное предположение модели об аддитивности вкладов групп.



Групповые модели растворов базируются на предположенной Вильсоном и Дилом [235] связи коэффициентов активности компонентов с групповыми характеристиками раствора. Логарифм коэффициента активности (избыточный химический потенциал  $\mu_i^E$ ) компонента представляется в виде двух составляющих — комбинаторного вклада, обусловленного различиями в размерах молекул, и остаточного, связанного с различиями в энергетике межгрупповых взаимодействий:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \text{ comb}} + \ln \gamma_{i \text{ res}}; \quad (\text{VIII.1})$$

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i = \mu_{i \text{ comb}}^E + \mu_{i \text{ res}}^E. \quad (\text{VIII.2})$$

Комбинаторная составляющая  $\ln \gamma_{i \text{ comb}}$  может быть передана формулами, предложенными в теории растворов для учета связей между коэффициентом активности компонента и геометрией молекул, в частности, формулами атермического раствора Флори — Хаггинса [212] или Гуггенгейма — Ставермана [218]. Так, в работе [235] используется приближение Флори — Хаггинса:

$$\ln \gamma_{i \text{ comb}} = \ln (\varphi_i/x_i) + 1 - \varphi_i/x_i, \quad (\text{VIII.3})$$

где  $\varphi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$  — об. доля компонента  $i$ ;  $x_i$  — его мол. доля;  $r_i$  — характеристика размера молекулы (например, число неводородных атомов в молекуле [235], число образующих молекулу структурных единиц, т. е. групп и др.).

Формулы для оценки комбинаторного вклада в некоторых других приближениях будут приведены позднее.

Остаточная (энергетическая) часть коэффициента активности компонента в групповых моделях представляется суммой вкладов групп, входящих в молекулу  $i$ :

$$\ln \gamma_{i \text{ res}} = \sum_s v_s^{(i)} [\ln \Gamma_s - \ln \Gamma_s^{(i)}], \quad (\text{VIII.4})$$

где  $v_s^{(i)}$  — число групп  $s$  в молекуле  $i$ ;  $\Gamma_s$  и  $\Gamma_s^{(i)}$  — остаточные коэффициенты активности группы  $s$  в растворе и в чистой жидкости  $i$ .

При подстановке вклада группы  $s$  как разности значений  $\ln \Gamma_s$  для раствора и чистой жидкости  $i$  в формуле (VIII.4) учитывается нормировка коэффициентов активности компонентов ( $\gamma_i = 1$  при  $x_i = 1$ ). Стандартное состояние для группы, вообще говоря, может быть выбрано произвольно, поскольку изменение стандартного состояния не влияет на значение разности  $\ln \Gamma_s - \ln \Gamma_s^{(i)}$ . Обычно за стандартное состояние для группы  $s$  принимают гипотетическую чистую жидкость  $s$  ( $\Gamma_s = 1$ ).

Коэффициент активности  $\Gamma_s$  зависит от группового состава раствора и температуры. Различия между существующими вариантами групповых моделей заключаются главным образом в форме представления зависимости коэффициентов активности  $\Gamma_s$  от состава раствора групп

$$\Gamma_s = f(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n, T), \quad (\text{VIII.5})$$

где  $\bar{x}_s = \sum_{i=1}^k v_s^{(i)} x_i / \sum_{i=1}^k x_i \sum_{s=1}^n v_s^{(i)}$  — «мол. доля» группы  $s$ ;  $n$  — общее число типов групп;  $k$  — число компонентов.

Концентрационная зависимость  $\Gamma_s$  часто выражается одним из уравнений локального состава, хорошо зарекомендовавших себя при описании и предсказании фазовых равновесий (об этих уравнениях подробно говорилось в разд. VII.5). О различных формах описания  $\Gamma_s$  будет сказано при обсуждении конкретных групповых моделей.

Помимо расчета коэффициентов активности компонентов, а следовательно, фазовых равновесий жидкость — пар и жидкость — жидкость групповые модели растворов позволяют описывать и избыточную энтальпию растворов. Парциальную молярную избыточную энтальпию  $i$ -го компонента найдем по формуле

$$H_i^E = R \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)},$$

продифференцировав выражение (VIII.1) по обратной температуре. Так как комбинаторный вклад от температуры не зависит, получим

$$H_i = H_{i, res}^E = \sum_s v_s^{(i)} [H_s - H_s^{(i)}], \quad (\text{VIII.6})$$

где  $H_s = R \partial \ln \Gamma_s / \partial (1/T)$  — парциальная молярная избыточная энтальпия группы  $s$  в растворе; величина  $H_s^{(i)}$  относится к чистой жидкости  $i$ .

Таким образом, парциальная избыточная энтальпия компонента представляется как сумма групповых вкладов. Подстановка выражения (VIII.6) в соотношение  $H^E = \sum_i x_i H_i^E$  дает молярную избыточную энтальпию раствора.

В первых работах по групповым моделям представление о растворе групп было использовано для расчетов избыточных энтальпий в системах с неполярными и слабополярными компонентами [285]. При этом основное внимание уделялось получению парциальных избыточных энтальпий при бесконечном раз-

бавлении. Основные черты группового подхода в применении к расчету коэффициентов активности были описаны позднее [235].

Для вычисления коэффициентов активности компонентов согласно соотношениям (VIII.1)—(VIII.4) или избыточных энтальпий согласно соотношению (VIII.6) необходимо знать зависимости величин  $\Gamma_s$  и  $H_s$  от состава группового раствора. Для установления таких зависимостей обязательно требуются экспериментальные данные о термодинамических свойствах растворов, содержащих исследуемое сочетание групп. Однако подход к определению зависимостей может быть либо чисто эмпирическим, либо основываться на некоторых модельных представлениях.

В первых работах эмпирического характера исследовали исключительно системы, содержащие группы двух типов. Из экспериментальных величин  $\gamma_i$  с помощью соотношений (VIII.1)—(VIII.5) рассчитывали значения  $\Gamma_s$  для различных составов раствора и зависимость  $\Gamma_s(\bar{x}_s)$  представляли графически. Полученные графики использовали для расчетов коэффициентов активности  $\Gamma_s$  и  $\gamma_i$  в других растворах с тем же набором групп. Такой метод был применен к растворам спиртов с алканами и водой, растворам спиртов с ароматическими углеводородами, к системам кетон—алкан [235, 286].

Однако графическое описание, а также аппроксимация концентрационной зависимости в виде полинома, которую проводили, например, в работах [287], имеют ряд недостатков. Они требуют весьма подробных экспериментальных данных, применение этих способов описания затруднительно при наличии в растворе более двух групп. Естественной поэтому была попытка применения к групповому раствору тех соотношений, которые успешно служат при описании концентрационных зависимостей термодинамических свойств растворов в случае обычного, не группового рассмотрения. Эти соотношения, основанные на некоторых модельных представлениях, подробно рассмотрены в разд. VII.5.

Наибольшее применение в групповых моделях нашли два уравнения для коэффициентов активности: уравнение Вильсона (VII.121) и уравнение UNIQUAC (VII.132). Уравнение Вильсона используют для описания зависимости групповых коэффициентов активности от состава группового раствора в модели ASOG (*Analytical Solution of Groups*) [288]; на уравнении UNIQUAC основана модель UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) [91, 289]. Обе эти модели далее рассмотрим подробно. Кроме указанных выше групповых моделей растворов, в последние годы широкое развитие и применение получили квазихимические групповые модели, которые теоретически наиболее обоснованы и, по-видимому, являются перспективными (о них см. в разд. VIII.3).

В модели ASOG комбинаторная составляющая величины  $\gamma$  записывается в форме (VIII.2) [288] или в следующей форме (ске-

летный вклад) [290]

$$\ln \gamma_i^{\text{снел}} = B \left( N_i - \sum_j x_j N_j \right)^2, \quad (\text{VIII.7})$$

где  $N_i$  — число неводородных атомов в молекуле  $i$ ;  $B$  — зависящий от температуры параметр.

Коэффициент активности группы определяется уравнением Вильсона:

$$\ln \Gamma_s = - \ln \sum_t \bar{x}_t a_{st} + 1 - \sum_t \frac{\bar{x}_t a_{ts}}{\sum_u \bar{x}_u a_{tu}}, \quad (\text{VIII.8})$$

где  $a_{st}$  и  $a_{ts}$  — параметры уравнения, относящиеся к паре групп  $s-t$  ( $a_{ss} = 1$ ).

Температурная зависимость параметров  $a_{st}$  учитывается в форме

$$\ln a_{st} = A_{st} + B_{st}^*/T. \quad (\text{VIII.9})$$

Энергетические параметры модели ASOG оценены для многих пар групп, образующих алифатические и ароматические углеводороды, спирты, кетоны, моно- и диэфиры, хлориды и др. [288, 290, 291]. Эти параметры использовали для предсказания коэффициентов активности компонентов в различных системах, образованных указанными выше компонентами, в частности, для систем каучук—растворитель. Кроме того, рассчитывали предельные коэффициенты активности и фазовые равновесия жидкость—пар. Результаты оказались вполне удовлетворительными. Расчеты равновесия жидкость—жидкость по модели ASOG дали лишь качественное согласие с экспериментом [291, 292].

Распространение модели ASOG на расчеты избыточных энтальпий состоит в следующем. Продифференцировав выражение (VIII.8) по температуре, получим:

$$\frac{H_s}{RT^2} = - \frac{\partial \ln \Gamma_s}{\partial T} = \frac{\sum_t \bar{x}_t b_{st}}{\sum_t \bar{x}_t a_{st}} + \sum_t \frac{\bar{x}_t b_{ts}}{\sum_u \bar{x}_u a_{tu}} - \sum_t \frac{\bar{x}_t a_{ts} \sum_u \bar{x}_u b_{tu}}{\left( \sum_u \bar{x}_u a_{tu} \right)^2}, \quad (\text{VIII.10})$$

где  $b_{st} = \partial a_{st} / \partial T$ .

Связь парциальных избыточных энтальпий компонентов с энтальпиями групп определяется уравнением (VIII.6). Соотношения (VIII.6) и (VIII.10) успешно использовали для предсказания энтальпий смешения во многих системах (точность описания составляла  $\approx 10\%$ ) [293]. Значения параметров при этом оценивали по данным об энтальпиях смешения. Однако групповые параметры

$a_s t$  для определения теплот смешения отличаются от параметров модели для предсказания коэффициентов активности.

Модель ASOG нашла весьма широкое применение для предсказания равновесий жидкость—пар, жидкость—жидкость, при оценках энтальпий смешения. Она обеспечивает приблизительно такую же точность, что и модель UNIFAC. Однако метод UNIFAC имеет то преимущество, что он разработан значительно более систематически, чем метод ASOG; для него имеются обширные таблицы параметров, позволяющие предсказывать свойства многих практически важных смесей. Именно поэтому в последние годы метод UNIFAC приобрел более широкое распространение, чем другие групповые модели.

## VIII.2. МОДЕЛЬ UNIFAC

В настоящее время модель UNIFAC является наиболее распространенной групповой моделью растворов [91, 289, 294—305]. Основное назначение — вычисление коэффициентов активности компонентов раствора и предсказание фазовых равновесий жидкость—пар, жидкость—жидкость для целей ректификационного и экстракционного разделения веществ, имеются специальные варианты модели для изучения равновесий в полимерных системах, расчета давления насыщенного пара чистых жидкостей и др.

### Формулировка модели

В основе модели UNIFAC лежит уравнение локального состава UNIQUAC (см. разд. VII.5). Сохраняется его комбинаторная часть, выраженная формулой Гуггенгейма—Ставермана:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j, \quad (\text{VIII.11})$$

Здесь  $z$  — координационное число решетки, принимаемое авторами модели равным 10 (если это не оговаривается дополнительно);  $l_i = z/2 (r_i - q_i) - (r_i - 1)$  — фактор объемности молекулы;  $\varphi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$  и  $\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$  — объемная и поверхностная доли компонента;  $r_i$  и  $q_i$  — вандерваальсовы объем и площадь поверхности молекулы  $i$ , которые определяются суммированием групповых параметров объема ( $R_s$ ) и поверхности ( $Q_s$ ).

Параметры  $R_s$  и  $Q_s$  определяются как отношение вандерваальсова объема  $V_s$  и площади поверхности  $A_s$  группы к аналогичным характеристикам стандартного сегмента и являются безразмерными величинами. В качестве стандартного сегмента в модели

UNIFAC принимается некоторая сфера так, чтобы для линейной молекулы предельного углеводорода бесконечной длины выполнялось соотношение  $z/2 (r - q) = (r - 1)$ . Для стандартного сегмента получим  $V_{ст} = 15,17 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $A_{ст} = 2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{моль}$ . Тогда  $R_s = V_s/15,17$ ;  $Q_s = A_s/2,5 \cdot 10^9$ . Величины  $V_s$  и  $A_s$  для различных групп приведены в таблицах Бонди [219].

Для вандерваальсова объема и площади поверхности молекул в относительных единицах имеем:

$$r_t = \sum_s v_s^{(t)} R_s; \quad q_i = \sum_s v_s^{(i)} Q_s.$$

Через параметры  $r_i$  и  $q_i$  учитываются размеры и форма молекулы; однако возможности модели здесь ограничены, поскольку положение групп в молекуле практически во внимание не принимается.

Концентрационная зависимость группового коэффициента активности описывается уравнением, характеризующим остаточную часть в уравнении UNIQUAC

$$\ln \Gamma_s = Q_s \left[ 1 - \ln \sum_t \bar{\theta}_t \psi_{ts} - \sum_t \left( \bar{\theta}_t \psi_{ts} / \sum_u \bar{\theta}_u \psi_{ut} \right) \right]. \quad (\text{VIII.12})$$

Здесь  $\bar{\theta}_t = Q_t \bar{x}_t / \sum_u Q_u \bar{x}_u$  — поверхностная доля группы  $t$ ;  $\bar{x}_t$  — мол. доля группы  $t$ , описываемая уравнением (VIII.5); приведенный параметр взаимодействия  $\psi_{ts}$  определяется выражением

$$\psi_{ts} = \exp(-a_{ts}/T), \quad (\text{VIII.13})$$

в котором  $a_{ts}$  — энергетический групповой параметр, показывающий меру различия в энергиях взаимодействия пар  $t-s$  и  $s-s$  и принимаемый не зависящим от температуры; для характеристики каждой пары групп, как и в моделях локального состава, вводится два энергетических параметра  $a_{st}$  и  $a_{ts}$ ,  $a_{st} \neq a_{ts}$ .

Исходя из уравнения (VIII.12), для избыточной энтальпии группы  $s$  в растворе получаем

$$-\frac{H_s}{RT} = T \frac{\partial \ln \Gamma_s}{\partial T} = Q_s \sum_t \bar{\theta}_t \left[ \frac{\psi_{ts} \ln \psi_{ts}}{\sum_u \bar{\theta}_u \psi_{us}} + \frac{\psi_{ts} \sum_u \bar{\theta}_u \psi_{ut} \ln (\psi_{ts} / \psi_{ut})}{\left( \sum_u \bar{\theta}_u \psi_{ut} \right)^2} \right]. \quad (\text{VIII.14})$$

По аналогичной формуле можно рассчитать [энтальпию  $H_s^{(i)}$ , представляющую собой избыточную энтальпию группы  $s$  в чистой жидкости  $i$ , и далее согласно выражению (VIII.6) вычислить избыточную энтальпию  $i$ -го компонента  $H_i^E$ . Однако рассматриваемый вариант модели, в которой не учитывается температурная зависимость энергетических параметров, не дает удовлетворительного описания  $H^E$  [306].

В модели UNIFAC различают основные группы и подгруппы. Подгруппы основной группы энергетически идентичны, т. е.

они имеют одни и те же энергетические параметры взаимодействия с другими группами и различаются только геометрическими характеристиками  $R_s$  и  $Q_s$ . Например, в одну основную группу «CH<sub>2</sub>» включаются подгруппы CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, C алифатических углеводородов; в группу «C=C» входят подгруппы CH<sub>2</sub>=CH, CH=CH, CH<sub>2</sub>=C, CH=C, C=C; в группу «CNH<sub>2</sub>» — подгруппы CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CHNH<sub>2</sub> и т. д.

Как уже отмечалось ранее, при разбиении молекул на группы следует учитывать взаимное влияние близко расположенных полярных групп. Именно поэтому, например, группа COOH не комбинируется из карбонильной и гидроксильной, а рассматривается как индивидуальная; самостоятельной считается и сложнэфирная группа COO, ее нельзя заменить простой суммой карбонильной и эфирной — O—групп и т. д. Различают функциональные группы, присоединенные к алифатическому и ароматическому углеводородам; как индивидуальные группы рассматриваются молекулы воды, сероуглерод, метанол, этанол, в то же время другие более высокие спирты комбинируются из групп OH и CH<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>) и т. д. Деление на основные группы проводится с учетом результатов корреляции экспериментальных данных по уравнению UNIFAC.

### Параметры модели и расчеты равновесий жидкость—пар

Таблица параметров модели UNIFAC, составленная авторами модели [295, 300, 304] в настоящее время включает 42 основные группы: (*Приложения* I, II, стр. 280 — 284). Более ранняя таблица параметров для 34 основных групп имеется в книге [91]. Как отмечают авторы модели, в существующем виде она неприменима к компонентам с нормальными температурами кипения ниже 300 К, к сильным электролитам и полимерам. Оценку представленных в *Приложении* II энергетических параметров модели UNIFAC проводили на основании экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар в бинарных системах из Дортмундского банка данных [208] (данные проверены на термодинамическую согласованность по методам Редлиха—Кистера и Ван-Несса, см. гл. VI). При расчете коэффициентов активности компонентов учитывали неидеальность паровой фазы. В качестве целевой функции при расчете параметров модели была выбрана следующая:

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{k_i} \sum_{m=1}^2 (\ln \gamma_{i j m \text{ эксп}} - \ln \gamma_{i j m \text{ расч}})^2, \quad (\text{VIII.15})$$

где  $i$  — номер системы ( $n$  — общее число рассчитываемых систем);  $j$  — номер экспериментальной точки в системе ( $k_i$  — число экспериментальных точек в  $i$ -й системе);  $m$  — номер компонента ( $m = 1, 2$ );  $\gamma_{i j m \text{ эксп}}$  и  $\gamma_{i j m \text{ расч}}$  — экспериментальные и рассчитанные по UNIFAC коэффициенты активности компонентов.

Процедура оценки параметров подробно описана в книге [91], там же на языке Фортран приведена программа расчета параметров по данным о равновесии жидкость—пар. К настоящему времени из 861 группового параметра взаимодействия для 42 групп авторами модели определены 383 параметра. Расчеты равновесий жидкость—пар с помощью не зависящих от температуры параметров, представленных в *Приложении II*, можно проводить как для бинарных, так и для многокомпонентных систем в интервале от 300 до 425 К. При этом достигается удовлетворительная точность при расчетах коэффициентов активности компонентов, достаточная для целей ориентировочного предсказания (погрешность не превышает 10 %).

Работу по оценке параметров модели, изучению возможностей метода, влияния на результаты расчетов различных способов разбиения молекул на группы интенсивно проводят как авторы модели [294—305], так и другие исследовательские группы [306—312]. Более 30 новых групповых параметров взаимодействия модели UNIFAC получено в [307]. Изучены системы с производными лактамов (подгруппы NHCO и NCO) и с ацетангидридом (группа COOCO); для систем, содержащих ацетальдегид и винилацетат, оценены параметры взаимодействия винильной группы с альдегидной и эфирной, а также альдегидной группы с эфирной (*Приложение III*, стр. 291). Впервые получены энергетические параметры для первичных, вторичных и третичных аминогрупп:

$$\begin{aligned} a_{\text{CNH}_2, (\text{C})_3\text{N}} &= -207,2; & a_{(\text{C})_3\text{N}, \text{CNH}_2} &= 107,3; \\ a_{\text{CNH}, (\text{C})_3\text{N}} &= 9656,0; & a_{(\text{C})_3\text{N}, \text{CNH}} &= 5393,0. \end{aligned}$$

Молекулу диметилформаида (DMF) рассматривали как отдельную группу и для нее рассчитывали параметры взаимодействия с группами «CH<sub>2</sub>», «ACH» и «H<sub>2</sub>O»:

$$\begin{aligned} a_{\text{CH}_2, \text{DMF}} &= 341,4; & a_{\text{DMF}, \text{CH}_2} &= -21,9; \\ a_{\text{ACH}, \text{DMF}} &= 240,9; & a_{\text{DMF}, \text{ACH}} &= 130,4; \\ a_{\text{H}_2\text{O}, \text{DMF}} &= 281,2; & a_{\text{DMF}, \text{H}_2\text{O}} &= -260,6. \end{aligned}$$

Неоднократно отмечалось, что модель UNIFAC недостаточно хорошо описывает фазовые равновесия в системах, образованных компонентами с длинной углеводородной цепью, в частности, в системах алкан—алканол, когда число углеродных атомов больше 10. Для предсказания свойств таких растворов были введены новые группы модели UNIFAC, а именно, группы (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> и (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH и для них оценены групповые параметры взаимодействия:

$$\begin{aligned} a_{\text{CH}_2, (\text{CH}_2)_5 \text{OH}} &= 422,4; & a_{(\text{CH}_2)_5 \text{OH}, \text{CH}_2} &= -234,1; \\ a_{(\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_5 \text{OH}} &= 967,7; & a_{(\text{CH}_2)_5 \text{OH}, (\text{CH}_2)_5} &= -171,9. \end{aligned}$$



Группы  $\text{CH}_2$  и  $(\text{CH}_2)_5$  полагались энергетически равноценными, т. е. параметры их взаимодействия были равными нулю. Например, молекула додеканола представляется как совокупность групп  $(\text{CH}_2)_5$ ,  $(\text{CH}_2)_5\text{—OH}$  и  $\text{CH}_3$ .

Предсказанные на основании модели UNIFAC с приведенными выше параметрами термодинамические свойства и фазовые равновесия в бинарных и трехкомпонентных системах, включающих изучаемые группы, хорошо согласуются с экспериментальными.

Оценка новых и уточнение имеющихся параметров модели UNIFAC проведена для систем алкан—алкин, алкан—алкен, алкан—целлозольв, алкен—целлозольв, перфторалкан—спирт, капролактан—спирт [306, 309—311]. Для некоторых из этих систем изучено влияние способа разбиения молекул на группы на точность предсказания фазовых равновесий. Остановимся подробнее на результатах этих исследований.

На основе изобарных данных о равновесии жидкость—пар в системах алкан—алкин [313] рассчитаны параметры взаимодействия модели UNIFAC с учетом изомерии положения тройной связи в молекулах алкинов [309]. При этом использовали больше экспериментальных данных, чем при оценке этих же параметров авторами модели [300].

Для определения параметров взаимодействия групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$  (I) в качестве исходных брали данные для систем алкан—алкин с длиной углеводородной цепи  $\text{C}_7\text{—C}_9$  при четырех давлениях 1013, 800, 533 и 267 ГПа. На основе равновесных данных о системах октан-2-октин и нонан-3-нонин при 1013, 800 и 533 ГПа определяли параметры взаимодействия групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$  (II). Для расчета усредненных параметров взаимодействия (III) были использованы все вышеперечисленные данные. Энергетические параметры модели UNIFAC, найденные с учетом положения тройной связи в молекулах алкинов (I, II) и усредненные значения (III) приведены ниже; здесь же для сравнения даны усредненные параметры взаимодействия для групп  $\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C}$  ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) (IV) из *Приложения II*:

I		II	
$a_{\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}}$	$a_{\text{C}\equiv\text{CH}, \text{CH}_2}$	$a_{\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{C}}$	$a_{\text{C}\equiv\text{C}, \text{CH}_2}$
227,0	23,63	270,3	17,31
III		IV	
$a_{\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{C}(\text{H})}$	$a_{\text{C}\equiv\text{C}(\text{H}), \text{CH}_2}$	$a_{\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{C}(\text{CH})}$	$a_{\text{C}\equiv\text{C}(\text{H}), \text{CH}_2}$
274,1	—34,94	298,8	—72,8

Полученные значения параметров  $a_s$  позволили предсказать данные о равновесии жидкость—пар для ряда систем (табл. VIII.1 и VIII.2). Из данных табл. VIII.1 следует, что рассчитанные по модели UNIFAC составы пара  $y_i$  и температуры кипения смесей гексан-1-гексин и гептан-2-гептин хорошо согласуются с экспери-

Таблица VIII.1

Равновесие жидкость—пар в системах гексан (1)—1-гексин (2) и гептан (1)—  
2-гептин (2)

$x_1$	1013 ГПа				267 ГПа			
	$t_{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	$y_1 \text{ эксп}$	UNIFAC		$t_{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	$y_1 \text{ эксп}$	UNIFAC	
			$t, ^\circ\text{C}$	$y_1$			$t, ^\circ\text{C}$	$y_1$
Гексан (1)—1-гексин (2) *								
0,151	69,73	0,192	69,63	0,193	33,31	0,210	33,38	0,201
0,252	68,86	0,302	68,88	0,298	32,19	0,324	32,57	0,316
0,351	68,08	0,399	68,03	0,393	31,47	0,423	31,94	0,412
0,513	67,43	0,534	67,67	0,534	30,84	0,555	31,33	0,552
0,642	67,31	0,638	67,49	0,640	30,63	0,644	31,07	0,656
0,700	67,35	0,688	67,56	0,694	30,63	0,693	31,02	0,704
0,742	67,40	0,724	67,62	0,732	30,66	0,726	30,98	0,735
0,863	68,02	0,841	67,96	0,844	30,90	0,839	31,16	0,855
Гептан (1)—2-гептин (2) **								
0,009	110,28	0,153	110,23	0,157	70,59	0,168	70,57	0,176
0,303	106,67	0,407	106,56	0,406	66,78	0,438	66,65	0,439
0,500	103,65	0,609	103,64	0,603	63,86	0,641	63,78	0,634
0,699	101,17	0,775	101,27	0,771	61,42	0,798	61,46	0,792
0,901	99,23	0,923	99,30	0,925	59,55	0,931	59,53	0,932

\* Расчет с параметрами I; \*\* расчет с параметрами II.

Таблица VIII.2

Равновесие жидкость—пар в системе  
октан (1) — 4-октин (2)

$x_1$	Эксперимент			UNIFAC *			UNIFAC **		
	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1013 ГПа									
0,000	0,000	1,131	1,000	0,000	1,133	1,000	0,000	1,115	1,000
0,199	0,242	1,097	1,005	0,238	1,082	1,005	0,235	1,070	1,004
0,349	0,400	1,071	1,015	0,394	1,054	1,015	0,391	1,046	1,013
0,499	0,543	1,045	1,033	0,535	1,032	1,031	0,532	1,028	1,027
0,645	0,676	1,023	1,064	0,668	1,016	1,053	0,667	1,014	1,045
0,800	0,810	1,007	1,109	0,812	1,005	1,083	0,812	1,004	1,071
1,000	1,000	1,000	1,173	1,000	1,000	1,129	1,000	1,000	1,110
267 ГПа									
0,000	0,000	1,136	1,000	0,000	1,134	1,000	0,000	1,128	1,000
0,199	0,258	1,115	1,006	0,251	1,094	1,005	0,248	1,081	1,005
0,349	0,420	1,086	1,016	0,409	1,063	1,017	0,406	1,054	1,015
0,499	0,563	1,056	1,038	0,552	1,036	1,035	0,549	1,032	1,031
0,645	0,692	1,029	1,076	0,681	1,018	1,060	0,680	1,016	1,052
0,800	0,818	1,008	1,136	0,818	1,006	1,095	0,817	1,005	1,083
1,000	1,000	1,000	1,207	1,000	1,000	1,155	1,000	1,000	1,127

\* Расчет с параметрами II; \*\* расчет с параметрами III.

ментальными данными. На примере системы октан-4-октин (табл. VIII.2) видно, что использование усредненных параметров взаимодействия (III, IV) дает большее отклонения от экспериментальных значений, чем расчет с такими параметрами модели, которые учитывают положение кратной связи (II). При этом в случае усредненных параметров (III) отклонения рассчитанных коэффициентов активности компонентов и состава паровой фазы от экспериментальных, немного меньше, чем при использовании параметров (IV).

Аналогичный подход применялся для систем алкан—алкен [306]. Получены три набора групповых энергетических параметров: для концевое положение двойной связи (I), для *цис*- и *транс*-конформаций молекул алкена (II и III). Как видно из приводимых ниже данных параметры I—III, хотя и в различной степени, отличаются от приводимых в литературе (см. Приложение II) для групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}=\text{C}$  (IV), где они определялись без учета положения двойной связи:

I	II
$a_{\text{CH}_2, \text{CH}_2=\text{C}}$	$a_{\text{CH}_2, \text{C}=\text{C}_{\text{цис}}}$
—231,3	563,4
$a_{\text{CH}_2=\text{C}, \text{CH}_2}$	$a_{\text{C}=\text{C}, \text{CH}_2}$
671,6	—184,9
III	IV
$a_{\text{CH}_2, \text{C}=\text{C}_{\text{транс}}}$	$a_{\text{CH}_2, \text{C}=\text{C}(\text{H}_2)}$
—204,4	—200,0
$a_{\text{C}=\text{C}, \text{CH}_2}$	$a_{\text{C}=\text{C}(\text{H}_2), \text{CH}_2}$
1195,0	2520

Параметры оценивали по данным о равновесии жидкость—пар в следующих бинарных системах:

I. 1-Октен-октан (1013 и 267 ГПа);

II. *цис*-2-Октен-октан (1013 ГПа); *цис*-3-октен-октан и *цис*-4-октен-октан (1013 и 267 ГПа);

III. *транс*-2-Октен-октан (1013 и 267 ГПа). Расчеты показали, что различие между энергетическими параметрами I, II, III или IV лишь весьма незначительно отражается на результатах расчета равновесных свойств систем алкен—алкан, что можно объяснить малой степенью неидеальности последних. Так, среднее отклонение расчетных температур кипения от экспериментальных при давлениях 800 и 533 ГПа в системах октан-*цис*-3-октен и октан-*цис*-4-октен (рис. VIII.1) не превышает в случае параметров (II) 0,06 и 0,08 К, а в случае параметров (IV) — 0,08 и 0,10 К. Учитывая полученные результаты, можно рекомендовать использовать при расчетах энергетические параметры взаимодействия групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}=\text{C}$ , представленные в Приложении II.

На примере смесей изомеров октена с тетрахлорэтиленом, бутанолом и метилцеллозольвом рассмотрим важный вопрос о том, каким образом способ деления молекул на группы влияет на результаты расчета парожидкостного равновесия методом UNIFAC [306, 312] (этому вопросу в литературе уделяется значительное

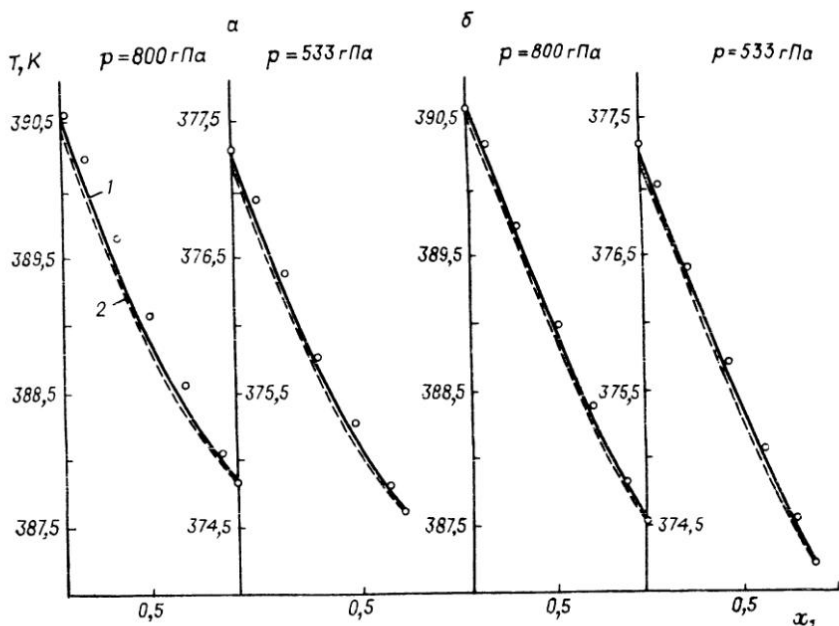


Рис. VIII.1. Концентрационная зависимость температур кипения смесей *цис*-3-октена: (I) (а) и *цис*-4-октена (I) (б) с октаном (2). Экспериментальные данные (O) и расчет по методу UNIFAC по групповым параметрам (II) (---) и (IV) (—)

внимание). Бинарные системы, образованные одним из изомеров октена с названными выше соединениями различаются по степени неидеальности.

Молекула тетрахлорэтилена рассмотрена в двух приближениях: как смесь групп Cl и C=C с параметрами взаимодействия, представленными в *Приложении II*;

как специальная группа  $C_2Cl_4$ , для которой энергетические параметры определены по данным о равновесии жидкость—пар в системах гексан—тетрахлорэтилен [314] и 1-гексен-тетрахлорэтилен при 333,15 К [312]. Получены следующие параметры модели:

$$a_{CH_2, C_2Cl_4} = 32,9; \quad a_{C_2Cl_4, CH_2} = 1,9;$$

$$a_{C_2Cl_4, C=C} = -100,3; \quad a_{C=C, C_2Cl_4} = 425,3.$$

Расчет показал, что переход к группе  $C_2Cl_4$ , как единой, не привел к заметному повышению точности расчета в интервале давлений от 1013 до 533 ГПа, а при давлении 267 ГПа результаты расчета даже ухудшились (табл. VIII.3). Последний факт можно отнести за счет неправильной передачи моделью UNIFAC температурной зависимости коэффициентов активности.

Таким образом, взаимодействие групп Cl и C=C при расчетах по модели UNIFAC проявляется слабо.

Таблица VIII.3

Оценка точности температур кипения в бинарных системах,  
образованных  $C_2Cl_4$  с октенами \*

Давление, ГПа	I		II	
	1-октен	<i>транс</i> -4-октен	1-октен	<i>транс</i> -4-октен
1013	0,16	0,39	0,07	0,21
800	0,16	0,31	0,12	0,19
533	0,25	0,32	0,28	0,27
267	0,29	0,36	0,42	0,43

\* Экспериментальные данные из [315].

Таблица VIII.4

Оценка точности расчета температур кипения в бинарных системах,  
образованных бутанолом с октенами

Изомер <i>n</i> -октена	Давление, гПа				Параметры
	1013	800	533	267	
1-Октен	0,24	0,33	0,33	0,64	I
	1,31	1,01	0,60	0,14	II
<i>цис</i> -4-Октен	0,75	0,51	0,18	0,20	I
	1,46	1,16	0,77	0,26	II
<i>транс</i> -4-Октен	0,64	0,35	0,14	0,30	I
	1,28	0,99	0,66	0,16	II
<i>цис</i> -2-Октен	1,31	—	—	0,55	I
<i>транс</i> -2-Октен	0,98	—	—	0,38	I

Для смесей изомеров октена с бутанолом получены результаты также для двух наборов групповых параметров, отвечающих различным предложенным способам разделения молекул спирта на группы:

I. Выделялась группа ССОН [91];

II. Молекулы спирта (кроме метанола) разделялись на группы типа  $CH_2$  и  $OH$  [295].

Результаты, полученные для двух вариантов разбиения молекул бутанола на группы, заметно различаются между собой, причем по старым групповым параметрам взаимодействия (I) температуры кипения предсказываются более точно (табл. VIII.4).

При расчете температур кипения смесей изомеров октена с метилцеллозольвом ( $C_3H_8O_2$ ) молекулу последнего рассматривали как смесь групп  $CH_2$ ,  $CH_2O$  и  $OH$ . Учитывая, однако, возможность взаимодействия двух близко расположенных функциональных групп (спиртовой и эфирной) в молекуле метилцелло-

зольва, ее представляли также в качестве специальной группы  $C_3H_5O_2$  с энергетическими параметрами, определенными по экспериментальным данным для систем октан—метилцеллозольв при 1013 ГПа [312] и октен—метилцеллозольв при 800 и 533 ГПа [315]. Получено:

$$a_{CH_2, C_3H_5O_2} = 286,0; \quad a_{C=C, C_3H_5O_2} = 696,9;$$

$$a_{C_3H_5O_2, CH_2} = 40,7; \quad a_{C_3H_5O_2, C=C} = 2,7.$$

Результаты расчета температур кипения с помощью двух наборов групповых параметров [с делением молекулы метилцеллозольва на группы (I) и без этого деления (II)] подтверждают предположение о проявлении «эффекта близости» эфирной и спиртовой функциональных групп (рис. VIII.2). При расчете по модели UNIFAC с набором параметров I в системах предсказывается расслаивание, не наблюдаемое экспериментально [315], в то время как при расчетах с набором параметров II удается хорошо передать зависимость температур кипения в системах метилцеллозольв—изомеры алкенов.

Приведенные примеры наглядно свидетельствуют о зависимости точности результатов расчета парожидкостного равновесия по методу UNIFAC от способа деления молекул на группы.

В Приложении II приведены параметры взаимодействия группы «CF<sub>2</sub>» (включающей подгруппы CF<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>) с некоторыми другими

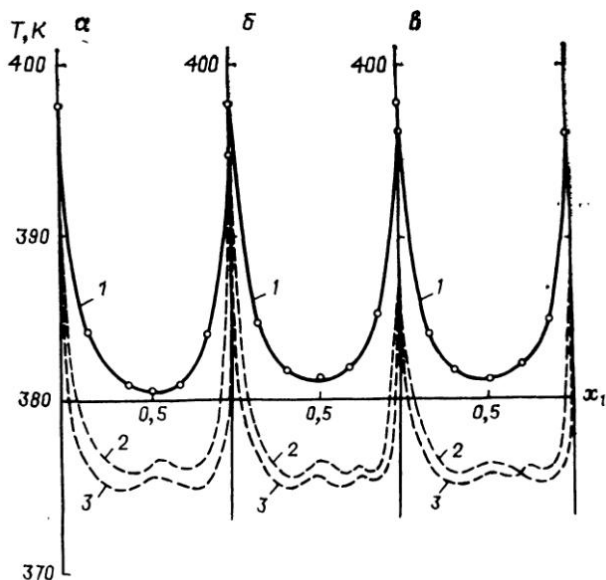


Рис. VIII.2. Концентрационная зависимость нормальных температур кипения смесей 1-октена (I) (а) *цис*-4-октена (I) (б) *транс*-4-октена (I) (в) с метилцеллозольвом (2) Экспериментальные данные (O) и расчет по методу UNIFAC без деления молекулы метилцеллозольва на группы (1), с делением спирта на группы  $CH_2$  и  $CCOH$  (2) и группы  $CH_2$  и  $OH$  (3)

группами, в частности, с группой «СН<sub>2</sub>». Однако параметров взаимодействия для группы «СF<sub>2</sub>» найдено еще очень мало. В работе [310] оценены энергетические параметры модели UNIFAC для взаимодействия группы «СF<sub>2</sub>» со спиртовой группой, когда молекула спирта разбивалась на группы в двух приближениях:

I. Группы «СН<sub>2</sub>» и «ССОН»;

II. Группы «СН<sub>2</sub>» и «ОН».

Получены следующие значения параметров:

$$a_{CF_2, CCOH} = 147,3; \quad a_{CCOH, CF_2} = 65,74;$$

$$a_{CF_2, OH} = 1276,0; \quad a_{OH, CF_2} = 419,4,$$

которые были использованы для описания равновесий жидкость—жидкость—пар в тройной системе пропанол—гептан—перфторгептан и составляющих ее бинарных системах. Точность описания оказалась в пределах нескольких процентов.

Основные применения модели UNIFAC, как уже отмечалось, связаны с предсказанием фазовых равновесий жидкость—пар. Для систем, где известны групповые параметры, модель позволяет находить коэффициенты активности компонентов в бинарных и многокомпонентных системах и далее, основываясь только на зависимости Т—р— для чистых жидкостей, проводить априорный расчет фазовых равновесий. Погрешности в расчете коэффициентов активности компонентов по модели UNIFAC не превышают нескольких процентов. Большое число рассчитанных по этой модели фазовых диаграмм жидкость—пар приведено в книге Фреденслунда и сотр. [91] и в работах других исследователей [306—312].

### Расчеты предельных коэффициентов активности, равновесий жидкость—жидкость и азеотропных характеристик

Модель UNIFAC может оказать существенную помощь при расчете предельных коэффициентов активности компонентов  $\gamma_i^\infty$  [302]. Остановимся подробнее на результатах описания  $\gamma_i^\infty$  в системах, включающих не только индивидуальные растворители, но и смешанные [316]. Модель применяли для определения  $\gamma_i^\infty$  в бинарных и тройных системах с летучими компонентами, содержащих алканола, алканы и перфторалканы. Геометрические и энергетические параметры групп взяты из *Приложений I и II*, а для взаимодействия групп СF<sub>2</sub>—ССОН использовали параметры, приведенные выше.

Результаты расчета предельных коэффициентов активности по модели UNIFAC для бинарных и тройных систем (табл. VIII.5 и VIII.6) показывают, что модель UNIFAC дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Так, для расслаивающихся бинарных систем алканол—перфторалкан средние отклонения расчетных  $\gamma_i^\infty$  от экспериментальных составляют  $\approx 5\%$  (максимальные отклонения  $\approx 25\%$ ). В системах алканол—алкан и алкан—пер-

Таблица VIII.5

**Экспериментальные и рассчитанные значения  $\gamma_i^\infty$   
в бинарных системах**

Система	$\gamma_i^\infty$ эксп	$\gamma_i^\infty$ расч	
		UNIFAC	квазихимическая модель
Гексан—перфторгексан	5,6	6,1	5,5
	18	11	17,6
Гептан—перфторгептан	8,2	8,2	7,1
	31	17	27
1-Пропанол—гексан	45	21	44
	9,7	5	6,4
1-Пропанол—гептан	41	28	41,5
	7,6	10	7,6
1-Бутанол—гептан	37	17	35
	5,2	4,6	5,3
1-Пропанол—перфторгексан	233	244	189
	225	251	179
1-Пропанол—перфторгептан	225	244	173
	400	251	323
1-Бутанол—перфторгептан	300	273	200
	300	353	226

Таблица VIII.6

**Экспериментальные и рассчитанные значения  $\gamma_1^\infty$  перфторалкана  
в тройных системах при 298,16 К**

Система	$x_2$	$\gamma_1^\infty$		
		эксперимент	UNIFAC	квазихимическая модель
Перфторгексан (1)—1-пропанол (2)—гексан (3)	0,00	18	11	17,7
	0,21	23	17	22
	0,59	45	53	48
	0,86	103	141	115
	0,91	125	172	142
	1,00	225	251	217
Перфторгептан (1)—1-пропанол (2)—гептан (3)	0,00	31	17	27
	0,31	44	33	40
	0,59	67	84	74
	0,88	150	280	210
	1,00	400	509	402
	Перфторгептан (1)—1-бутанол (2)—гептан (3)	0,00	31	17
0,34		58	36	43
0,59		100	78	72
0,85		200	196	153
1,00		300	353	270



фторалкан для алканола и перфторалкана эта модель дает заниженные по сравнению с экспериментом значения  $\gamma_i^\infty$  (максимальные отклонения  $\approx 40\%$ ).

Большое внимание уделялось выяснению возможностей метода UNIFAC при описании равновесий жидкость—жидкость и жидкость—жидкость—пар в разнообразных системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов при использовании общих параметров модели (см. Приложение II) [297, 301, 306, 317].

Равновесие жидкость—жидкость может быть рассчитано по алгоритму, предложенному авторами модели UNIFAC [91]\*, который основан на решении следующей системы уравнений:

$$\frac{n_i^{(1)}}{n^{(1)}} \gamma_i^{(1)}(n_1^{(1)}, \dots, n_k^{(1)}) = \frac{n_i^{(2)}}{n^{(2)}} \gamma_i^{(2)}(n_1^{(2)}, \dots, n_k^{(2)});$$

$$z_i = n_i^{(1)} + n_i^{(2)}, \quad (\text{VIII.16})$$

где  $i = 1, \dots, k$  ( $k$  — число компонентов);  $n^{(1)} = \sum_{i=1}^k n_i^{(1)}$ ;  $n^{(2)} = \sum_{i=1}^k n_i^{(2)}$ ;  $n_i^{(1)}$ ,  $n_i^{(2)}$  — числа молей компонента  $i$  в фазах (1) и (2);  $z_i$  — общее число молей  $i$ -го компонента в жидкой смеси.

Система (VIII.16) содержит  $2k$  неизвестных  $n_i^{(j)}$  в  $2k$  уравнениях. Для ее решения перепишем первое уравнение в форме

$$n_i^{(1)} = \frac{z_i}{[\gamma_i^{(1)}/\gamma_i^{(2)} \cdot n^{(2)}/n^{(1)} + 1]} \quad (\text{VIII.17})$$

и далее воспользуемся методом простых итераций.

Начальные приближения задаются с помощью коэффициентов  $k_i \in (0; 1)$ :

$$n_i^{(1)} = k_i z_i. \quad (\text{VIII.18})$$

Критерием окончания поиска решений служит либо равенство активностей компонентов в фазах (1) и (2) [317], либо тот факт, что  $n^{(1)}$  и  $x_i^{(1)}$  мало меняются от итерации к итерации [91]. В этом варианте точность решения при заданном брутто-составе оказывается зависящей от общего числа молей жидкой смеси  $[n^{(1)} + n^{(2)}]$ .

При исследовании равновесия жидкость—жидкость—пар особое внимание было уделено расчету составов и равновесных температур (при  $p = \text{const}$ ) или давлений (при  $T = \text{const}$ ) тройных гетероазеотропов. Расчеты проводили в предположении об идеальности паровой фазы. При этом поступали следующим образом: для жидкой смеси заданного брутто-состава рассчитывали рав-

\* Этот алгоритм можно использовать при расчетах равновесий жидкость—жидкость и по другим моделям растворов.

новесие жидкость—жидкость—пар, затем полученный состав пара использовали в качестве следующего значения брутто-состава и процедуру повторяли до тех пор, пока предыдущий и последующий составы пара не оказывались близки. Для характеристики различий между рассчитанными и экспериментальными составами жидких фаз вычисляли следующую величину:

$$\Delta = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[ \frac{\sum_{j=1}^3 |x_{ij}^{(1)} \text{ расч} - x_{ij}^{(1)} \text{ эксп}|}{3} + \frac{\sum_{j=1}^3 |x_{ij}^{(2)} \text{ расч} - x_{ij}^{(2)} \text{ эксп}|}{3} \right] \quad (\text{VIII.19})$$

$i = 1, \dots, M$  (номер ноды);  $j = 1, 2, 3$  (номер компонента).

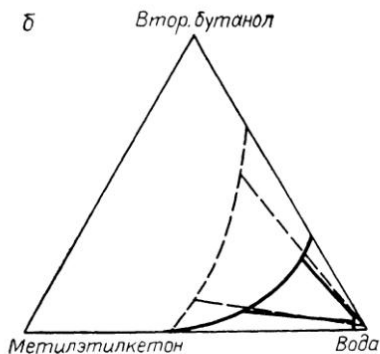
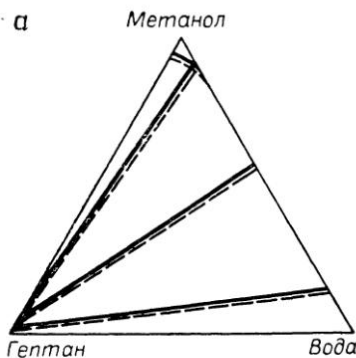
Сравнение расчетных диаграмм растворимости с экспериментальными интересно, однако, не только для выявления различий рассчитанных и экспериментальных составов жидких фаз, но и различий в направлении нод жидкость—жидкость.

По модели UNIFAC изучены равновесия жидкость—жидкость в различных системах как типа I (системы с одной парой ограничено смешивающихся компонентов с критической точкой на кривой растворимости), так и типа II (системы с двумя парами ограничено смешивающихся компонентов без критической точки). Некоторые примеры приведены на рис. VIII.3 и VIII.4.

Как видно из рис. VIII.3, *a* для системы гептан-метанол-вода, принадлежащей к типу II, расчет равновесий жидкость—жидкость по модели UNIFAC дает вполне удовлетворительные результаты. В случае системы метилэтилкетон—втор. бутанол—вода, также принадлежащей к типу II, но имеющей меньшую область расслаивания (рис. VIII.3, *b*), расчет хорошо воспроизводит направление нод, но наблюдается сильное расхождение в размерах расчетной и экспериментальной областей расслаивания.

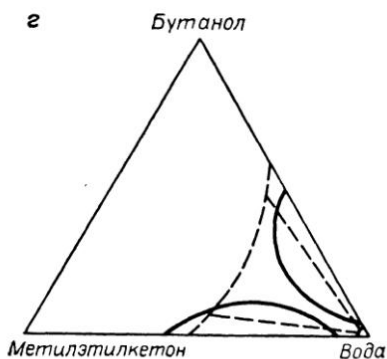
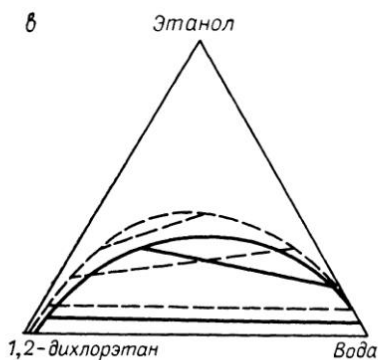
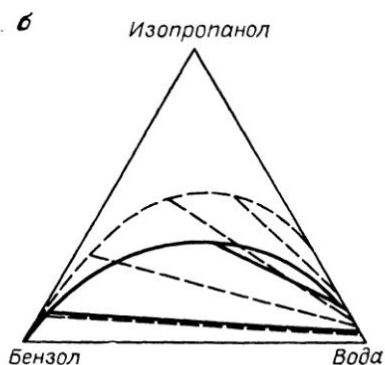
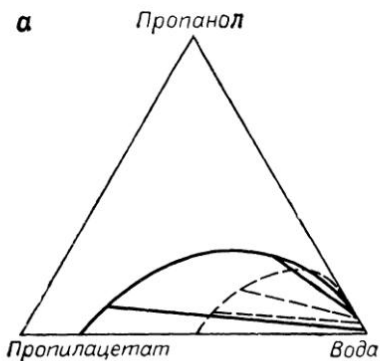
В системах пропилацетат—пропанол—вода (рис. VIII.4, *a*) и этилацетат—этанол—вода, относящихся к типу I, расчетные области расслаивания оказались значительно меньше экспериментальных. Однако видно, что рассчитанный наклон нод передается удовлетворительно. Для другой системы I типа бензол—изопропанол—вода (рис. VIII.4, *b*) при температурах кипения расчет дает близкие к экспериментальным составы жидких слоев вблизи бинарной расслаивающейся системы, но результаты ухудшаются при движении по направлению к критической точке. Аналогичная картина наблюдается и для многих других систем типа I.

Расчет по модели UNIFAC не всегда качественно верно передает направление нод жидкость—жидкость. Так, в системе 1,2-дихлорэтан—этанол—вода (рис. VIII.4, *в*) расчетные ноды жидкость—жидкость наклонены в сторону бинарной системы 1,2-дихлорэтан—этанол, однако, такой наклон не соответствует экспериментальному. Наблюдаются случаи качественно невер-



**Рис. VIII.3.** Сопоставление экспериментальных (—) и рассчитанных по методу UNIFAC (---) данных для равновесий жидкость—жидкость в системах: **а** — гептан — метанол — вода (293 К); **б** — метилэтилкетон — втор. бутанол — вода (533 гПа)

Для рис. VIII.3 и VIII.4 обозначения одинаковы



**Рис. VIII.4.** Сопоставление экспериментальных (—) и рассчитанных (---) данных для равновесий жидкость — жидкость в системах: **а** — пропилацетат — пропанол — вода (353 К); **б** — бензол — изопропанол — вода (1013 гПа); **в** — 1,2-дихлорэтан — этанол — вода (333 К); **г** — метилэтилкетон — бутанол — вода (293 К)

ного описания диаграмм растворимости по модели UNIFAC. Например, в системе метилэтилкетон — бутанол — вода (рис. VIII.4, з) наблюдаются две области расслаивания с критическими точками. Расчет же по методу UNIFAC для этой системы дает одну область расслаивания без критической точки.

Представленные выше результаты расчета фазовых равновесий жидкость—жидкость по модели UNIFAC с параметрами, оцененными из данных о равновесиях жидкость—пар, могут быть кратко подытожены следующим образом. Хорошие результаты получаются для систем типа II с большими областями расслаивания. Расчет оказывается менее точным, когда в системах типа II область расслаивания невелика. Для большинства систем типа I расчет дает качественно верные результаты, однако, во всех системах вблизи критической точки наблюдается плохое согласие расчета с экспериментом.

Результаты расчета тройных гетероазеотропов, приведенные для примера в табл. VIII.7, показывают, что расчет тройных гетероазеотропов дает удовлетворительные результаты для всех рассмотренных систем, кроме системы пропанол—пропилацетат—вода, для которой согласно предсказаниям модели тройной гетероазеотроп отсутствует. Сравнение с экспериментальными данными для систем 1, 2 и 7 показывает, что расчет предсказывает верное направление смещения состава тройных гетероазеотропов при изменении внешних условий (температуры или давления).

Поскольку попытки описания равновесий жидкость—жидкость с помощью принятых параметров модели UNIFAC (*Приложение II*) оказались не слишком успешными, были проведены специальные оценки энергетических параметров модели, которые предназначены непосредственно для расчета равновесий жидкость—жидкость [297, 301]. Для получения новых параметров использованы экспериментальные данные о растворимости в бинарных и трехкомпонентных системах, содержащиеся в банке данных [319].

Таблица (*Приложение IV*) энергетических параметров включает 32 группы. Поскольку большинство имеющихся по растворимости данных относится к интервалу температур от 283 до 313 К, то использование параметров из *Приложения IV* позволяет предсказывать равновесие жидкость—жидкость именно в этом температурном интервале. При расчете равновесий жидкость—жидкость появляется некоторая специфика в разделении молекул на группы. В частности, особо следует рассмотреть молекулы пропанола и изопропанола, так как системы, включающие эти компоненты, часто обладают диаграммами растворимости с выраженной солютропией. Для описания особенностей поведения этих систем молекулы пропанола и изопропанола выделяются как индивидуальные группы (группы P1 и P2 в *Приложении IV*).

Использование новых параметров (см. *Приложение IV*) позволило значительно повысить точность предсказания равновесий

Таблица VIII.7

## Расчет тройных гетероазетропов с помощью модели UNIFAC [318]

Т (К), р (гПа)	Состав тройн. гетероазетропа (мол. доли)		$\Delta y$ (мол. доли)	$\Delta T$	др, %
	эксперимент	расчет			
1. 1,2-Дихлорэтан — этанол — вода					
313,15	0,572	0,562	0,024	—	4,9
	0,209	0,246			
	0,217	0,192			
323,15	0,555	0,538	0,023	—	1,2
	0,221	0,256			
	0,223	0,206			
333,15	0,535	0,515	0,023	—	2,1
	0,230	0,265			
	0,234	0,220			
2. Бензол — этанол — вода					
308,15	0,650	0,616	0,023	—	1,8
	0,210	0,237			
	0,140	0,147			
318,15	0,628	0,589	0,030	—	1,7
	0,217	0,251			
	0,177	0,160			
337,15	0,564	0,541	0,029	—	3,8
	0,233	0,276			
	0,203	0,183			
1013	0,539	0,543	0,034	1,1	—
	0,228	0,275			
	0,233	0,182			
3. Толуол — этанол — вода					
1013	0,242	0,274	0,041	1,0	—
	0,432	0,461			
	0,326	0,265			
4. Пропилацетат — пропанол — вода					
1013	0,392 0,091 0,517	Нет расчетного тройного гетероазетропа			
5. Гептан — пропанол — вода					
1013	0,409	0,429	0,019	1,2	—
	0,210	0,219			
	0,381	0,352			
6. Вода — пропанол — октан					
1013	0,485	0,469	0,011	0,0	—
	0,291	0,308			
	0,224	0,223			

Т (К), р (гПа)	Состав тройн. гетероазеотропа (мол. доли)		$\Delta y$ (мол. доли)	$\Delta T$	$\delta r, \%$
	эксперимент	расчет			
7. Бензол — изопропанол — вода					
267	0,656	0,650	0,009	0,5	—
	0,156	0,149			
	0,188	0,201			
533	0,630	0,594	0,024	0,2	—
	0,177	0,179			
	0,193	0,227			
800	0,590	0,562	0,019	0,0	—
	0,191	0,196			
	0,219	0,243			
1013	0,555	0,543	0,008	0,2	—
	0,196	0,205			
	0,249	0,252			
8. Толуол — изопропанол — вода					
1013	0,280	0,255	0,028	1,4	—
	0,335	0,378			
	0,384	0,367			
9. Гептен — пропанол — вода					
1013	0,476	0,450	0,013	0,4	—
	0,191	0,198			
	0,333	0,340			

жидкость—жидкость по модели UNIFAC [297, 301]. В среднем хорошо описываются бинодали растворимости в тройных системах. Однако параметры из *Приложения IV*, как правило, приводят к неточному описанию равновесия жидкость—пар.

Таким образом, представленная формулировка модели не позволяет одновременно точно описать оба типа фазовых равновесий: жидкость—пар и жидкость—жидкость. Существование двух наборов параметров, отдельно для каждого типа равновесия, представляет значительное неудобство; непонятно, в частности, какие параметры следует использовать при расчете равновесия жидкость—жидкость—пар. В качестве одной из возможных причин различия между двумя наборами параметров (*Приложения II и IV*) можно отметить следующую.

Параметры UNIFAC, предназначенные для расчетов равновесия жидкость—пар определяли по экспериментальным данным для температур порядка 373 К, а параметры для расчета равновесий жидкость—жидкость — по данным для температур от 283 до 313 К. При этом параметры модели считаются не зависящими от температуры. Несомненно для описания данных в широком тем

пературном интервале (от 283 до 373 К) с помощью универсальных параметров требуется, прежде всего, большая гибкость модели при передаче температурной зависимости. Уточнение этой зависимости важно и в связи с задачами температурной экстраполяции данных о коэффициентах активности и фазовых равновесиях. Кроме того, удачно описывающая температурную зависимость коэффициентов активности модель оказалась бы пригодной также для описания энтальпий смешения.

Однако в том случае, когда не учитывается температурная зависимость параметров для описания равновесий жидкость—жидкость—пар, целесообразно использовать один набор параметров. При этом лучшие результаты получаются для параметров, приведенных в *Приложении II*, т. е. оцененных на основании данных о равновесии жидкость—пар.

### Учет температурной зависимости параметров модели

Первая попытка учета температурной зависимости энергетических параметров модели UNIFAC была сделана Томсенем, см. [91]. Зависимость записывалась в виде:

$$a_{ts} = q_{ts}^{(0)} + q_{ts}^{(1)}/T; \quad a_{st} = q_{st}^{(0)} + q_{st}^{(1)}/T. \quad (\text{VIII.20})$$

Таким образом, число параметров для пары групп увеличивалось от двух до четырех. Расчеты для различных систем (например, алкан—алканол, алкан—эфир, алкан—кетон) показали, что введение температурной зависимости параметров в виде (VIII.20) мало сказывается на получаемых результатах, хотя резко возрастает трудоемкость вычислений. Поэтому в дальнейшем предложенную модификацию модели UNIFAC почти не использовали при практических расчетах.

Однако аналогичная модификация модели с четырьмя энергетическими параметрами ( $\psi_{st}$ ,  $\psi_{ts}$ ,  $\psi'_{st} = \partial\psi_{st}/\partial T$  и  $\psi'_{ts} = \partial\psi_{ts}/\partial T$ ) была использована специально для расчета избыточных энтальпий [320]. Значения параметров определяли на основании экспериментальных данных об избыточных энтальпиях. Для растворов алканов со спиртами, кетонами, эфирами получена хорошая корреляция данных; удовлетворительными были результаты предсказания значений энтальпии в тройных системах. Полученные значения параметров отличались от значений, найденных по данным о равновесии жидкость—пар, и оказались непригодными для одновременного описания фазовых равновесий и теплот смешения.

Обнадеживающие результаты были получены [321] при учете температурной зависимости координационного числа  $z$  для смесей неассоциированных жидкостей, которое при первоначальной формулировке модели принималось равным 10. Предложена следующая зависимость:

$$z(T) = 35,2 - 0,1272T + 0,000147^2, \quad (\text{VIII.21})$$

применение которой позволило одновременно достигнуть успешного описания равновесия жидкость—пар и избыточной энтальпии. Оказалось возможным предсказывать равновесия жидкость—пар, пользуясь при оценке параметров только экспериментальными данными для  $H^E$ , удовлетворительные результаты получены также при описании избыточных энтальпий, когда параметры определялись на основании данных о равновесии жидкость—пар только при одной температуре. При этом в рассматриваемой модифицированной модели UNIFAC число параметров то же, что и в первоначальной, т. е. по два на каждую пару групп. К сожалению, значения параметров для модификации модели с учетом температурной зависимости координационного числа отличаются от значений параметров *Приложение II*. Несмотря на то, что для исследованных систем при  $z = z(T)$  получены хорошие результаты, число таких систем невелико, отсутствуют общие таблицы энергетических параметров. Модель не получила широкого распространения.

### Новые модификации модели

С целью одновременного описания равновесий жидкость—пар, жидкость—жидкость и энтальпий смешения была предложена модель SUPERFAC [303, 305]. В основе этой модели лежит модель UNIFAC, в которую внесены следующие изменения:

вместо уравнения (VIII.11) для комбинаторного вклада  $\ln \gamma_{i \text{ comb}}$  предложено выражение —

$$\ln \gamma_{i \text{ comb}} = \left( \ln \frac{\omega_i}{x_i} + 1 - \frac{\omega_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left( \ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right), \quad (\text{VIII.22})$$

где  $\omega_i = r_i^{2/3} x_i / \sum_j r_j^{2/3} x_j$  — модифицированная объемная доля компонента  $i$ ;

введены параметры ассоциации и сольватации; учтена температурная зависимость параметров взаимодействия групп, параметров ассоциации и сольватации.

Общий вклад остаточного члена сохраняется таким же, что и в модели UNIFAC (VIII.12), однако, выражение для группового параметра взаимодействия  $\psi_{ts}$  приобретает вид:

$$\psi_{ts} = \exp \left[ - \left( a_{ts} - \alpha_s \bar{\theta}_s^e - \sum_{u \neq s} \beta_{us} \bar{\theta}_u \right) \frac{1}{T} \right], \quad (\text{VIII.23})$$

где член  $\alpha_s \bar{\theta}_s^e$  отражает эффект ассоциации для одинаковых групп  $s$ , а член  $\sum_{u \neq s} \beta_{us} \bar{\theta}_u$  — эффект образования сольватов между группой  $s$  и соседними группами; если для группы  $s$  эффекты сольватации и ассоциации отсутствуют, то соответствующие параметры  $\alpha_s$  и  $\beta_{us}$  нулевые;  $\bar{\theta}_s = \sum_s \theta_s$ ; на основании эмпирических наблюдений степень  $e = 0,25$ .



Так как  $a_{t s}$ ,  $\alpha_s$  и  $\beta_{u s}$  считаются зависящими от температуры, в модель SUPERFAC вводится не менее шести энергетических параметров на одну пару групп.

В работах [303, 305] показано, что модель SUPERFAC может быть использована для одновременного предсказания фазовых равновесий жидкость—пар, жидкость—жидкость, а также энтальпий смешения в бинарных системах различного класса. Однако для предсказания свойств многокомпонентных систем модель оказалась непригодной. Искажения вносятся главным образом за счет параметров ассоциации и сольватации; эти эмпирически введенные параметры даже приблизительно нельзя считать постоянными в случае разных систем, т. е. они не годятся для групповой формулировки. Выяснилось, что при отбрасывании этих параметров точность предсказания свойств многокомпонентных систем улучшается. Еще один недостаток модели SUPERFAC состоит в том, что при некоторых соотношениях объема  $R_s$  и поверхности  $Q_s$  групп комбинаторная формула (VIII.22), как и приближение Гуггенгейма—Ставермана (VIII.11), дает неправдоподобно большое значение комбинаторного коэффициента активности.

Все указанные выше недостатки модели привели к тому, что она не нашла распространения. Авторами предложена новая модифицированная модель UNIFAC [305], которая в значительной степени представляет собой возвращение к старой модели без учета параметров ассоциации и сольватации.

Основные отличия модифицированной модели UNIFAC от первоначальной заключаются в ином выражении для комбинаторного члена и в учете температурной зависимости параметров взаимодействия. Комбинаторный вклад в химический потенциал описывается выражением

$$\ln \gamma_{i \text{ comb}} = \ln (\omega_i/x_i) + 1 - \omega_i/x_i, \quad (\text{VIII.24})$$

в котором  $\omega_i$  имеет тот же смысл, что и в уравнении (VIII.22).

В уравнение модифицированной модели UNIFAC не входит координационное число решетки. Групповые параметры взаимодействия  $a_{s t}$  ( $a_{s t} \neq a_{t s}$ ) зависят от температуры согласно

$$a_{s t} = a_{s t 1} + a_{s t 2} (T - T_0) + a_{s t 3} [T \ln (T_0/T) + T - T_0], \quad (\text{VIII.25})$$

где  $T_0 = 298,15$  К.

Таким образом, для каждой пары групп  $s-t$  вводятся шесть параметров  $a_{s t i}$  и  $a_{t s i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

В модифицированной модели отсутствуют параметры, описывающие сольватацию и ассоциацию, и она плохо передает равновесие жидкость—жидкость. Однако с ее помощью лучше, чем в обычной формулировке модели, предсказываются фазовые равновесия жидкость—пар в бинарных и многокомпонентных системах, правильнее передается температурная зависимость коэффициентов активности компонентов, энтальпий смешения.

Можно ожидать, что при наличии столь же полных таблиц параметров, как и для стандартной модели UNIFAC, новая модификация найдет самое широкое практическое применение.

Одно из возможных приложений групповых моделей связано с их использованием для описания растворов полимеров. Попытки непосредственного применения модели UNIFAC к таким растворам не привели к желаемым результатам. Основной причиной, вероятно, следует считать то, что для полимерных систем весьма существенную роль играют эффекты свободного объема, не учитываемые моделью UNIFAC. Успех некоторых расчетов по модели в ее стандартной формулировке [322] объясняется тем, что для изучаемых систем объемные эффекты оказались незначительными.

В работах [323] предложена модификация модели UNIFAC, предназначенная специально для расчета коэффициентов активности компонентов растворов полимеров, которая учитывает вклад свободного объема:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \text{ comb}} + \ln \gamma_{i \text{ res}} + \ln \gamma_{i \text{ fr. v.}} \quad (\text{VIII.26})$$

Первые два слагаемых передаются моделью UNIFAC, а последнее — выражением:

$$\ln \gamma_{i \text{ fr. v.}} = 3c_i \ln \frac{\tilde{V}_i^{1/s} - 1}{\tilde{V}^{1/s} - 1} - c_i \left( \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}} - 1 \right) \left( 1 - \frac{1}{\tilde{V}_i^{1/s}} \right)^{-1}, \quad (\text{VIII.27})$$

где  $\tilde{V}_i$  и  $\tilde{V}$  — приведенные объемы, относящиеся к чистому  $i$ -му компоненту и к смеси;  $c_i$  — число внешних степеней свободы для  $i$ -й молекулы (параметр, введенный Пригожиным [324]).

Помимо указанных выше модификаций модели UNIFAC, ее совершенствование может идти и по пути уточнения комбинаторного вклада. Эта задача является общей для всех групповых моделей, в частности, и групповых квазихимических моделей.

### VIII.3. КВАЗИХИМИЧЕСКИЕ ГРУППОВЫЕ МОДЕЛИ

Сохраняя общие черты рассмотренных выше групповых моделей (предположение об аддитивности вкладов групп, разделение остаточного и комбинаторного вкладов в избыточные функции), квазихимические модели обладают той особенностью, что оценка чисел пар разного рода, образуемых соседними группами (чисел контактов), проводится в квазихимическом приближении. Все эти модели являются по существу развитием модели Баркера—Гуггенгейма (см. разд. VII.8).

В большинстве работ рассматриваются модели, основанные на представлении о системе без вакансий и предназначенные, подобно самой модели Баркера, исключительно для описания функций  $G^E$ ,  $H^E$  жидких растворов [279, с. 87; 325—327]. Предложен вариант модели, учитывающий вклад свободного объема и позволяющий включить в рассмотрение также объемные эффекты

смешения [328]. Возможность одновременного описания и жидкой, и паровой фазы дает дырочная квазихимическая групповая модель (см. гл. IX).

Впервые групповая квазихимическая модель растворов была сформулирована Кехияяном и сотр. [325]. Отличие этой модели от модели Баркера состоит прежде всего в том, что вместо контактных участков молекулы рассматриваются группы в целом, и параметры взаимодействия предполагаются для данной пары групп постоянными при заданной температуре, независимо от того, какой конкретно молекуле принадлежат группы. По-иному интерпретируются величины  $r_i$  и  $q_i$ , которые уже не связаны с определенной геометрией решетки, а имеют смысл общего объема и поверхности молекулы и находятся по таблицам Бонди [220].

Величина  $z$  выступает скорее не как координационное число, а как параметр, позволяющий учесть ориентационную упорядоченность (предельный случай  $z \rightarrow \infty$  отвечает отсутствию упорядоченности). Авторы нашли, что в случае систем, молекулы которых неоднородны по структуре, т. е. содержат различные группы, изменение числа  $z$  для групп влияет на асимметрию рассчитанных кривых избыточных функций (в наибольшей степени это влияние проявляется для растворов с одним полярным компонентом). Координационное число рассматривают как варьируемый параметр и допускают, что различным группам можно приписывать разные значения  $z$ . Хотя, вообще говоря, такой подход возражения не вызывает, возникают трудности в применении его к многокомпонентным системам.

При использовании модели учитывается температурная зависимость энергии взаимодействия, при этом в общем случае для каждой пары разноименных групп вводится три энергетических параметра. Расчеты по модели проводили для многих систем, включающих алканы, бензол, алкилбензолы, алканоны, фенилалканоны, амины, алифатические и ароматические эфиры, альдегиды, хлоралканы. В числе исследуемых свойств были  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $\gamma_i^\infty$ , взаимная растворимость жидкостей.

Показано, что модель хорошо описывает смеси неполярных и слабо полярных жидкостей, но результаты для растворов сильно ассоциированных жидкостей, например, спиртов неудовлетворительны. Несколько лучшее описание дает модификация модели, названная DISQUAC (*DISpersive QUAsi Chemical model*), где помимо квазихимического, вводится «дисперсионный» вклад, оцениваемый в приближении беспорядочной смеси [329]. Однако и эта модификация не обеспечивает хороших результатов для сильно ассоциированных смесей. Несколько иные и близкие друг другу варианты групповой квазихимической модели рассмотрены в работах [326, 327].

Специфика подхода [326] состоит в том, что на сложных группах выделяются различные контактные участки (допустим, на

гидроксильной группе — контактные участки О и Н, как и в модели Баркера, разд. VII.8). Такое сочетание группового описания с моделью контактных участков позволяет лучше передать ориентационные эффекты и ассоциацию, чем модели, рассматривающие группу в целом. Детализация модели контактных участков позволяет отказаться от варьирования координационных чисел для групп, которое требуется для модели [325], и в то же время хорошо описывать, в частности, сильно ассоциированные системы, что будет показано далее на примере растворов спиртов.

### Применение модели к некоторым ассоциированным системам

Остановимся подробнее на модели [326] и ее применении для расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий в бинарных и трехкомпонентных растворах неэлектролитов. Комбинаторная составляющая  $\ln \gamma_i^{comb}$  согласно модели определена формулой (VIII.11), т. е. так же, как и в модели UNIFAC. Оценка объема и поверхности групп также проводится по таблицам Бонди [220], но объем  $v^*$  и поверхность  $a^*$  стандартного сегмента выбирается в соответствии с рекомендациями работы [330].

Их молярные значения следующие:

$$v^* = 4,731 (z - 2)/z \text{ см}^3/\text{моль}; \quad 2a^* = 6,259 \cdot 10^8 z \text{ см}^2/\text{моль},$$

т. е. при  $z = 10$

$$v^* = 18,92 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad a^* = 3,13 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{моль}$$

(в модели UNIFAC соответственно 15,169 см<sup>3</sup>/моль и 2,5 · 10<sup>9</sup> см<sup>2</sup>/моль).

Величина остаточного вклада  $\ln \gamma_i^{res}$  получается, как уже отмечалось, при переходе в общих формулах Баркера к суммированию только по типам групп. Для рассматриваемого члена в [326, первая ссылка] предложена следующая модифицированная форма

$$\ln \gamma_i^{res} = zq_i \sum_s \alpha_s(i) \ln (X_s/X_{s(i)}), \quad (\text{VIII.28})$$

где  $X_s$  ( $s$  — номер групп) — решение системы уравнений

$$X_s \sum_t \alpha_t X_t \eta_{st} = 1. \quad (\text{VIII.29})$$

Здесь  $\eta_{st} = \exp(-w_{st}/RT)$ ;  $w_{st}$  — молярная энергия взаимообмена для контактов  $s-t$ ;  $\alpha_s(i) = q_s(i)/q_i$  — поверхностная доля группы  $s$  в чистом компоненте  $i$ ;  $\alpha_s = \sum_i q_s(i)x_i / \sum_j q_j x_j$  — поверхностная доля группы  $s$  в растворе;  $q_s(i)$  — площадь поверхности группы (контактного участка)  $s$  в молекуле  $i$ ;  $q_i = \sum_s q_s(i)$  — площадь поверхности молекулы  $i$  (все в относительных единицах);  $X_s(i)$  — решение системы уравнений (VIII.29) для чистого компонента  $i$ .

Удобство переменных  $X_s$  по сравнению с обычно используемыми  $X_s^* = X_s \alpha_s$  [325] состоит в том, что с изменением концентрации раствора они изменяются меньше, чем переменные  $X_s^*$ . В предельно разбавленных растворах переменные  $X_s$  остаются конечными и уравнения модели могут служить, в частности, для расчетов коэффициентов активности при предельном разбавлении. Для атермического раствора, т. е. в случае, когда  $\eta_{s,t} = 1$  при любых значениях  $s$  и  $t$   $X_s = 1$  для всех концентраций раствора.

Избыточная энтальпия раствора определяется следующим выражением:

$$H^E = \frac{Nz}{2} \sum_j q_j x_j \sum_{s,t} \left( \alpha_s \alpha_t X_s X_t - \sum_i \theta_i \alpha_{s(i)} \alpha_{t(i)} X_{s(i)} X_{t(i)} \right) \eta_{s,t} h_{s,t}, \quad (\text{VIII.30})$$

где  $\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$ ;  $h_{s,t} = \frac{\partial (w_{s,t}/T)}{\partial (1/T)}$  — энтальпия взаимообмена для контактов  $s-t$ .

Температурная зависимость энергий взаимообмена  $w_{s,t}$  в общем случае представляется в виде:

$$\frac{w_{s,t}(T)}{T} = \frac{w_{s,t}^0}{T_0} + \frac{h_{s,t}^0}{T_0} \frac{T_0 - T}{T} + C_{p_{s,t}} \left( \ln \frac{T_0}{T} - \frac{T_0 - T}{T} \right). \quad (\text{VIII.31})$$

Температурная зависимость  $h_{s,t}$  учитывается с помощью параметра  $C_{p_{s,t}} = \partial h_{s,t} / \partial T$ , называемого теплоемкостью взаимообмена. В этом случае взаимодействие пары  $s-t$  характеризуется тремя параметрами:  $w_{s,t}^0$ ,  $h_{s,t}^0$  и  $C_{p_{s,t}}$ . Однако в ряде систем, где для оценки  $C_{p_{s,t}}$  недостаточно данных, этот параметр приравнивается нулю и для пары разноименных групп учитываются два параметра:  $w_{s,t}^0$  и  $h_{s,t} = h_{s,t}^0$ . Это приближение обычно оказывается удовлетворительным, если расчеты охватывают небольшой температурный интервал.

Модель применяли для расчетов  $G^E$ ,  $H^E$ , предельных коэффициентов активности, равновесия жидкость—пар и взаимной растворимости жидкостей в бинарных и тройных системах, образованных алканами, алканолами, перфторалканами [316, 326, 331, 332]. Исследовались также смеси алканов и алканолов с целлозольями [331, 333], алкенами и алкинами [334]. Рассмотрим некоторые результаты приложения модели.

Деление молекул на группы было следующим:

I. Молекулы алканов образованы группами « $\text{CH}_2$ », включающими подгруппы  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ , которые считали эквивалентными по энергетическим характеристикам;

II. Молекулы алкенов и алкинов содержат группы « $\text{CH}_2$ » и соответственно группы « $\text{C}=\text{C}$ » или « $\text{C}\equiv\text{C}$ »;

III. Молекулы перфторалканов — группы « $\text{CF}_2$ », состоящие из энергетически эквивалентных подгрупп  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_2$ ;

## Геометрические параметры квазихимической групповой модели

Условно принято:  $r_H = 0$ ;  $r_O = r_{OH}$ , поскольку конкретные значения  $r_H$  и  $r_O$  не существенны

Тип группы или подгруппы	$r$	$q$
CH <sub>3</sub>	0,722	0,6773
CH <sub>2</sub>	0,5406	0,4313
CH <sub>2</sub> =CH	1,0785	0,9393
CH=CH	0,8952	0,6901
CH=C	1,0352	0,8704
C=C	0,8512	0,6272
H	0	0,1
O	0,4248	0,3664
O'	0,1955	0,1917
CF <sub>3</sub>	1,1271	1,1025
CF <sub>2</sub>	0,8101	0,7349

IV. Молекулы алканолов — группы «CH<sub>2</sub>» и гидроксильную группу, имеющую энергетически неэквивалентные контактные участки H и O, которые условно будем называть группами H и O.

V. Молекулы целлозольвов включают группы «CH<sub>2</sub>», эфирную группу «O'» и гидроксильную группу с контактными участками H и O.

При определении геометрических параметров групп H и O в модели учитывалось, что комбинаторная составляющая термодинамических функций зависит лишь от суммарных значений  $r_{OH} = r_H + r_O$  и  $q_{OH} = q_H + q_O$ , но на остаточный вклад влияет значение каждой из величин  $q_H$  и  $q_O$ . При этом величины  $q_{H^z}$  и  $q_{O^z}$  (в модели Баркера имеющие смысл числа контактных участков) должны отразить способность гидроксильной группы образовывать одну водородную связь через водород и две связи через кислород.

Однако, имея смысл некоторых эффективных характеристик, эти параметры могут в модели принимать значения, несколько отличные от единицы для  $q_{H^z}$  и от двух для  $q_{O^z}$  (таблицы Бонди при  $z = 10$  дают  $q_{OH^z} = 4,6$ ). Расчеты с различными значениями  $q_{H^z}$  и  $q_{O^z}$  показали, что результаты чувствительны к способу разбиения поверхности на группы и целесообразно выбрать  $q_{H^z} = 1$ ;  $q_{O^z} = q_{OH^z} - 1$ , так как в этом случае наблюдается наилучшее согласие с экспериментом. Геометрические параметры модели приведены в табл. VIII.8.

Для выявления чувствительности модели к значению координационного числа  $z$  для систем алканол—алкан были вычислены термодинамические функции при  $z = 10$  и  $z = 4$  [326, первая ссылка]. Результаты в обоих случаях оказались близкими, значения энергетических параметров модели при различных  $z$  были

практически неизменными. В связи с этим все дальнейшие расчеты по этой модели проводились при  $z = 10$ .

Заметим, что при расчетах, где группы рассматривались в целом и отдельные контактные участки не выделялись, для ряда систем с ориентационными эффектами было обнаружено заметное влияние координационного числа  $z$  на асимметрию рассчитанных концентрационных кривых избыточных термодинамических функций [335]. В этом случае, по-видимому, координационное число  $z$  выступает в роли дополнительного параметра, отражающего в некоторой степени ориентационные эффекты. При более детальном описании специфических взаимодействий необходимость в варьировании  $z$  отпадает.

Энергетические параметры модели оценивали по экспериментальным данным о коэффициентах активности и энтальпиях смешения в бинарных системах. В качестве целевой функции при этом использовали следующую

$$f = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{k_i} \sum_{m=1}^2 (|\ln \gamma_{ijm}^{\text{расч}} - \ln \gamma_{ijm}^{\text{эксп}}|) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{k_i} \left| \frac{H_{ij}^E \text{ расч} - H_{ij}^E \text{ эксп}}{H_{ij}^E \text{ эксп}} \right|, \quad (\text{VIII.32})$$

где  $\gamma_{ijm}$  — коэффициент активности  $m$ -го компонента ( $m = 1, 2$ );  $H_{ij}^E$  — энтальпия смешения для  $j$ -го состава  $i$ -й системы;  $n$  — число систем;  $k_i$  — общее число исследованных составов для  $i$ -й системы.

Полученные энергетические параметры модели представлены в табл. VIII.9.

Групповая квазихимическая модель позволила с удовлетворительной точностью описывать данные о равновесиях жидкость—пар и жидкость—жидкость в бинарных и тройных системах (рис. VIII.5; VIII.6; табл. VIII.10—VIII.12). Как видно из рис. VIII.5, для системы гексан—пропанол (рис. VIII.5, *a*) получено хорошее согласие с экспериментом давления и состава пара, равновесного с раствором. Для системы гептан—перфторгептан (рис. VIII.5, *b*) расчет с большой точностью передает наблюдающуюся в эксперименте область расслаивания. Хорошо предсказываются фазовые равновесия в системах алкан—алкен и алкан—алкин (см. табл. VIII.11).

Хорошо согласуются с экспериментом результаты расчета равновесия жидкость—жидкость и гетероазетропов для смесей алканол—перфторалкан, характеризующихся малой взаимной растворимостью компонентов (см. табл. VIII.10).

Результаты предсказания равновесия жидкость—жидкость в тройных системах пропанол—гексан—перфторгексан и пропа-

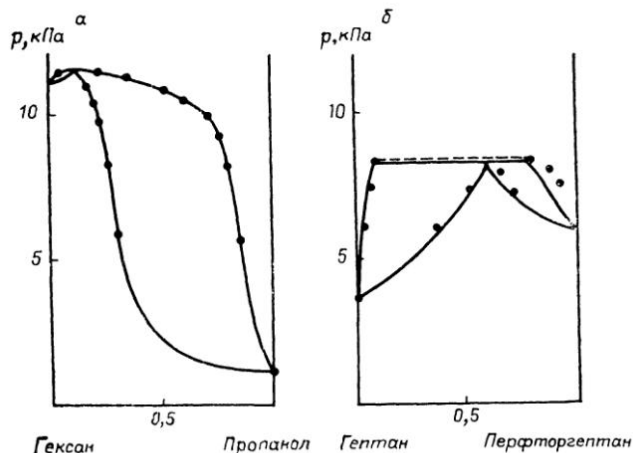


Рис. VIII.5. Диаграммы фазовых равновесий для бинарных систем гексан — пропанол (а) и гептан — перфторгептан (б) при 298,15 К  
Экспериментальные данные (○) и расчет (—)

нол—гептан—перфторгептан представлены на рис. VIII.6; как следует из него, для системы с гептаном наблюдается хорошее согласие с экспериментом, чего нельзя сказать о системе с гексаном. Неправильный тип диаграмм во втором случае обусловлен тем, что для системы гексан—перфторгексан при 298,15 К модель дает расслаивание, не обнаруживаемое экспериментально. Так как указанная температура близка к критической температуре расслаивания (293,15 К), то даже небольшие ошибки в  $G^E$  приводят к качественному несоответствию между результатами расчета и эксперимента.

Большое внимание в квазихимической групповой модели уделяется описанию энтальпий смешения. В отличие от модели UNIFAC в ее обычной формулировке эта модель позволяет предсказывать энтальпии смешения в бинарных и тройных системах с удовлетворительной точностью, что было продемонстрировано

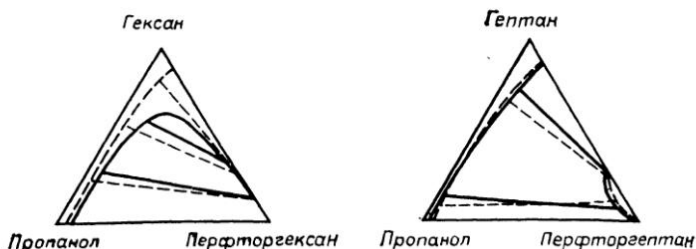


Рис. VIII.6. Диаграммы равновесия жидкость—жидкость в тройных системах пропанол—гексан (а), гептан (б) — перфторгексан (а), перфторгептан (б) при 298,15 К  
Экспериментальные данные (—) и расчет (— — —)



Таблица VIII.9

## Энергетические параметры модели [326, 333, 334]

$\tilde{w}_{st}^0 = w_{st}(T_0)/RT_0$ ;  $\tilde{h}_{st}^0 = h_{st}(T_0)/RT_0$ ;  $\tilde{c}_{p_{st}} = c_{p_{st}}/R$ .  $T_0$  — стандартная температура, при которой оценивали значения параметров  $w_{st}^0$  и  $h_{st}^0$

Тип контакта $s-t$	$\tilde{w}_{st}^0$	$\tilde{h}_{st}^0$	$\tilde{c}_{p_{st}}$	$T_0$
CH <sub>2</sub> —O	0,497	0,577	2,119	298,15
CH <sub>2</sub> —H	0,497	0,577	2,119	298,15
CH <sub>2</sub> —C=C	0,0116	0,0241	—0,0367	328,15
C=C—O	0,2386	0,5402	—1,1664	377,15
C=C—H	0,2386	0,5402	—1,1664	377,15
CH <sub>2</sub> —CH≡C	0,0932	0,2360	—0,1971	375,15
CH <sub>2</sub> —C≡C	0,1115	0,2833	—0,2644	380,15
H—O	—4,365	—4,079	—21,08	298,15
CH <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub>	0,0556	0,0634		298,15
CF <sub>2</sub> —O	0,5155	0,4407		298,15
CF <sub>2</sub> —H	0,7829	0,4960		298,15
H—O'	—1,6			308,15
CH <sub>2</sub> —O'	0,336			308,15

Таблица VIII.10

## Расчеты фазовых равновесий в системах алканол—перфторалкан

Система	Состав слоев				Состав гетеро-азеотропа		$p$ , кПа	
	$x_1^{(1)}$ , 100 %		$x_1^{(2)}$ , 100 %		$y_1$ , 100 %			
	экспери-мент	расчет	экспери-мент	расчет	экспери-мент	расчет	экспери-мент	расчет
Пропанол (1)— перфторгексан (2)	99,48	99,76	0,88	0,79	8,0	8,5	32,40	31,81
перфторгептан (2)	99,66	99,66	0,83	0,85	21,4	21,2	13,19	12,81

Таблица VIII.11

## Оценка надежности корреляции концентрационной зависимости коэффициентов активности и избыточных энтальпий смешения уравнениями квазикимической групповой модели

Система	$T$ (K), $T$ (p) $p$ (кПа)	$\Delta\gamma_i$		$\Delta(\Delta H^E)$ , Дж/моль	
		среднее	макси-мальное	среднее	макси-мальное
1-Гексен—гексан	333,2 298,2	0,0026	—0,0109	1,7	6,0
1-Гептен—гептан	328,2 298,2	0,0169	0,0479	1,8	—6,5

Система	$T$ (K), $p$ (кПа)	$\Delta \gamma_i$		$\Delta (\Delta H^E)$ , Дж/моль	
		среднее	максимальное	среднее	максимальное
1-Октен—октан	101,325	0,0019	-0,0045		
	298,2			0,8	-2,0
	308,2			0,8	-1,9
Гептан-1-гептин	318,2			0,8	-2,7
	101,325	0,0023	-0,0057		
	26,664	0,0055	-0,0134		
Октан-1-октин	298,2			18	-55
	318,2			19	-35
	101,325	0,0036	0,0087		
Нонан-1-нонин	53,329	0,0030	0,0093		
	298,2			7	-20
	318,2			7	-15
Октан-2-октин	101,325	0,0051	0,0196		
	26,664	0,0023	-0,0060		
	298,2			8	19
Октан-3-октин	318,2			10	30
	101,325	0,0081	0,0310		
	53,329	0,0122	0,0605		
Октан-4-октин	26,664	0,0102	0,0362		
	298,2			9	18
	318,2			6	13
Нонан-3-нонин	298,2			7	11
	318,2			5	-12
	298,2			8	14
Нонан-3-нонин	318,2			3	-9
	79,993	0,0030	-0,0131		
	53,329	0,0041	0,0122		
	26,664	0,0047	-0,0155		

Таблица VIII.12

Предсказание давления насыщенного пара ( $p$ )  
в тройной системе 1-гептан (1)—гептан (2)—октан (3) при 328,15 К  
с помощью квазихимической групповой модели

Состав раствора [10, первая ссылка]			$p$ , гПа	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	эксперимент	расчет
0,246	0,182	0,572	161	158
0,422	0,385	0,193	238	223
0,555	0,241	0,204	236	227
0,206	0,569	0,225	211	208
0,314	0,362	0,324	203	198
0,200	0,200	0,600	159	152
0,400	0,100	0,500	182	176
0,300	0,300	0,400	193	186
0,100	0,600	0,300	196	192

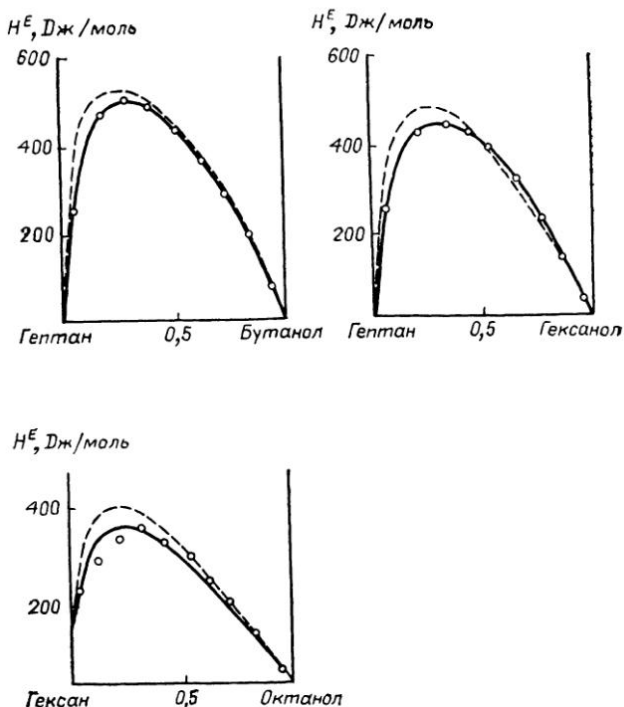


Рис. VIII.7. Энтальпии смешения  $H^E$  для систем алкан—алканол при 288, 15 К  
 Экспериментальные данные (O) и расчет при  $h_{s,t} = h_{s,t}^{\circ}$  (---) и  $h_{s,t} = h_{s,t}(T)$  (—)  
 [уравнение (VIII.31)]

на примере систем алкан—алканол (рис. VIII.7, VIII.8) [326], алкан—алкен и алкан—алкин [см. табл. VIII.11, VIII.12, рис. VIII.9] [334]. Результаты предсказания энтальпий смешения значительно улучшаются при учете температурной зависимости энтальпий взаимнообмена, т. е. при использовании формулы (VIII.31).

С помощью групповой квазихимической модели предсказывались предельные коэффициенты активности компонентов в бинарных и трехкомпонентных системах, содержащих алканы, алканола и перфторалканы (см. табл. VIII.5 и VIII.6). Если учесть значительность интервала изменения величин  $\gamma_i^{\infty}$  для исследо-

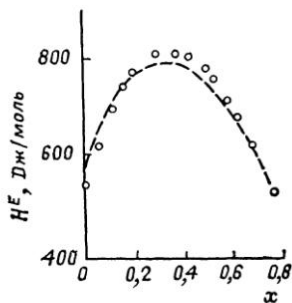


Рис. VIII.8. Энтальпии смешения  $H^E$  в тройной системе додеканол — пропанол — ундекан (298,15 К) по секущей  $x_{C_{11}H_{24}}/x_{C_{12}H_{26}OH} \approx 4/1$ .  
 Экспериментальные данные (O) и расчет (—)

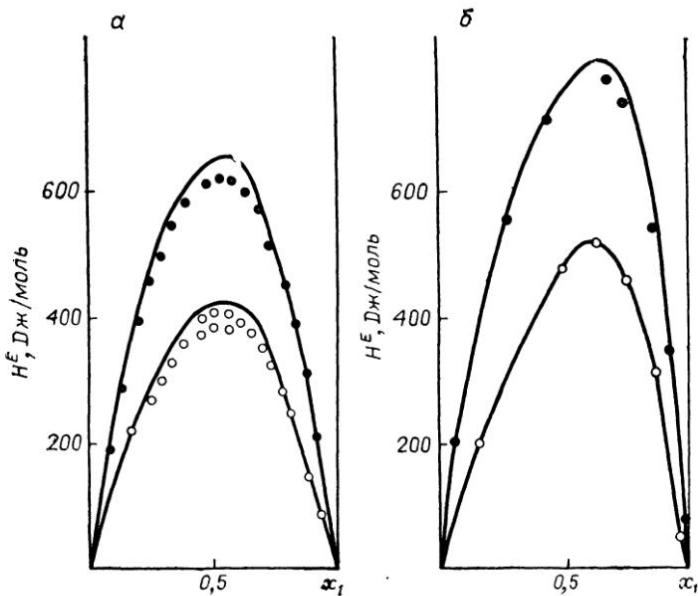


Рис. VIII.9. Энтальпии смешения  $H^E$  для систем алкан—алкены:

*a* — 1-гексен — гексан (●); 3-гексен—гексан (○);  
*б* — 1-гексен — декан (●); 3-гексен—декан (○).  
 Экспериментальные данные (● и ○) и расчет

ванных систем, а также принять во внимание возможные погрешности в экспериментальных значениях, то в целом результаты предсказания величин  $\gamma_i^\infty$  по квазихимической групповой модели можно считать удовлетворительными [316, 332]. Модель передает характер изменения предельных коэффициентов активности при изменении длины молекулярной цепи растворенного вещества и растворителя, отражает их температурную зависимость. Как видно из табл. VIII.5, наибольшие расхождения между результатами расчета и эксперимента (от 18 до 30 %) наблюдаются для гексана в пропаноле и для алканолола в расслаивающихся системах алканол—перфторалкан, где значения предельных коэффициентов активности составляют несколько сотен.

Для тройных систем алкан (1)—перфторалкан (2)—алканол (3) среднее отклонение рассчитанных значений  $\gamma_2^\infty$  от экспериментальных составляет 15 %. Модель правильно передает характер изменения предельных коэффициентов активности при изменении состава бинарного растворителя, причем точность предсказания оказалась лучше, чем при расчетах с помощью модели UNIFAC (см. табл. VIII.6).

Таким образом, рассматриваемая модель позволяет удовлетворительно предсказывать избыточные термодинамические функции и фазовые равновесия в различных смесях неэлектролитов, даже

с такими сильно ассоциированными компонентами, как спирты. Представляется, что выделение контактных участков Н и О на гидроксильной группе явилось важным моментом описания. Отметим, что модель [327], где такого выделения не проводилось, дала для растворов алканол—алкан менее точные результаты, чем модель [326].

### Модель растворов с образованием внутримолекулярных водородных связей

Особый случай — это растворы, в которых возможно образование не только меж-, но и внутримолекулярных связей. К таким системам относятся, в частности, растворы целлозольвов (моноэфиры этиленгликоля), где внутримолекулярная водородная связь возникает между водородом гидроксила и кислородом эфирной группы. Компонент, способный к образованию внутримолекулярных связей, обозначим через А.

Модель Баркера и рассмотренные выше квазихимические групповые модели не различают внутримолекулярных и межмолекулярных связей. В соответствии с этими моделями в бесконечно разбавленном растворе какие-либо контакты между группами (контактными участками) молекул растворенного вещества А отсутствуют, имеются контакты только с молекулами растворителя (В). В действительности же внутримолекулярные связи образуются и при  $x_A \rightarrow 0$ , что должно заметно влиять на парциальные избыточные функции компонента А при его малых концентрациях.

Модификация квазихимической групповой модели для описания растворов, в которых один из компонентов образует и межмолекулярные, и внутримолекулярные водородные связи, предложена в работе [333]. Эта модель сочетает обычный вариант квазихимической групповой модели с теорией ассоциативных равновесий.

Считаем, что бинарный раствор А—В состоит из трех форм:  $A_c$  — молекула А, в которой имеется внутримолекулярная связь (циклическая форма),  $A_l$  — молекула А без внутримолекулярной связи (линейная форма) и молекула В. Согласно условиям химического равновесия

$$\mu_{A_c} = \mu_{A_l} = \mu_A. \quad (\text{VIII.33})$$

Применяя формулы квазихимической групповой модели [326] для оценки избыточных химических потенциалов молекулярных форм  $A_c$  и  $A_l$ , из равенства (VIII.33) получим:

$$\gamma_A = x_{A_c} \tilde{\gamma}_{A_c} / x_A x_{A_c}^{(A)} \tilde{\gamma}_{A_c}^{(A)}, \quad (\text{VIII.34})$$

где

$$\ln \tilde{\gamma}_{A_c} = \ln \gamma_{A_c \text{ comb}} + z \sum_s q_s (A_c) \ln \tilde{X}_s; \quad (\text{VIII.35})$$

$$\ln \gamma_B = \ln \gamma_{B \text{ comb}} + z \sum_s q_s (B) \ln [\tilde{X}_s / \tilde{X}_s (B)]; \quad (\text{VIII.36})$$

величины  $\bar{X}_s$  являются решениями системы уравнений (VIII.29);  $\bar{X}_{s(B)}$  — соответствующие величины для чистого вещества В; переменные с верхним индексом (А) в выражении (VIII.34) относятся к циклической форме в чистой жидкости А.

Для расчета коэффициента активности по формулам (VIII.34)—(VIII.36) помимо той информации, которая требуется в обычном варианте квазихимической групповой модели (геометрические параметры групп рассматриваемых молекулярных форм\*, энергетические параметры взаимодействия), дополнительно нужно знать концентрацию циклической формы в растворе заданного состава ( $x_{A_c} + x_{A_l} = x_A$ ). В соответствии с моделью:

$$\ln(x_{A_l}/x_{A_c}) = \ln \bar{y}_{A_l} - \ln \bar{y}_{A_c} + c_A, \quad (\text{VIII.37})$$

где величина  $\ln \bar{y}_{A_c}$  определяется формулой (VIII.35); величина  $\ln \bar{y}_{A_l}$  — аналогичным выражением;  $c_A$  — постоянная для вещества при данной температуре; этот параметр, не зависящий от природы и концентрации компонента В, можно найти, если имеются данные о значениях  $x_{A_c}$  и  $x_{A_l}$  для любого раствора, в частности, бесконечно разбавленного:

$$c_A = \ln k_\infty - \ln(\bar{y}_{A_l}^\infty/\bar{y}_{A_c}^\infty). \quad (\text{VIII.38})$$

Здесь  $k_\infty = \lim(x_{A_c}/x_{A_l})$ ; величины  $\bar{y}_{A_c}^\infty$  и  $\bar{y}_{A_l}^\infty$  относятся к бесконечному разбавлению (именно через них проявляется влияние растворителя В на значение  $k_\infty$ ).

По спектральным данным для метилцеллозоля, растворенного в гексане,  $k_\infty = 1,94$  при  $T = 308,15$  К [336]. Так как в других целлозолях гидроксил и эфирный кислород разделены тем же мостиком  $(\text{CH}_2)_2$ , разумно принять, что и для гомологов метилцеллозоля в гексане значение  $k_\infty$  приблизительно такое же. Подстановка  $k_\infty$  в формулу (VIII.38) позволяет найти  $c_A$  для рассматриваемого целлозоля. Далее, концентрации форм  $A_c$  и  $A_l$  для произвольного состава раствора могут быть рассчитаны по уравнению (VIII.37), которое рассматривается совместно с (VIII.35) и с аналогичным выражением для  $\ln \bar{y}_{A_l}$  (задача может быть решена итерационно). Подстановка найденных значений  $x_{A_c}$  и  $\bar{y}_{A_c}$  в формулу (VIII.34) дает  $\gamma_A$  при заданном составе раствора  $x_A$ .

Параметры модели, определенные для растворов целлозоля—гексан (в частности, значение  $c_A$  для разных целлозолей) (см.

\* Объем двух молекулярных форм  $A_c$  и  $A_l$  можно считать одинаковым, но площади поверхности, способной образовывать внешние контакты, у этих форм разные. На поверхности формы  $A_c$  отсутствует контактный участок Н, уменьшена площадь контактного участка эфирного кислорода. Если для формы  $A_l$  она составляет  $q_0z$ , то для формы  $A_c$  это  $q_0z - 1$ .

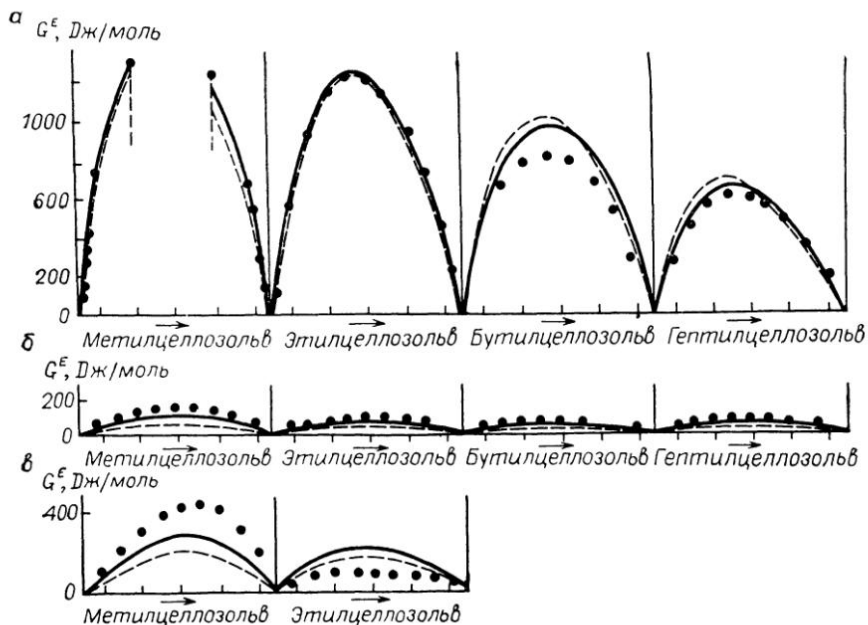


Рис. VIII.10. Расчет  $G^E$  по квазихимической групповой модели (308,15 К) для систем: а — целлозольв — гексан; б — целлозольв — бутанол; в — целлозольв — деканол. Экспериментальные данные (●) и расчет по моделям с учетом внутримолекулярных водородных связей (—) и обычной модели (---)

табл. VIII.9), были использованы при расчетах (предсказании) термодинамических свойств систем целлозольв—алканол.

По сравнению с обычной квазихимической групповой моделью модификация, учитывающая образование внутримолекулярных водородных связей, дает лучшее описание концентрационных зависимостей коэффициентов активностей и избыточной энергии Гиббса растворов целлозольвов (рис. VIII.10), более точные значения взаимной растворимости метилцеллозольва и гексана. Однако при средних концентрациях различия в результатах для обеих моделей были небольшими.

Расчеты концентраций молекулярных форм показали, что в растворах целлозольв—гексан внутримолекулярная водородная связь является преобладающей только для разбавленных растворов (рис. VIII.11). Доля молекул с внутримолекулярной связью в смесях целлозольвов со спиртами существенно меньше и мало зависит от состава раствора. По результатам расчетов, концентрация циклической формы в чистом целлозольве примерно линейно зависит от длины углеводородного радикала (рис. VIII.11, б).

Предложенная модель может быть применена к другим системам с внутримолекулярными водородными связями — в частности, к таким, где эти связи сильнее, чем в целлозольвах, и их влияние на свойства раствора более значительно.

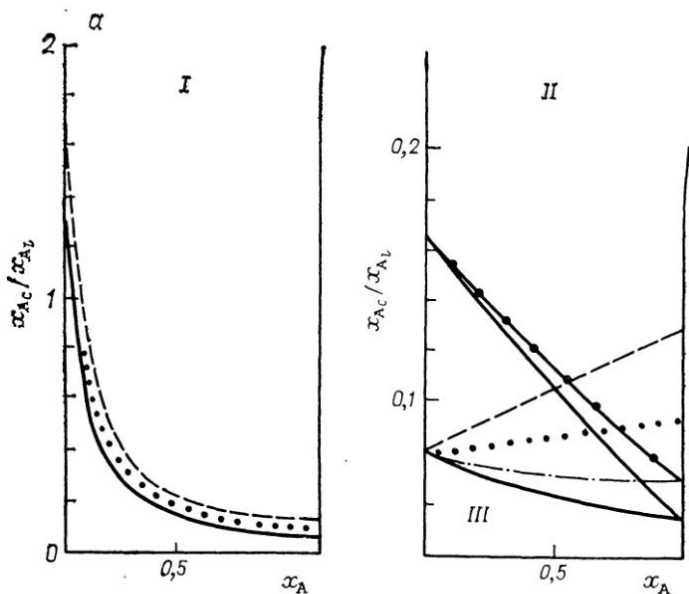


Рис. VIII.11. Зависимость отношений концентраций молекулярных форм целлозоля от состава раствора (а) и зависимость концентрации циклической формы в чистом целлозоле  $[x_{Ac}^{(A)}]$  от длины углеводородного радикала (б)  
 I. Целлозоль — гексан; II. целлозоль — деканол; III. Целлозоль — метилцеллозоль; этилцеллозоль (—); бутилцеллозоль (●) и гептилцеллозоль (---)

### Учет эффекта свободного объема

В рассмотренных выше моделях свободные объемы для групп предполагались не зависящими от состава системы (однако зависимость свободного объема от температуры неявно может учитываться через производную  $dw_s / \partial T$ ). Явный учет температурной зависимости свободного объема и его концентрационной зависимости при групповом квазихимическом рассмотрении проведен в работах [328]. Предполагалось, что свободный объем определяется лишь отталкивательными взаимодействиями и зависит только от приведенного объема  $\bar{v}$ , представляющего отношение общего объема к объему твердых сердцевин. Связь между свободным объемом и



I. Геометрические параметры модели UNIFAC

Основная группа s	Подгруппа	N°	R <sub>s</sub>	Q <sub>s</sub>	Разделение молекул на группы
1 «CH <sub>2</sub> »	CH <sub>3</sub>	1	0,9011	0,848	Бутан: 2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> 2-Метилпропан: 3 CH <sub>3</sub> , 1 CH 2,2-Диметилпропан: 4 CH <sub>3</sub> , 1 C
	CH <sub>2</sub>	2	0,6744	0,540	
	CH	3	0,4469	0,228	
	C	4	0,2195	0,000	
2 «C=C»	CH <sub>2</sub> =CH	5	1,3454	1,176	1-Гексен: 1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =CH 2-Гексен: 2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH=CH 2-Метил-2-бутен: 3 CH <sub>3</sub> , CH=C 2-Метил-1-бутен: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =C
	CH=CH	6	1,1167	0,867	
	CH=C	7	0,8886	0,676	
	CH <sub>2</sub> =C	8	1,1173	0,988	
3 «ACH»	ACH	9	0,5313	0,400	Бензол: 6 ACH Стирол: 1 CH <sub>2</sub> =CH, 5 ACH, 1 AC
	AC	10	0,3652	0,120	
4 «ACCH <sub>2</sub> »	ACCH <sub>3</sub>	11	1,2663	0,968	Толуол: 5 ACH, 1 ACCH <sub>3</sub> Этилбензол: 1 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH <sub>2</sub> Кумол: 2 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH
	ACCH <sub>2</sub>	12	1,0396	0,660	
	ACCH	13	0,8121	0,348	
5 «OH»	OH	14	1,0000	1,200	2-Бутанол: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH, 1 OH Метанол: 1 CH <sub>3</sub> OH Вода: 1 H <sub>2</sub> O Фенол: 5 ACH, 1 ACON
	CH <sub>3</sub> OH	15	1,4311	1,432	
	H <sub>2</sub> O	16	0,92	1,40	
	ACON	17	0,8952	0,680	
9 «CH <sub>2</sub> CO»	CH <sub>3</sub> CO	18	1,6724	1,488	Группа кетона у второго атома углерода—2-бутанон: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>3</sub> CO Группа кетона у любого атома углерода—3-пентанон: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CO
	CH <sub>2</sub> CO	19	1,4457	1,180	
10	CHO	20	0,9980	0,948	Ацетальдегид: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CHO
11 «COOC»	CH <sub>3</sub> COO	21	1,9031	1,728	Бутилацетат: 1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>3</sub> COO Бутилпропаноат: 2 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> COO
	CH <sub>2</sub> COO	22	1,6764	1,420	
12 «CH <sub>2</sub> O»	CH <sub>3</sub> O	23	1,1450	1,088	Диметилловый эфир: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> O Диэтиловый эфир: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> O Диизопропиловый эфир: 4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CH—O Тетрагидрофуран: 3 CH <sub>2</sub> , 1 FCH <sub>2</sub> O
	CH <sub>2</sub> O	24	0,9183	0,780	
	CH—O	25	0,6908	0,468	
	FCH <sub>2</sub> —O	26	0,9183	1,1	

Основная группа s	Подгруппа	N°	R <sub>s</sub>	Q <sub>s</sub>	Разделение молекул на группы
13 «CNH <sub>2</sub> »	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	27	1,5959	1,544	Метиламин: 1 CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	28	1,3692	1,236	Пропиламин: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	CHNH <sub>2</sub>	29	1,1417	0,924	Изопропиламин: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CHNH <sub>2</sub>
14 «CNH»	CH <sub>3</sub> NH	30	1,4337	1,244	Диметиламин: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> NH
	CH <sub>2</sub> NH	31	1,2070	0,936	Диэтиламин: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NH
	CHNH	32	0,9795	0,624	Диизопропиламин: 4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CHNH
15	ACNH <sub>2</sub>	33	1,0600	0,816	Анилин: 5 ACH, 1 ACNH <sub>2</sub>
16 «CCN»	CH <sub>3</sub> CN	34	1,8701	1,724	Ацетонитрил: 1 CH <sub>3</sub> CN
	CH <sub>2</sub> CN	35	1,6434	1,416	Пропионитрил: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CN
17 «COOH»	COOH	36	1,3013	1,224	Уксусная кислота: 1 CH <sub>3</sub> , 1 COOH
	HCOOH	37	1,5280	1,532	Муравьиная кислота: 1 HCOOH
18 «CCl»	CH <sub>2</sub> Cl	38	1,4654	1,264	1-Хлорбутан: 1 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> Cl
	CHCl	39	1,2380	0,952	2-Хлорпропан: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl
	CCl	40	1,0060	0,724	2-Хлор-2-метилпропан: 3 CH <sub>3</sub> , 1 CCl
19 «CCl <sub>2</sub> »	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41	2,2564	1,988	Дихлорметан: 1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	CHCl <sub>2</sub>	42	2,0606	1,684	1,1-Дихлорэтан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl <sub>2</sub>
	CCl <sub>2</sub>	43	1,8016	1,448	2,2-Дихлорпропан: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>2</sub>
20 CCl <sub>3</sub> »	CHCl <sub>3</sub>	44	2,8700	2,410	Хлороформ: 1 CHCl <sub>3</sub>
	CCl <sub>3</sub>	45	2,6401	2,184	1,1,1-Трихлорэтан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>3</sub>
21	CCl <sub>4</sub>	46	3,3900	2,910	Тетрахлорметан: 1 CCl <sub>4</sub>
22	ACCl	47	1,1562	0,844	Хлорбензол: 5 ACH, 1 ACCl
23 «CNO <sub>2</sub> »	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	48	2,0086	1,868	Нитрометан: 1 CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	49	1,7818	1,560	1-Нитропропан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
	CHNO <sub>2</sub>	50	1,5544	1,248	2-Нитропропан: 2CH <sub>3</sub> , 1CHNO <sub>2</sub>
24	ACNO <sub>2</sub>	51	1,4199	1,104	Нитробензол: 5 ACH, 1 ACNO <sub>2</sub>
25	CS <sub>2</sub>	52	2,057	1,65	Сероуглерод: 1 CS <sub>2</sub>
26 «C <sub>3</sub> N»	CH <sub>3</sub> N	53	1,187	0,940	Триметиламин: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> N
	CH <sub>2</sub> N	54	0,9598	0,632	Триэтиламин: 3 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> N
27	HCOO	55	1,242	1,188	Этилформиат: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 HCOO
28	I	56	1,264	0,992	Иодистый этан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 I
29	Br	57	0,9492	0,832	Бромметан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 Br Бромбензол: 5 ACH, 1 AC, 1 Br
30	CH <sub>3</sub> SH	58	1,877	1,676	Метантиол: 1 CH <sub>3</sub> SH

Основная группа s	Подгруппа	N°	R <sub>s</sub>	Q <sub>s</sub>	Разделение молекул на группы
31 «CH <sub>2</sub> OH»	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	59	1,8788	1,664	1-Пропанол: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
	СНОНСН <sub>3</sub>	60	1,8780	1,660	2-Бутанол: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 СНОНСН <sub>3</sub>
	СНОНСН <sub>2</sub>	61	1,6513	1,352	3-Октанол: 2 CH <sub>3</sub> , 4 CH <sub>2</sub> , 1 СНОНСН <sub>2</sub>
	СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> OH	62	2,1055	1,972	Этанол: 1 СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> OH
	СНСН <sub>2</sub> OH	63	1,6513	1,352	2-Метил-1-пропанол: 2 CH <sub>3</sub> , 1 СНСН <sub>2</sub> OH
32 «C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> » (фурфурол)		64	3,168	2,484	Фурфурол: 1 фурфурол
33 «C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N» (пиридин)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	65	2,9993	2,113	Пиридин: 1 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	66	2,8332	1,833	3-Метилпиридин: 1 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	67	2,667	1,553	2,3-Диметилпиридин: 2 CH <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N
34	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	68	2,4088	2,248	1,2-Этандиол: 1 (CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
35	CH <sub>2</sub> SH	69	1,651	1,368	Этантиол: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> SH
36 «C≡C»	CH≡C	70	1,2920	1,088	1-Гексин: 1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH≡C
	C≡C	71	1,0613	0,784	2-Гексин: 2 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 C≡C
37 «DMSO»	—	72	2,8266	2,472	Диметилсульфоксид: 1 DMSO
38 «ACRY»	—	73	2,3144	2,052	Акрилонитрил: 1 ACRY
39 «CICC»	Cl—(C=C)	74	0,7910	0,724	Трихлорэтилен: 1 CH=C, 3 Cl—(C=C)
40 «ACF»	ACF	75	0,6948	0,524	Перфторбензол: 6 ACF
41 «DMF»	DMF-1	76	3,0856	2,736	Диметилформамид: 1 DMF-1
	DMF-2	77	2,6322	2,120	Диэтилформамид: 2 CH <sub>3</sub> , 1 DMF-2
42 «CF <sub>2</sub> »	CF <sub>3</sub>	78	1,4060	1,380	Перфторгексан: 2 CF <sub>3</sub> , 4 CF <sub>2</sub>
	CF <sub>2</sub>	79	1,0105	0,920	Перфторциклогексан: 6 CF <sub>2</sub>
	CF	80	0,6150	0,460	

## II. Энергетические параметры группового взаимодействия модели UNIFAC

*n. a.* — не определены (not available);

(*n. a.*) — параметр  $\text{CH}_2\text{OH}$  не определен, расчеты могут быть проведены с использованием  $\text{OH}$ -групп;

\* Определены Йоргенсеном и сотр. [295]. \*\* Исправленные параметры. \*\*\* Оценены по данным о  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . \*\*\* Расчеты надежны не во всем концентрационном интервале.

Группа	1 $\text{CH}_2$	2 $\text{C}=\text{C}$	3 $\text{ACH}$	4 $\text{ACCH}_2$	5 $\text{OH}$
1 $\text{CH}_2$	0	86,02	61,13	76,50	986,5
2 $\text{C}=\text{C}$	-35,36	0	38,81	74,15	524,1
3 $\text{ACH}$	-11,12	3,446	0	167,0	636,1
4 $\text{ACCH}_2$	-69,70	-113,6	-146,8	0	803,2
5 $\text{OH}$	156,4	457,0	89,60	25,82	0
6 $\text{CH}_2\text{OH}$	16,51	-12,52	-50,00	-44,50	249,1
7 $\text{H}_2\text{O}$	300,0 **	496,1	362,3	377,6	-229,1
8 $\text{ACOH}$	311,0	217,5	2043	6245	-533,0
9 $\text{CH}_2\text{CO}$	26,76	42,92	140,1	365,8	164,5
10 $\text{CHO}$	505,7	56,30	23,39	586,6	-404,8 ***
11 $\text{COOC}$	114,8	132,1	85,84	-170,0	245,4
12 $\text{CH}_2\text{O}$	83,36	26,51	52,13	65,69	237,7
13 $\text{CNH}_2$	-30,48	1,163	-44,85	<i>n. a.</i>	-164,0
14 $\text{CNH}$	65,33	-28,70	-22,31	223,0	-150,0
15 $\text{ACNH}_2$	1139	2000	247,5	762,8	-17,40
16 $\text{CCN}$	24,82 **	336,9	-22,97	-138,4	185,4 *
17 $\text{COOH}$	315,3	318,9	62,32	180,2	-151,0
18 $\text{CCl}$	91,46	204,6	4,680	122,9	562,2
19 $\text{CCl}_2$	34,01	5,892	-111,0	<i>n. a.</i>	747,7
20 $\text{CCl}_3$	36,70	-13,99	288,5	33,71	742,1
21 $\text{CCl}_4$	-78,45	-109,7	-4,700	134,7	856,3
22 $\text{ACCl}$	-141,3	393,1	-237,7	375,5 *	246,9
23 $\text{CNO}_2$	-32,69	357,5	10,38	-97,05	261,6
24 $\text{ACNO}_2$	5541	<i>n. a.</i>	1825	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
25 $\text{CS}_2$	-52,65 **	16,62	21,50 **	40,68 *	823,5
26 $(\text{C})_3\text{N}$	-83,98	-25,38	-223,9	<i>n. a.</i>	28,60
27 $\text{HCOOC}$	90,49	-62,55	1967	115,2	191,2
28 $\text{I}$	128,0	<i>n. a.</i>	58,68	<i>n. a.</i>	501,3
29 $\text{Br}$	-131,52	<i>n. a.</i>	155,6	291,1	721,9
30 $\text{CH}_2\text{SH}$	-7,481	<i>n. a.</i>	28,41	<i>n. a.</i>	461,6 ***
31 $\text{CCOH}$	-87,93	121,5	-64,13	-99,38	<i>n. a.</i>
32 Фурфу- рол	-25,31	<i>n. a.</i>	157,3	404,3	521,6
33 Пиридин	-101,6	<i>n. a.</i>	31,87	9,80	-132,3
34 $\text{DOH}$	154,2	<i>n. a.</i>	221,4	150,6	268,8
35 $\text{C}\equiv\text{C}$	-72,88	41,38	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 $\text{DMSO}$	50,49	422,4	-2,504	-143,2	-25,87
37 $\text{ACRY}$	-165,9	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
38 $\text{CICC}$	47,41	12,42	395,8	<i>n. a.</i>	738,9
39 $\text{ACF}$	-5,132	<i>n. a.</i>	-237,2	-157,3	649,7
40 $\text{DMF}$	-31,95	249,0	133,9	240,2	64,16
41 $\text{CF}_2$	147,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
42 $\text{COO}$	529,0	1397,0	317,6	615,8	88,63

## Продолжение

Группа	6 CH <sub>3</sub> OH	7 H <sub>2</sub> O	8 ACOH	9 CH <sub>2</sub> CO	10 CHO
1 CH <sub>2</sub>	697,2	1318	2789	476,4	677,0
2 C=C	787,6	270,6	526,1	182,6	448,8
3 ACH	637,4	903,8	1397	25,77	347,3
4 ACCH <sub>2</sub>	603,3	5695	726,3	-52,10	106,0
5 OH	-137,1	353,5	286,3	84,00	441,8 <sup>3*</sup>
6 CH <sub>3</sub> OH	0	-181,0	(n. a.)	23,39	306,4
7 H <sub>2</sub> O	289,6	0	442,0	-195,4 <sup>**</sup>	-257,3
8 ACOH	(n. a.)	-540,6	0	n. a.	n. a.
9 CH <sub>2</sub> CO	108,7	472,5 <sup>**</sup>	n. a.	0	-37,36
10 CHO	-340,2	232,7	n. a.	128,0	0
11 COOC	249,6	200,8	853,6	372,2	185,5
12 CH <sub>2</sub> O	238,4	-314,7 <sup>2* 4*</sup>	n. a.	191,1	n. a.
13 CNH <sub>2</sub>	-481,7	-330,4 <sup>**</sup>	n. a.	n. a.	n. a.
14 CNH	-500,4	-448,2 <sup>2* 4*</sup>	n. a.	n. a.	n. a.
15 ACNH <sub>2</sub>	-118,1	-376,8	-253,1	-450,3	n. a.
16 CCN	157,8 <sup>**</sup>	242,8	n. a.	-287,5 <sup>**</sup>	n. a.
17 COOH	1020	-66,17	n. a.	-297,8	n. a.
18 CCl	529,0	698,2	n. a.	286,3	-47,51 <sup>*</sup>
19 CCl <sub>2</sub>	669,9	708,7	n. a.	423,2	n. a.
20 CCl <sub>3</sub>	649,1	826,8	n. a.	552,1	242,8
21 CCl <sub>4</sub>	860,1	1201	1616	372,0	n. a.
22 ACCl	(n. a.)	920,4	n. a.	n. a.	n. a.
23 CNO <sub>2</sub>	256,6	417,9 <sup>**</sup>	n. a.	-142,6	n. a.
24 ACNO <sub>2</sub>	n. a.	360,7	n. a.	n. a.	n. a.
25 CS <sub>2</sub>	914,2	1081	n. a.	303,7 <sup>**</sup>	n. a.
26 (C) <sub>3</sub> N	(n. a.)	-598,8 <sup>4*</sup>	n. a.	225,3	n. a.
27 HCOOC	155,7	n. a.	n. a.	70,42	35,35
28 I	(n. a.)	n. a.	n. a.	138,0	n. a.
29 Br	494,7	n. a.	n. a.	-142,6	n. a.
30 CH <sub>3</sub> SH	382,8	n. a.	n. a.	160,6	n. a.
31 CCOH	127,4	43,31	257,3	48,16	n. a.
32 Фурфурол	n. a.	n. a.	n. a.	317,5	n. a.
33 Пиридин	-378,2	-332,9	-222,7	n. a.	n. a.
34 DON	n. a.	-142,1	523,0	n. a.	n. a.
35 C≡C	n. a.	n. a.	n. a.	443,6	n. a.
36 DMSO	695,0	-240,0	n. a.	110,4	n. a.
37 ACRY	n. a.	386,6	n. a.	n. a.	n. a.
38 CICC	528,0	n. a.	n. a.	-40,9	n. a.
39 ACF	645,9	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
40 DMF	172,2	-287,1	n. a.	97,04	n. a.
41 CF <sub>2</sub>	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
42 COO	171,0	284,4	-167,3	123,4	n. a.

## Продолжение

Группа	11 COOC	12 CH <sub>2</sub> O	13 CNH <sub>2</sub>	14 CNH	15 ACNH <sub>2</sub>
1 CH <sub>2</sub>	232,1	251,5	391,5	255,7	920,7
2 C=C	37,85	214,5	240,9	163,9	749,3
3 ACH	5,994	32,14	161,7	122,8	648,2
4 ACCH <sub>2</sub>	5688	213,1	n. a.	-49,29	664,2
5 OH	101,1	28,06	83,02	42,70	-52,39

## Продолжение

Группа	11 COOC	12 CH <sub>2</sub> O	13 CNH <sub>2</sub>	14 CNH	15 ACNH <sub>2</sub>
6 CH <sub>3</sub> OH	-10,72	-128,6	359,3	266,0	489,7
7 H <sub>2</sub> O	72,87	540,5 <sup>3* 4*</sup>	48,89 <sup>**</sup>	168,0 <sup>2* 4*</sup>	-52,29
8 ACOH	-713,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	119,9
9 CH <sub>3</sub> CO	-213,7	-103,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	6201
10 CHO	-110,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
11 COOC	0	-235,7	<i>n. a.</i>	-73,50	475,5
12 CH <sub>2</sub> O	461,3	0	<i>n. a.</i>	141,7	<i>n. a.</i>
13 CNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0	63,72	200,7
14 CNH	136,0	-49,30	108,8	0	<i>n. a.</i>
15 ACNH <sub>2</sub>	-294,8	<i>n. a.</i>	-15,07	<i>n. a.</i>	0
16 CCN	-266,6 <sup>**</sup>	38,81	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	777,4
17 COOH	-256,3	-338,5	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
18 CCl	35,38	225,4	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	429,7
19 CCl <sub>2</sub>	-132,9	-197,7	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
20 CCl <sub>3</sub>	176,5	-20,93	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
21 CCl <sub>4</sub>	129,5	113,9	<i>n. a.</i>	91,13	898,2
22 ACCl	-246,3 <sup>**</sup>	95,50	203,5	-108,4	530,5
23 CNO <sub>2</sub>	129,3	-94,49	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
24 ACNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	134,9
25 CS <sub>2</sub>	243,8 <sup>**</sup>	112,4 <sup>**</sup>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
26 (C) <sub>3</sub> N	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
27 HCOOC	-261,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
28 I	21,92	474,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
29 Br	24,37	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
30 CH <sub>3</sub> SH	<i>n. a.</i>	63,71	106,7	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
31 CSOH	76,20	70,00	110,8	188,3	412,0
32 Фурфу- рол	-146,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
33 Пиридин	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
34 DOH	169,5	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	255,4
35 C≡C	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 DMSO	41,57	-122,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
37 ACRY	175,5	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
38 ClCC	16,99	-217,9	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
39 ACF	<i>n. a.</i>	167,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
40 DMF	<i>n. a.</i>	-158,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	343,7
41 CF <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
42 COO	-234,9	-247,8	<i>n. a.</i>	284,5	-22,1

## Продолжение

Группа	16 CCN	17 COOH	18 CCl	19 CCl <sub>2</sub>	20 CCl <sub>3</sub>
1 CH <sub>2</sub>	597,0 <sup>**</sup>	663,5	35,93	53,76	24,9
2 C=C	336,9	318,9	204,6	5,892	-13,99
3 ACH	212,5	537,4	-18,81	<i>n. a.</i>	-231,9
4 ACCH <sub>2</sub>	6096	856,5	-114,1	140,8	-12,14
5 OH	6,712 <sup>*</sup>	199,0	75,62	-112,1	-98,12
6 CH <sub>3</sub> OH	36,23 <sup>**</sup>	-289,5	-38,32	-102,5	-139,4
7 H <sub>2</sub> O	112,6	-14,09 <sup>**</sup>	325,4	370,4	353,7
8 ACOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
9 CH <sub>2</sub> CO	481,7 <sup>**</sup>	669,4	-191,7	-284,0	-354,6
10 CHO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	751,8 <sup>*</sup>	<i>n. a.</i>	-483,7

## Продолжение

Группа	16 CCN	17 COOH	18 CCl	19 CCl <sub>2</sub>	20 CCl <sub>3</sub>
11 COOC	494,6	660,2	-34,74	108,9	-209,7
12 CH <sub>2</sub> O	-18,51	664,6	301,1	137,8	-154,3
13 CNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
14 CNH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
15 ACNH <sub>2</sub>	-281,6	<i>n. a.</i>	287,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
16 CCN	0	<i>n. a.</i>	88,75	-152,7	-15,62
17 COOH	<i>n. a.</i>	0	44,42	-120,2	<i>n. a.</i>
18 CCl	-62,41	326,4	0	108,3	249,2
19 CCl <sub>2</sub>	258,6	339,6	-84,53	0	0
20 CCl <sub>3</sub>	70,04	<i>n. a.</i>	-157,1	0	0
21 CCl <sub>4</sub>	492,0	689,0	11,80	17,97	51,90
22 ACCl	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
23 CNO <sub>2</sub>	0,2827	<i>n. a.</i>	113,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
24 ACNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
25 CS <sub>2</sub>	335,7 *	<i>n. a.</i>	-73,09 *	<i>n. a.</i>	-26,06 **
26 (C) <sub>3</sub> N	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-73,87	-352,9
27 HCOOC	<i>n. a.</i>	-356,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
28 I	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-40,82	21,76
29 Br	<i>n. a.</i>	5256	1169	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
30 CH <sub>3</sub> SH	125,7	<i>n. a.</i>	-27,94	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
31 CCOH	<i>n. a.</i>	77,61	-38,23	-185,9	-170,9
32 Фурфу- рол	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	48,30
33 Пиридин	-169,7	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-114,7
34 DOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
35 C≡C	329,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 DMSO	<i>n. a.</i>	150,0	<i>n. a.</i>	-215,0	-343,6
37 ACRY	-42,31	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
38 CICC	304,0	898,2	428,5	<i>n. a.</i>	-149,8
39 ACF	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
40 DMF	<i>n. a.</i>	-106,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
41 CF <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
42 COO	-61,6	1179,0	182,2	305,4	-193,0

## Продолжение

Группа	21 CCl <sub>4</sub>	22 ACCl	23 CNO <sub>2</sub>	24 ACNO <sub>2</sub>	25 CS <sub>2</sub>
1 CH <sub>2</sub>	104,3	321,5	661,5	543,0	153,6 **
2 C=C	-109,7	393,1	357,5	<i>n. a.</i>	76,30 *
3 ACH	3,000	538,2	168,1	194,9	52,07 **
4 ACCH <sub>2</sub>	-141,3	-126,9 *	3629	<i>n. a.</i>	-9,450 *
5 OH	143,1	287,8	256,5	<i>n. a.</i>	477,0
6 CH <sub>3</sub> OH	-67,80	( <i>n. a.</i> )	75,14	<i>n. a.</i>	-31,09
7 H <sub>2</sub> O	497,5	678,2	220,6 **	399,5	887,1
8 ACOH	4894	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
9 CH <sub>2</sub> CO	-39,20	<i>n. a.</i>	137,5	<i>n. a.</i>	216,1 **
10 CHO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
11 COOC	54,57	629,0 *	-81,13	<i>n. a.</i>	183,0 **
12 CH <sub>2</sub> O	47,67 **	66,15	95,18	<i>n. a.</i>	140,9 **
13 CNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	68,81	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
14 CNH	71,23	4350	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
15 ACNH <sub>2</sub>	882,0	287,9	<i>n. a.</i>	-139,3	<i>n. a.</i>

## Продолжение

Группа	21 CCl <sub>4</sub>	22 ACCl	23 CNO <sub>2</sub>	24 ACNO <sub>2</sub>	25 CS <sub>2</sub>
16 CCN	-54,86	<i>n. a.</i>	-0,515	<i>n. a.</i>	230,9 *
17 COOH	212,7	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
18 CCl	62,42	<i>n. a.</i>	32,73	<i>n. a.</i>	450,1 *
19 CCl <sub>2</sub>	56,33	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
20 CCl <sub>3</sub>	-30,10	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	116,6 **
21 CCl <sub>4</sub>	0	475,8	490,9	534,7	132,2
22 ACCl	-255,4	0	-154,5	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
23 CNO <sub>2</sub>	-34	794,4	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
24 ACNO <sub>2</sub>	514,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>
25 CS <sub>2</sub>	-60,71	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0
26 (C) <sub>3</sub> N	-8,283	-86,36	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
27 HCOOC	36,84	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
28 I	48,49	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
29 Br	225,8	224,0	125,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
30 CH <sub>3</sub> SH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
31 CCOH	-98,66	290,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
32 Фурфу- рол	-133,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
33 Пиридин	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
34 DOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	481,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
35 C≡C	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	174,4	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 DMSO	-58,43	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
37 ACRY	-85,15	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
38 ClCC	-134,2	<i>n. a.</i>	379,4	<i>n. a.</i>	167,9
39 ACF	-124,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
40 DMF	-186,7	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
41 CF <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
42 COO	335,7	1107,0	-124,7	<i>n. a.</i>	885,5

## Продолжение

Группа	26 (C) <sub>3</sub> N	27 HCOOC	28 I	29 Br	30 CH <sub>3</sub> SH
1 CH <sub>2</sub>	206,6	741,4	335,8	479,5	184,4
2 C=C	61,11	449,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
3 ACH	90,49	92,55	113,3	-13,59	-10,43
4 ACCH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	2347	<i>n. a.</i>	-171,3	<i>n. a.</i>
5 OH	-323,0	193,1	313,5	133,4	147,5
6 CH <sub>3</sub> OH	( <i>n. a.</i> )	193,4	( <i>n. a.</i> )	106,3	37,84
7 H <sub>2</sub> O	304,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
8 ACOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
9 CH <sub>2</sub> CO	-169,0	38,47	53,59	245,2	-46,28
10 CHO	<i>n. a.</i>	11,31	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
11 COOC	<i>n. a.</i>	372,9	148,3	18,88	<i>n. a.</i>
12 CH <sub>2</sub> O	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-149,5	<i>n. a.</i>	-8,538
13 CNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-70,14
14 CNH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
15 ACNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
16 CCN	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	21,37
17 COOH	<i>n. a.</i>	312,5	<i>n. a.</i>	-95,0	<i>n. a.</i>
18 CCl	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-125,9	59,02
19 CCl <sub>2</sub>	-141,4	<i>n. a.</i>	177,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
20 CCl <sub>3</sub>	-293,7	<i>n. a.</i>	86,40	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>



## Продолжение

Группа	26 (C) <sub>3</sub> N	27 HCOOC	28 I	29 Br	30 CH <sub>3</sub> SH
21 CCl <sub>4</sub>	-126,0	403,1	247,8	41,94	<i>n. a.</i>
22 ACCl	1088	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-60,70	<i>n. a.</i>
23 CNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	10,17	<i>n. a.</i>
24 ACNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
25 CS <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
26 (C) <sub>3</sub> N	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
27 HCOOC	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	4,339
28 I	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
29 Br	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>
30 CH <sub>3</sub> SH	<i>n. a.</i>	239,8	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0
31 CCOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
32 Фурфу- рол	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
33 Пиридин	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
34 DOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
35 C≡C	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 DMSO	257,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	85,7
37 ACRY	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
38 CICC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
49 ACF	116,5	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
40 DMF	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-71,0
41 CF <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
42 COO	<i>n. a.</i>	63,37	288,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>

## Продолжение

Группа	31 CCOH	32 Фурфуrol	33 Пиридин	34 DOH
1 CH <sub>2</sub>	737,5	354,6	287,8	5890
2 C=C	535,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
3 ACH	477,0	-64,69	-4,449	210,4
4 ACCH <sub>2</sub>	469,0	-20,36	52,80	4975
5 OH	<i>n. a.</i>	-120,5	170,0	-331,4
6 CH <sub>3</sub> OH	-80,78	<i>n. a.</i>	580,5	<i>n. a.</i>
7 H <sub>2</sub> O	60,81	188,0	459,0	13,53
8 ACOH	-455,4	<i>n. a.</i>	-637,3	-538,6
9 CH <sub>2</sub> CO	129,2	-163,7	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
10 CHO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
11 COOC	109,9	202,3	<i>n. a.</i>	-130,3
12 CH <sub>2</sub> O	42,00	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
13 CNH <sub>2</sub>	-217,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
14 CNH	-243,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
15 ACNH <sub>2</sub>	-245,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-136,9
16 CCN	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	134,3	<i>n. a.</i>
17 COOH	-17,59	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
18 CCl	368,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
19 CCl <sub>2</sub>	601,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
20 CCl <sub>3</sub>	491,1	-64,38	18,98	<i>n. a.</i>
21 CCl <sub>4</sub>	570,7	<i>n. a.</i>	546,7	<i>n. a.</i>
22 ACCl	134,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
23 CNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	139,8
24 ACNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
25 CS <sub>2</sub>	442,8	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
26 (C) <sub>3</sub> N	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>

## Продолжение

Группа	31 ССОН	32 Фурфурол	33 Пиридин	34 DOH
27 HCOOC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
28 I	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
29 Br	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
30 CH <sub>3</sub> SH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
31 ССОН	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
32 Фурфурол	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
33 Пиридин	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>
34 DOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0
35 C≡C	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 DMSO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	535,8
37 ACRY	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
38 ClCC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
39 ACF	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
40 DMF	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-191,7
41 CF <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
42 COO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>

## Продолжение

Группа	35 C≡C	36 DMSO	37 ACRY	38 ClCC
1 CH <sub>2</sub>	298,9	526,5	689,0	-4,189
2 C=C	523,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-66,46
3 ACH	<i>n. a.</i>	169,9	<i>n. a.</i>	-259,1
4 ACCH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	4284,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
5 OH	<i>n. a.</i>	-202,1	<i>n. a.</i>	225,8
6 CH <sub>3</sub> OH	<i>n. a.</i>	-399,3	<i>n. a.</i>	33,47
7 H <sub>2</sub> O	<i>n. a.</i>	-139,0	160,8	<i>n. a.</i>
8 ACOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
9 CH <sub>2</sub> CO	-246,4	-44,58	<i>n. a.</i>	-34,57
10 CHO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
11 COOC	<i>n. a.</i>	-21,13	-28,61	-83,30
12 CH <sub>2</sub> O	<i>n. a.</i>	172,1	<i>n. a.</i>	240,2
13 CNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
14 CNH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
15 ACNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
16 CCN	-203,0	<i>n. a.</i>	81,57	3,509
17 COOH	<i>n. a.</i>	-561,2	<i>n. a.</i>	-11,16
18 CCl	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-245,4
19 CCl <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	215,0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
20 CCl <sub>3</sub>	<i>n. a.</i>	363,7	<i>n. a.</i>	112,2
21 CCl <sub>4</sub>	<i>n. a.</i>	337,7	369,5	187,1
22 ACCl	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
23 CNO <sub>2</sub>	-27,7	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	10,76
24 ACNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
25 CS <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-47,37
26 (C) <sub>3</sub> N	<i>n. a.</i>	243,1	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
27 HCOOC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
28 I	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
29 Br	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>

## Продолжение

Группа	35 C≡C	36 DMSO	37 ACRY	38 CICC
30 CH <sub>3</sub> SH	<i>n. a.</i>	31,66	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
31 CCOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
32 Фурфурол	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
33 Пиридин	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
34 DON	<i>n. a.</i>	-417,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
35 C≡C	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 DMSO	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
37 ACRY	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>
38 CICC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0
39 ACF	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
40 DMF	6,699	136,6	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
41 CF <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
42 COO	<i>n. a.</i>	-29,34	-53,91	-198,0

## Продолжение

Группа	39 ACF	40 DMF	41 CF <sub>2</sub>	42 COO
1 CH <sub>2</sub>	125,8	485,30	-2,859	381,1
2 C=C	<i>n. a.</i>	320,4	<i>n. a.</i>	48,33
3 ACH	389,3	245,6	<i>n. a.</i>	103,5
4 ACCH <sub>2</sub>	101,4	5629,0	<i>n. a.</i>	69,26
5 OH	44,78	-143,9	<i>n. a.</i>	190,3
6 CH <sub>3</sub> OH	-48,25	-172,4	<i>n. a.</i>	165,7
7 H <sub>2</sub> O	<i>n. a.</i>	319,0	<i>n. a.</i>	-197,5
8 ACOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-494,2
9 CH <sub>2</sub> CO	<i>n. a.</i>	-61,7	<i>n. a.</i>	-18,80
10 CHO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
11 COOC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	560,2
12 CH <sub>2</sub> O	-273,9	254,8	<i>n. a.</i>	417,0
13 CNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
14 CNH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-38,77
15 ACNH <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	-334,4	<i>n. a.</i>	-89,42
16 CCN	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	120,3
17 COOH	<i>n. a.</i>	-246,5	<i>n. a.</i>	-337,0
18 CCl	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	63,67
19 CCl <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-96,87
20 CCl <sub>3</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	255,8
21 CCl <sub>4</sub>	215,2	498,6	<i>n. a.</i>	256,5
22 ACCl	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-14,51
23 CNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	248,4
24 ACNO <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
25 CS <sub>2</sub>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	469,8
26 (C) <sub>3</sub> N	-196,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
27 HCOOC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	-70,24
28 I	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	68,55
29 Br	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
30 CH <sub>3</sub> SH	<i>n. a.</i>	78,92	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
31 CCOH	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>

Группа	39 ACF	40 DMF	41 CF <sub>2</sub>	42 COO
32 Фурфурол	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
33 Пиридин	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
34 DON	<i>n. a.</i>	-302,2	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
35 C≡C	<i>n. a.</i>	-119,8	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
36 DMSO	<i>n. a.</i>	-97,71	<i>n. a.</i>	153,7
37 ACRY	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	423,4
38 CICC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	730,8
39 ACF	0	<i>n. a.</i>	-117,2	<i>n. a.</i>
40 DMF	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
41 CF <sub>2</sub>	185,6	<i>n. a.</i>	0	<i>n. a.</i>
42 COO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0

### III. Энергетические параметры модели UNIFAC [307]

*a* — параметры модели UNIFAC получены ранее и приведены в Приложении II;  
*n. a.* — не определены

Группа	CH <sub>2</sub>	ACH	ACCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CO	COOH
CH <sub>2</sub>	0	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
ACH	<i>a</i>	0	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
ACCH <sub>2</sub>	<i>a</i>	<i>a</i>	0	<i>a</i>	<i>a</i>
CH <sub>2</sub> CO	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	0	<i>a</i>
COOH	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	0
NCO	815,0	5193,0	3903,0	-95,0	-734,2
OCOCO	-21,3	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	887,1	-212,7
C=C	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
CHO	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
COOC	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>

Группа	NCO	OCOCO	C=C	CHO	COOC
CH <sub>2</sub>	108,8	-485,4	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
ACH	654,5	<i>n. a.</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
ACCH <sub>2</sub>	3972,0	<i>n. a.</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
CH <sub>2</sub> CO	339,7	1520,0	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
COOH	-569,0	1681,0	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
NCO	0	-868,5	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
OCOCO	-42,0	0	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>
C≡C	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	0	78,2	-192,8
CHO	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	247,2	0	1691
COOC	<i>n. a.</i>	<i>n. a.</i>	46,8	-285,3	0

IV. Параметры модели UNIFAC для расчета растворимости. Групповые объемы и параметры площади поверхности групп

Геометрические параметры

Основная группа	Подгруппа	N°	R <sub>s</sub>	Q <sub>s</sub>	Разделение молекул на группы
1 «CH <sub>2</sub> »	CH <sub>3</sub>	1	0,9011	0,848	Бутан: 2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> 2-Метилпропан: 3 CH <sub>3</sub> , 1 CH 2,2-Диметилпропан: 4 CH <sub>3</sub> , 1 C
	CH <sub>2</sub>	2	0,6744	0,540	
	CH	3	0,4469	0,228	
	C	4	0,2195	0,000	
2 «C=C»	CH <sub>2</sub> =CH	5	1,3454	1,176	1-Гексен: 1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =CH 2-Гексен: 2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH=CH 2-Метил-2-бутен: 3 CH <sub>3</sub> , 1 CH=C 2-Метил-1-бутен: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> =C
	CH=CH	6	1,1167	0,867	
	CH=C	7	0,8886	0,676	
	CH <sub>2</sub> =C	8	1,1173	0,988	
3 «ACH»	ACH	9	0,5313	0,400	Бензол: 6 ACH Стирол: 1 CH <sub>2</sub> =CH, 5 ACH, 1 AC
	AC	10	0,3652	0,120	
4 «ACCH <sub>2</sub> »	ACCH <sub>3</sub>	11	1,2663	0,968	Толуол: 5 ACH, 1 ACCH <sub>3</sub> Этилбензол: 1 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH <sub>2</sub> Кумол: 2 CH <sub>3</sub> , 5 ACH, 1 ACCH
	ACCH <sub>2</sub>	12	1,0396	0,660	
	ACCH	13	0,8121	0,348	
5 «OH»	OH	14	1,0000	1,200	2-Бутанол: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH, 1 OH
6 7 8 9	P1	15	3,2499	3,128	1-Пропанол: 1 P1 2-Пропанол: 1 P2 Вода: 1 H <sub>2</sub> O Фенол: 5 ACH, 1 ACON
	P2	16	3,2491	3,124	
	H <sub>2</sub> O	17	0,92	1,40	
	ACOH	18	0,8952	0,680	
	CH <sub>3</sub> CO	19	1,6724	1,488	
10 «CH <sub>2</sub> CO»	CH <sub>2</sub> CO	20	1,4457	1,180	Кетонная группа у второго углерода: 2-Бутанон: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CO Кетонная группа у любого углерода: 3-Пентанон: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CO
	CHO	21	0,9980	0,948	
12	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (Фурфу-рол)	22	3,168	2,484	Фурфурил: 1 фурфурил

13	COOH	23	1,3013	1,224	Уксусная кислота: 1 CH <sub>3</sub> , 1 COOH
«COOH»	HCOOH	24	1,5280	1,532	Муравьиная кислота: 1 HCOOH
14	CH <sub>3</sub> COO	25	1,9031	1,728	Бутилацетат: 1 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> COO
«COOC»	CH <sub>2</sub> COO	26	1,6764	1,420	Бутилпропаноат: 2 CH <sub>3</sub> , 3 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> COO
15	CH <sub>3</sub> O	27	1,1450	1,088	Диметилловый эфир: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>3</sub> O
«CH <sub>3</sub> O»	CH <sub>2</sub> O	28	0,9183	0,780	Диэтиловый эфир: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> O
	CH—O	29	0,6908	0,468	Диизопропиловый эфир: 4 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 CH—O
	FCH <sub>2</sub> O	30	0,9183	1,1	Тетрагидрофуран: 3 CH <sub>2</sub> , 1 FCH <sub>2</sub> O
16	CH <sub>2</sub> Cl	31	1,4654	1,264	1-Хлорбутан: 1 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> Cl
«CCl»	CHCl	32	1,2380	0,952	2-Хлорпропан: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl
	CCl	33	1,0060	0,724	2-Хлор-2-метилпропан: 3 CH <sub>3</sub> , 1 CCl
17	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34	2,2564	1,988	Дихлорметан: 1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
«CCl <sub>2</sub> »	CHCl <sub>2</sub>	35	2,0606	1,684	1,1-Дихлорэтан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CHCl <sub>2</sub>
	CCl <sub>2</sub>	36	1,8016	1,448	2,2-Дихлорпропан: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>2</sub>
18	CHCl <sub>3</sub>	37	2,8700	2,410	Хлороформ: 1 CHCl <sub>3</sub>
«CCl <sub>3</sub> »	CCl <sub>3</sub>	38	2,6401	2,184	1,1,1-Трихлорэтан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CCl <sub>3</sub>
19	CCl <sub>4</sub>	39	3,3900	2,910	Тетрахлорметан: 1 CCl <sub>4</sub>
20	ACCl	40	1,1562	0,844	Хлорбензол: 5 ACH, 1 ACCl
21	CH <sub>3</sub> CN	41	1,8701	1,724	Ацетонитрил: 1 CH <sub>3</sub> CN
«CCN»	CH <sub>2</sub> CN	42	1,6434	1,416	Пропазонитрил: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> CN
22	ACNH <sub>2</sub>	43	1,0600	0,816	Анилин: 5 ACH, 1 ACNH <sub>2</sub>
23	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	44	2,0086	1,868	Нитрометан: 1 CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
«CNO <sub>2</sub> »	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	45	1,7818	1,560	1-Нитропропан: 1 CH <sub>3</sub> , 1 CH <sub>2</sub> , 1 CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
	CHNO <sub>2</sub>	46	1,5544	1,248	2-Нитропропан: 2 CH <sub>3</sub> , 1 CHNO <sub>2</sub>
24	ACNO <sub>2</sub>	47	1,4199	1,104	Нитробензол: 5 ACH, 1 ACNO <sub>2</sub>
25	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	48	2,4088	2,248	1,2-Этандиол: 1 (CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
«DOH»	(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	49	4,0013	3,568	Диэтиленгликоль: 1 (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
26	«DEOH»				

Основная группа	Подгруппа	№	Разделение молекул на группы			
			R <sub>S</sub>	Q <sub>S</sub>		
27 «C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N» (Пиридин)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	50	2,9993	2,113	Пиридин: 1 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	
	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	51	2,8332	1,833	3-Метилпиридин: 1 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	
	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	52	2,667	1,553	2,3-Диметилпиридин: 2 CH <sub>3</sub> , 1 C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	
28 «ТСЕ»	CCl <sub>2</sub> =CHCl	53	3,3092	2,860	Трихлорэтилен: 1 CCl <sub>2</sub> =CHCl	
	HCONHCH <sub>3</sub>	54	2,4317	2,192	Метилформамид: 1 HCONHCH <sub>3</sub>	
30 «DMFA»	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55	3,0856	2,736	Диметилформамид: 1 HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	56	4,0358	3,20	Тетраметиленсульфон: 1 (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	
32 «DMSO»	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	57	2,8266	2,472	Диметилсульфоксид: 1 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	

Группа	Энергетические параметры							
	1 CH <sub>2</sub>	2 C=C	3 ACH	4 ACCH <sub>2</sub>	5 OH	6 PI	7 P2	8 H <sub>2</sub> O
1 CH <sub>2</sub>	0	74,54	-114,8	-115,7	644,6	329,6	310,7	1300
2 C=C	292,3	0	340*	4102*	724,4	1731	1731	896,0
3 ACH	156,5	-94,78*	0	167,0*	703,9	511,5	577,3	859,4
4 ACCH <sub>2</sub>	104,4	-269,7*	-146,8*	0	4000	136,6	906,8	5695
5 OH	328,2	470,7	-9,210	1,270	0	937,3	991,3	28,73
6 PI	-136,7	-135,7	-223,0	-162,6	-281,1	0	0	-61,29

7 P2	-131,9	-135,7	-252,0	-273,6	-268,8	0	0	5,890
8 H <sub>2</sub> O	342,4	220,6	372,8	407,4	-122,4	247,0	104,9	0
9 ACOH	-159,8	306,1	-473,2	-70,7	-63,15	-547,2	-547,2	-595,9
10 CH <sub>2</sub> CO	66,56	517,0	-78,31	-73,87	216,0	401,7 **	-127,6 **	634,8
11 CHO	146,1	14,78	-75,30	223,2	-431,3	643,4 **	231,4 **	623,7
12 FURF	1744	-48,52	-10,44	-184,9	444,7	-94,64	732,3	211,6
13 COOH	-320,1	485,6	75,49	147,3	118,4	728,7 **	349,1 **	652,3
14 COOC	1571	76,44 *	114,8 *	-170,0 *	180,6	-76,64	-152,8	385,9
15 CH <sub>3</sub> O	73,80	-24,36 *	52,13 *	65,69 *	455,1	-218,1	-218,1	212,8
16 CCl	27,90	-185,1 *	-4,680 *	122,9 *	455,1	351,5	351,5	770,0
17 CCl <sub>2</sub>	21,23	-293,70 *	288,5 *	33,61 *	669,2	-186,1 **	-401,6 **	740,4
18 CCl <sub>3</sub>	89,97	34,78 *	-4,70 *	134,7 *	418,4	-465,7	-465,7	793,2
19 CCl <sub>4</sub>	-59,06	375,4	777,8	-47,13	713,5	-260,3	512,2	1205
20 ACOH	29,08	375,4	56,41	-53,29	1989			390,7
21 CCN	175,8	375,4	777,8	-47,13	2011	264,7	264,7	63,48
22 ACNH <sub>2</sub>	94,34	375,4	56,41	-53,29	529,0 *			-239,8
23 CNO <sub>2</sub>	193,6	375,4	-218,9	-15,41	483,8			13,32
24 ACNO <sub>2</sub>	108,5	375,4	113,6	-97,05	332,6			439,9
25 DOH	81,49	375,4	-127,1	453,4	-289,3			-424,3
26 DEOH	-128,8	375,4	247,3	-30,28	-99,56			203,0
27 PYR	147	375,4	-50,71	-30,28	-319,2			1153
28 TCE	-11,91	375,4	-255,3	-124,6	837,9			311,0
29 MFA	14,91	375,4	-80,48					-262,6
30 DMFA	67,84	375,4	-17,78	26,59				1,110
31 TMS	36,42	375,4	59,16	55,97				
32 DMSO		375,4	29,77					

Продолжение

Группа	9 ACOH	10 CH <sub>2</sub> CO	11 CHO	12 FURF	13 COOH	14 COOC	15 CH <sub>2</sub> O	16 CCl
1 CH <sub>2</sub>	2255	472,6	158,1	383,0	139,4	972,4	662,1	42,14
2 C=C	1649	343,7	-214,7		1647	-577,5	289,3 *	99,61 *
3 ACH		593,7	362,3	31,14	461,8	6,0 *	32,14 *	-18,81 *





Группа	17 CCl <sub>2</sub>	18 CCl <sub>3</sub>	19 CCl <sub>4</sub>	20 ACCl	21 CCN	22 ACNH <sub>2</sub>	23 CNO <sub>2</sub>	24 ACNO <sub>2</sub>
1 CH <sub>2</sub>	-243,9	7,5	-5,550	924,8	696,8	902,2	556,7	575,7
2 C=C	337,1 *	4583 *	5831 *		405,9 *		425,7	
3 ACH		-231,9 *	3000 *	-878,1	29,13	1,640	-1,770	-11,19
4 ACCH <sub>2</sub>		-12,14 *	-141,3 *	-107,3	1208	689,6	3629 *	-175,6
5 OH	272,2	-16,57	-41,75	-597,1	-189,3	-348,2 *	-30,70	-159,0
6 PI	128,6 **	1544	224,6				150,8	
7 P <sub>2</sub>	507,8 **	1544	-207,0				150,8	
8 H <sub>2</sub> O	370,7	356,8	502,9	-97,27	198,3	-109,8	1539	32,92
9 ACOH			4894 *			-851,6		-16,13
10 CH <sub>2</sub> CO		12,01	-10,88	902,6	430,6	1010	400,0	-328,6
11 CHO								
12 FURF	-347,9	-249,3	61,59					
13 COOH	1670	48,15	43,83	874,3		942,2	446,3	
14 COOC	108,9 *	-209,7 *	54,57 *	629,0 *	-149,2			
15 CH <sub>2</sub> O	137,8 *	-154,3 *	47,67 *				95,18 *	
16 CCl	110,5	249,2 *	62,42 *					
17 CCl <sub>2</sub>	0		56,33 *					
18 CCl <sub>3</sub>	17,97 *	0	-30,10 *		70,04 *	-75,50		534,7 *
19 CCl <sub>4</sub>		51,90 *	0	475,8 *	492,0 *	1302 *	490,9 *	
20 ACCl			-255,4 *	0	346,2		-154,5 *	
21 CCN		-15,62 *	-54,86 *	-465,2	0	0		
22 ACNH <sub>2</sub>		-216,3	8455 *	794,4 *				179,9
23 CNO <sub>2</sub>			-34,68 *					
24 ACNO <sub>2</sub>			514,6 *	-241,7		175,8		0
25 DOH						164,4 *		-246,0
26 DEOH								
27 PYR				-906,5	-169,7 *	-944,9		
28 TCE								
29 MFA								
30 DMFA								
31 TMS								
32 DMSO								

Группа	25 DOH	26 DEOH	27 PYR	28 TCE	29 MFA	30 DMFA	31 TMS	32 DMSO
1 CH <sub>2</sub>	527,5	269,2	-300,0	-63,6	928,3	331,0	561,4	956,5
2 C=C					500,7	115,4	784,4	265,4
3 ACH	358,9	363,5	-578,2		364,2	-58,10	21,97	84,16
4 ACCH <sub>3</sub>	337,7	1023	-390,7				238,0	132,2
5 OH	536,6	53,37	183,3	-44,44				
6 P1								
7 P2								
8 H <sub>2</sub> O	-269,2		-873,6	1429	-364,2	-117,4	18,41	
9 ACOH	-538,6		-637,3 *					
10 CH <sub>2</sub> CO	211,6			148,0				
11 CHO								
12 FURF	-278,2		-208,4	-13,91		173,8		
13 COOH	572,2			-2,160				
14 COOC	343,1							
15 CH <sub>2</sub> O								
16 CCl								
17 CCl <sub>2</sub>			18,98 *					
18 CCl <sub>3</sub>								
19 CCl <sub>4</sub>								
20 ACCl	124,8		-387,7					
21 CCN			134,3					
22 ACNH <sub>2</sub>	125,3 *		924,5					
23 CNO <sub>2</sub>	139,8 *							
24 ACNO <sub>2</sub>	963,0							
25 DOH	0							
26 DEOH		0						
27 PYR			0	0				
28 TCE								
29 MFA					0			
30 DMFA						0		
31 TMS							0	
32 DMSO								0

\* Параметры для P1 или P2 оценивались не по экспериментальным данным, а по рассчитанным по модели UNIFAC, когда пропанол и изопропанол представлялись совокупностью «OH» и соответствующих «CH<sub>2</sub>» групп.

\*\* Параметры взяты из работы [295], т. е. те же, что и для расчета равновесия жидкость-пар.

приведенным устанавливалась с помощью уравнения состояния флюида твердых сфер в приближении Карнахана—Старлинга. От приведенного объема зависела и энергия контактов

$$\Phi_{st} = -(\mathcal{E}_{st}/\bar{v}) \exp(0,7/\bar{v}) - \sigma_{st},$$

где  $\Phi_{st}$  — полная энергия контакта  $s-t$ ;  $\mathcal{E}_{st}$  — параметр неспецифического взаимодействия; объем твердых сердцевин и величина  $\sigma_{st}$  считались зависящими от температуры;  $\sigma_{st}$  — вклад специфического взаимодействия.

Выражения для энергии взаимодействия пар и ячеечные статистические суммы вводили в статистическую сумму системы; наиболее вероятные числа пар и число конфигураций оценивали согласно квазихимическому методу Баркера—Гуггенгейма. Полученные выражения для термодинамических функций помимо членов, фигурирующих в решеточных теориях и рассмотренных выше их групповых модификациях, содержат также члены, связанные с эффектом свободного объема. Модель дала возможность совместно рассматривать многие свойства: молекулярные объемы жидкостей, энергии испарения, коэффициенты активности компонентов раствора, энтальпии смешения и др. С хорошей точностью в широком интервале температур были описаны свойства чистых алканов, алканолов, алканонов и их смесей; успешно были предсказаны свойства ряда систем, не включенных в расчеты при оценке параметров. Модель была применена для описания термодинамических свойств воды и водных растворов алканов, алканолов, алканонов.

Учет зависимости свободного объема и энергий взаимообмена от приведенного объема, изменяющегося с изменением состава системы, безусловно, делает модель раствора более адекватной по сравнению с обсужденными ранее. В то же время расчеты становятся более трудоемкими, так как включают большее число параметров и требуют совместного рассмотрения нескольких свойств (в том числе, обязательно объемных).

Трудно сказать, насколько учет эффекта свободного объема улучшает корреляцию и предсказание коэффициентов активности и избыточных энтальпий. Результаты расчетов этих свойств для систем алканон—алкан [325, первая ссылка], где эффект свободного объема не учитывался, были не хуже, чем полученные по модели [328, первая ссылка]. Однако учет свободного объема увеличивает число свойств, которые могут быть описаны моделью при одном и том же наборе параметров, расширяет температурную область приложения модели и, по-видимому, круг охватываемых моделью систем.

Действительно, учет связи свободного объема с параметрами взаимодействия (хотя бы через приведенный объем) приближает уровень рассмотрения к молекулярному, а на этом уровне в большей степени оправдано допущение об аддитивности вкладов групп в результирующие свойства. Явный учет теорией эффекта свободного объема должен уменьшить зависимость параметров взаи-

модействия от положения группы в молекуле, от наличия других групп.

Заметим, что в работе [328] удалось с одними и теми же энергетическими параметрами удовлетворительно описать свойства и индивидуальных спиртов от метанола до деканола и свойства их растворов, тогда как при расчетах без учета эффекта свободного объема для метанола требуются особые параметры. Как уже отмечалось, необходимым является учет эффекта свободного объема для растворов полимеров.

Дальнейшее развитие квазихимических групповых моделей связано с введением в решетку вакансий, что позволит описывать одновременно как жидкую, так и газовую фазу. Применению таких моделей посвящена гл. IX.

## Г л а в а IX

### ДЫРОЧНАЯ РЕШЕТОЧНАЯ КВАЗИХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, ЕЕ ГРУППОВОЙ ВАРИАНТ

#### IX.1. ВАРИАНТЫ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

Как отмечалось выше, решеточные теории растворов плодотворно применяют для предсказания фазовых равновесий и расчета термодинамических функций смесей. Известная решеточная модель Баркера и ее модификации, развитые в рамках группового подхода, учитывают различия в размерах молекул и ориентационные эффекты, связанные с энергетической неоднородностью молекулярной поверхности. Указанные модели способны описать многие смеси, содержащие как ассоциирующие, так и не ассоциирующие компоненты. Однако эти и другие модели, в которых для описания структуры жидкого раствора использовано представление о жесткой решетке, не отражают сжатия или расширения системы с изменением температуры, давления и приписывают нулевые значения объемам смешения.

Ячеечные решеточные теории [324, 337] позволяют преодолеть указанный недостаток и приводят к уравнениям состояния, применимым для описания жидкой фазы в однокомпонентных системах и в смесях веществ. Еще большими возможностями обладают дырочные модели, то есть модели, допускающие наличие незанятых мест решетки. В отличие от ячейчных, дырочные модели применимы и для жидкой и для газовой фаз, благодаря чему наиболее удобны для расчетов равновесия жидкость—пар, в частности, при повышенных давлениях, где существенна неидеальность пара.

Первые варианты дырочных моделей ограничивались рассмотрением молекул и дырок приблизительно одинакового размера.

Уравнение состояния для чистых жидкостей и смесей, образованных молекулами произвольного размера, получено Санше и Лакомбом [338] в предположении о хаотическом распределении молекул и дырок по узлам решетки. Эта модель дает достаточно простое уравнение состояния, которое тем не менее обладает большими возможностями: способно описывать сосуществующие паровую и жидкую (одну или более) фазы; позволяет получить диаграммы растворимости с верхней и нижней критической температурой, или с обеими одновременно. При расчетах термодинамических свойств для многих реальных систем наблюдалось хорошее согласие с экспериментом, и уравнение Санше—Лакомба получает все большее распространение как достаточно точное, не требующее большого числа подгоночных параметров. Модель была модифицирована далее в ряде последующих работ: выведены формулы для конечного координационного числа решетки  $z$  [339], тогда как соотношение Санше—Лакомба отвечает формально случаю  $z \rightarrow \infty$ . Эффекты упорядочения молекул учтены на основе квазихимического приближения [340—342].

В настоящее время существует несколько дырочных моделей в чисто решеточных, а иногда ячеечных вариантах [342—344], имеется и групповая дырочная ячеечная модель [345].

Разработка дырочных моделей обусловила значительное расширение возможности расчета термодинамических свойств. С применением этих моделей связаны заметные успехи при описании систем, содержащих цепочечные [346] и полярные [347] молекулы, в частности, хорошие результаты получены при расчетах фазовых равновесий в области высоких давлений [338, 347, 348]. Однако до недавнего времени отсутствовала дырочная модель, учитывающая эффекты ориентационной упорядоченности, которые рассмотрены в решеточных моделях без вакансий (модель Баркера, развитые на ее основе групповые модели). Ни в одну из моделей с вакансиями не вводили энергетическую неоднородность молекулярной поверхности, что сужало число систем, доступных для описания, и делало необоснованным применение моделей к системам с ассоциацией компонентов.

Дырочная модель, учитывающая ориентационные эффекты, а также различия в размерах и в форме молекул, предложена в работах [349, 350]. Ориентационные эффекты рассмотрены в квазихимическом приближении. Комбинаторная составляющая термодинамических величин оценивается с помощью формулы Ставермана [218]. Модель может быть применена для различных систем со сложным характером межмолекулярных взаимодействий; многокомпонентных смесей и чистых веществ, включая неполярные, полярные и, в частности, ассоциирующие компоненты. Формулировка модели позволяет проводить расчеты в групповом варианте, либо для индивидуального описания чистого вещества или раствора. Рассмотрим эту модель подробнее.

## IX.2. ФОРМУЛИРОВКА ДЫРОЧНОЙ КВАЗИХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Согласно принятой модели рассматривается решетка с координационным числом  $z$ , на которой распределены молекулы  $n$  сортов. Молекула сорта  $i$  занимает  $r_i$  мест решетки, вакансии отводятся одно место, число молекул сорта  $i$  составляет  $N_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), число вакансий  $N_0$ . Объем системы определяется выражением:

$$V = v' \left( N_0 + \sum_{i=1}^n r_i N_i \right), \quad (\text{IX.1})$$

где  $v'$  — объем, приходящийся на одно место решетки, так называемый объем стандартного сегмента.

Величина  $v' r_i$  — определяет объем, приходящийся на молекулу сорта  $i$  в отсутствие дырок, т. е. при плотной упаковке. Помимо параметра  $r_i$ , характеризующего объем молекулы, вводится еще один геометрический параметр  $q_i$  (безразмерная величина, называемая площадью поверхности молекулы), учитывающий форму молекулы, ее способность к контакту с другими частицами, так что  $z q_i$  представляет собой число ближайших соседей молекулы сорта  $i$ . Для частицы, занимающей один узел ( $r_i = 1$ )  $q_i = 1$ . В общем случае  $r_i$  и  $q_i$  связаны соотношением:

$$l_i = -z/2 \cdot (q_i - r_i) - (r_i - 1), \quad (\text{IX.2})$$

где  $l_i$  — фактор «объемности»; в зависимости от формы частицы величина  $l_i$  может принимать различные значения; например, 0 для линейной молекулы и 1 для циклической.

Для учета ориентационных эффектов молекулы разбиваем на группы, различающиеся по энергетическим характеристикам. Поверхность  $i$ -й молекулы складывается из поверхностей групп, входящих в рассматриваемую молекулу:  $q_i = \sum_s q_{s i}$ , где  $q_{s i}$  — площадь поверхности группы  $s$  в молекуле  $i$ .

Формально дырки можно рассматривать как сорт частиц и записать:

$$q_0 = r_0 = 1, \quad q_{s 0} = 0 \text{ при } s \neq 0 \text{ и } q_{0 0} = 1.$$

Общее число пар контактов для групп, присутствующих в растворе, равно  $zA/2$ , где  $A = \sum_{i=0}^n q_i N_i$  — суммарная площадь поверхности всех молекул и дырок. Если обозначить через  $zA_s t$  число контактов групп  $s$  и  $t$ , то для любого типа групп ( $s$ ) можем записать уравнение:

$$2A_{s s} + \sum_{t \neq s} A_s t = A \alpha_s,$$

где  $\alpha_s = \sum_{i=0}^n q_{s i} N_i / A$  — доля поверхности групп типа  $s$  в растворе.

Учитывая взаимодействие лишь ближайших соседей, конфигурационную энергию системы запишем в виде:

$$U^c = \frac{Az}{2} \sum_{s=1} \alpha_s U_{s s} + \sum_{s=0, t=0} z A_{s t} \frac{\Delta \mathcal{E}_{s t}}{2}, \quad (\text{XI.3})$$

где  $\Delta \mathcal{E}_{s t} = U_{s t} - (U_{s s} + U_{t t})/2$  — энергия взаимообмена групп  $s$  и  $t$ , а  $U_{s t}$  — энергия их взаимодействия.

При этом считается, что дырки не взаимодействуют между собой и с молекулами компонентов:  $U_{0 0} = U_{0 t} = 0$ . Значит,  $\Delta \mathcal{E}_{0 t} = -U_{t t}/2$ , т. е. энергия взаимообмена группа—дырка отражает энергию взаимодействия групп одного типа.

Для конфигурационной статистической суммы раствора имеем:

$$Z = \sum_{\{A_{s t}\}} g^c(\{A_{s t}\}) \exp(-U^c(\{A_{s t}\})/kT), \quad (\text{IX.4})$$

где суммирование проводится по всевозможным наборам значений чисел пар контактов;  $g^c$  — число конфигураций системы с заданным набором величин  $A_{s t}$ .

После замены суммы (IX.4) максимальным членом в приближении независимых пар получим:

$$Z = g_0 \bar{n} \exp(-U^c/kT),$$

$$\bar{n} = \prod_s (z A_{s s}^*)! / (z A_{s s})! \prod_{s \neq t} (z A_{s t}^*/2)! / (z A_{s t}/2)! \quad (\text{IX.5})$$

Здесь  $z A_{s s}^*$  и  $z A_{s t}^*$  — числа пар контактов при их беспорядочном распределении;  $z A_{s s}$  и  $z A_{s t}$  — наиболее вероятные числа пар контактов в системе.

Число способов распределения молекул и дырок по узлам решетки ( $g_0$ ) рассчитывали по формуле Ставермана [218]:

$$g_0 = \prod_{i=1} \xi_i^{N_i} \frac{N_r!}{N_0! \prod_{i=1} N_i!} \left( \frac{A!}{N_r!} \right)^{z/2} \prod_{i=1} N_r^{N_i i}, \quad (\text{IX.6})$$

где  $\xi_i$  — число способов размещения гибкой молекулы  $i$ -го сорта на решетке, когда один конец ее закреплен;  $N_r = V/v'$ .

В рассматриваемом квазихимическом приближении значения  $A_{s t}$  определены выражениями:

$$A_{s t} = A \alpha_s \alpha_t X_s X_t \eta_{s t}; \quad A_{s s} = A (\alpha_s X_s)^2/2,$$

где  $\eta_{s t} = \exp(-\Delta \mathcal{E}_{s t}/kT)$ , а переменные  $X_s$  — решения следующей системы уравнений:

$$X_s \sum_{t=0} \alpha_t X_t \eta_{s t} = 1. \quad (\text{IX.7})$$

Нетрудно показать, что в случае беспорядочного распределения контактов (смесь невзаимодействующих молекул и дырок,  $\Delta \mathcal{E}_{s t} =$



$= 0)$  имеем:  $X_s = 1$ ,  $s = 0, 1, 2, \dots$ ;  $A_{s s}^* = A\alpha_s^2/2$ ;  $A_{s t}^* = A\alpha_s\alpha_t$ .

Как это нередко делается в решеточных моделях, величины  $\Delta\mathcal{E}_{s t}$  рассматривают в качестве свободных энергий взаимодействия, зависящих от температуры согласно [351]

$$\frac{\Delta\mathcal{E}_{s t}}{kT} = \omega_{s t} + h_{s t} \frac{T_0 - T}{T} + c_{s t} \left( \ln \frac{T_0}{T} - \frac{T_0 - T}{T} \right), \quad (\text{IX.8})$$

где  $\omega_{s t}$ ,  $h_{s t}$ ,  $c_{s t}$  — безразмерные параметры (так называемые энергия, энтальпия и теплоемкость взаимодействия), относящиеся к некоторой произвольной температуре  $T_0$ .

В таком же виде свободные энергии взаимодействия записывали и ранее для квазихимических групповых моделей без вакансий.

Статистическая сумма раствора (IX.5) зависит от  $T$ ,  $N_1, \dots, N_n$  и от объема через  $N_0$  и уравнение (IX.1). От  $N_0$  зависят  $\alpha_t$  в системе уравнений (IX.7), а следовательно, и величины  $A_{s t}$ ,  $A_{s t}^*$ . Переменная  $N_0$  входит также и в выражение для  $g_0$ . С помощью известных соотношений могут быть получены формулы для различных термодинамических величин.

Описанная выше модель является, по существу, обобщением модели Баркера на системы с вакансиями. Однако отличие от оригинальной модели Баркера состоит не только в учете вакансий. Другие изменения заключаются в следующем:

более общая запись комбинаторного члена, справедливая не только для линейных молекул ( $l_i = 0$ ), но принимающая во внимание различие в форме («объемности») молекул (комбинаторный член сводится к предложенному Гуггенгеймом, если для всех молекул  $l_i = 0$ );

сокращение числа переменных  $X_s$  и числа уравнений системы (IX.7) за счет того, что для групп  $s$ , принадлежащих молекулам разного типа, вводится одна переменная  $X_s$ , тогда как в модели Баркера требовались разные переменные;

квазихимические уравнения (IX.7) записаны в форме, удобной для расчетов во всем концентрационном интервале, включая предельно разбавленные растворы.

### IX.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СИСТЕМЫ

#### Уравнение состояния

Термическое уравнение состояния, следующее из принятой модели, может быть выведено исходя из соотношений:

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_{i \neq 0}} = \frac{kT}{v'} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N_0} \right)_{T, N_{i \neq 0}}$$

и определяется как:

$$\frac{pv^*}{RT} = -\ln(1 - \bar{\rho}) + \bar{\rho} \frac{\sum_{i=1}^n x_i l_i}{\sum_{i=1}^n x_i r_i} + \frac{z}{2} \ln(1 + Q) - z \ln X_0;$$

$$Q = \bar{\rho} \left( \sum_{i=1}^n x_i q_i \left| \sum_{i=1}^n x_i r_i - 1 \right. \right). \quad (\text{IX.9})$$

Здесь  $v^* = v' N_A$  — объем стандартного сегмента в расчете на 1 моль ( $N_A$  — постоянная Авогадро)  $\bar{\rho} = v' \sum_{i=1}^n N_i r_i / V$  — приведенная плотность;  $x_i$  — мол. доля  $i$ -го компонента;  $X_0$  — решение квазихимической системы (IX.7) для дырок.

Уравнение (IX.9) способно описывать фазовый переход жидкость—пар. В пределе малых плотностей оно дает уравнение состояния идеального газа.

При доказательстве последнего утверждения, а также при построении вириального разложения уравнения (IX.9) необходимо исследовать поведение члена  $\ln X_0$ . Разлагая его в ряд по степеням  $\bar{\rho}$ , получим:

$$\ln X_0 = \left[ \frac{1}{X_0} \left( \frac{\partial X_0}{\partial \bar{\rho}} \right) \right]_{\bar{\rho}=0} \bar{\rho} - \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{X_0^2} \left( \frac{\partial X_0}{\partial \bar{\rho}} \right)^2 - \frac{1}{X_0} \left( \frac{\partial^2 X_0}{\partial \bar{\rho}^2} \right) \right]_{\bar{\rho}=0} \bar{\rho}^2 + \dots \quad (\text{IX.10})$$

Разрешив квазихимические уравнения (IX.7) для случая малых плотностей ( $\alpha_0 \rightarrow 1$ ,  $\alpha_s \rightarrow 0$ ,  $s = 1, 2, \dots$ ), найдем:  $X_0 = 1$ ;  $X_t = 1/\eta_t$ .

Значения производных в (IX.10) найдем дифференцированием системы (IX.7) по  $\bar{\rho}$ . Результатом явится система, линейная относительно искомым производных, первое уравнение которой при наложении условия  $\bar{\rho} = 0$  дает:

$$2 (\partial X_0 / \partial \bar{\rho})_{\bar{\rho}=0} = - \sum_t \partial \alpha_t / \partial \bar{\rho},$$

где правая часть равна нулю, так как  $\sum_t \alpha_t = 1$ .

Таким образом, первый член уравнения (IX.10) не вносит вклада в вириальное разложение. Следовательно, для случая малых плотностей мы можем записать с точностью до бесконечно малых первого порядка  $z \ln X_0 \approx 0$ . Заменяя остальные члены уравнения (IX.9) эквивалентными бесконечно малыми, найдем:

$$p = kT \sum_{i=1}^n N_i / (v' N_0).$$

Поскольку при малых плотностях практически весь объем системы занимают вакансии  $V \approx v' N_0$ , последнее выражение перейдет в уравнение состояния идеального газа:  $pV = kTN$ , где  $N = \sum_{i=1}^n N_i$ .

Если газ разреженный, но компоненты ассоциируют, так что взаимодействием уже пренебречь нельзя, то уравнение состояния примет вид:

$$pv'/(kT) = N/N_0 - z \ln X_0.$$

Получим выражение для второго вириального коэффициента. Разложим члены уравнения (IX.9) в ряд по степеням  $\bar{\rho}$  с учетом (IX.10) и отбросим члены выше второго порядка. Для нахождения  $(\partial^2 X_0 / \partial \bar{\rho}^2)_{\bar{\rho}=0}$  дважды продифференцируем систему (IX.7) по  $\bar{\rho}$  и разрешим ее относительно искомой производной, наложив условие  $\bar{\rho} = 0$ . После громоздких преобразований получим:

$$pv/RT = 1 + B_2/v,$$

где  $v$  — молярный объем системы, а

$$B_2 = \frac{v^*}{2} \left\{ z \sum_{i=1}^n r_i x_i \sum_{j=1}^n q_j x_j + \frac{z}{2} \left( \sum_{i=1}^n q_i x_i \right)^2 - \left( \frac{z}{2} - 1 \right) \times \right. \\ \left. \times \left( \sum_{i=1}^n r_i x_i \right)^2 - z \sum_{t=1}^n \sum_{k=1}^n q_t x_t \sum_{j=1}^n q_k x_j \eta_{t k} / (\eta_{t 0} \eta_{k 0}) \right\} \quad (\text{IX.11})$$

— второй вириальный коэффициент.

Первые три слагаемые в фигурных скобках определяются лишь факторами размера и формы молекул. Вклад межмолекулярного притяжения в  $B_2$  учитывается последним слагаемым, так как

$$\eta_{t k} / (\eta_{t 0} \eta_{k 0}) = \exp(-U_{t k} / kT),$$

где  $U_{t k}$  — энергия взаимодействия групп  $t$  и  $k$ .

Известно, что в пределе высоких температур второй вириальный коэффициент системы сферически симметричных частиц равен учетверенному собственному объему молекулы. Рассмотрим (IX.11) для однокомпонентного газа, молекулы которого энергетически однородны ( $q_i = q_t \equiv q$ ) и занимают по одному месту решетки. При высоких температурах  $\eta_{t k} \rightarrow 1$ , и из (IX.11) следует

$$B_2 = v^*/2 = v' N_A / 2. \quad (\text{IX.12})$$

Таким образом, чтобы второй вириальный коэффициент имел верный предел при  $T \rightarrow \infty$ , необходимо выполнение условия

$$v' = \frac{4}{3} \pi \sigma^3, \quad (\text{IX.13})$$

где  $\sigma$  — диаметр молекулы.

Предел (IX.12) вириального коэффициента при всех указанных выше ограничениях получается и из формул решеточной модели [339].

Из уравнения состояния (IX.9) как частный случай вытекает уравнение, полученное Санше и Лакомбом [338] на основании приближения Брэгга—Вильямса в сочетании с комбинаторной формулой Гугенгейма при  $z \rightarrow \infty$  (*комбинаторика Флори*). Рассмотрим однокомпонентную систему линейных ( $l_i = 0$ ) молекул с энергетически однородной поверхностью ( $q_{t i} \equiv q$ ) при  $z \rightarrow \infty$ . Величину  $X_0$ , входящую в уравнение (IX.9), разложим в ряд:

$$X_0 = X_0(z = \infty) + X'_0 \Big|_{z=\infty} \frac{1}{z} + \dots$$

Коэффициенты этого ряда вычислим с использованием системы (IX.7), замечая, что если  $l_i = 0$ , то при  $z \rightarrow \infty$ ,  $q/r \rightarrow 1$ . Тогда с точностью до бесконечно малых второго порядка справедливо:

$$X_0 \approx 1 + \overline{\Delta \mathcal{E}}_{t 0} \bar{\rho}^2 / (zkT), \quad (\text{IX.14})$$

где введены величины  $\overline{\Delta \mathcal{E}}_{st} = z \Delta \mathcal{E}_{st}$ , которые при  $z \rightarrow \infty$  остаются конечными в силу требования конечности энергии межмолекулярного взаимодействия системы (IX.3).

С учетом (IX.14) и всех сформулированных выше условий уравнение состояния (IX.9) нетрудно преобразовать к виду:

$$\frac{pv'}{kT} = - \frac{\overline{\Delta \mathcal{E}}_{t 0}}{kT} \bar{\rho}^2 - \ln(1 - \bar{\rho}) + \bar{\rho} \left( 1 - \frac{1}{r} \right),$$

что, как и следовало ожидать, совпадает с известным уравнением состояния Санше—Лакомба.

Приведем соотношения, необходимые для расчета изотермической сжимаемости и коэффициента термического расширения. Изотермическую сжимаемость

$$\beta = - (\partial V / \partial p)_{T, x_i} / V = - (\partial \tilde{V} / \partial p)_{T, x_i} / \tilde{V},$$

где  $\tilde{V} = 1/\bar{\rho}$

можно определить с помощью соотношения:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial \tilde{V}} \right)_{T, x_i} \frac{v^*}{RT} &= - \frac{\bar{\rho}^2}{(1 - \bar{\rho})} - \bar{\rho}^2 \sum_{i=1}^n x_i l_i \left/ \sum_{i=1}^n x_i r_i \right. - \\ &- \frac{z}{2} \bar{\rho} Q / (1 + Q) - z (\partial X_0 / \partial \tilde{V})_{T, x_i} / X_0. \end{aligned} \quad (\text{IX.15})$$

Значения производной от  $X_0$  по  $\tilde{V}$  найдем, решая систему уравнений, которая получается при дифференцировании (IX.7) по  $\tilde{V}$ . Обозначив вектор производных от  $X_s$  по  $\tilde{V}$  через  $\bar{Y}$ , запишем эту линейную систему как

$$B \bar{Y} = \bar{C}, \quad (\text{IX.16})$$

где  $B$  — матрица коэффициентов

$$b_{s t} = X_s \alpha_t \eta_{s t} + \delta_{s t} \sum_{k=0} X_k \alpha_k \eta_{s k},$$

$\delta_{s t}$  — символ Кронекера;  $\bar{C}$  — вектор свободных членов:

$$C_s = X_s \sum_{t=0} X_t \frac{\partial \alpha_t}{\partial V} \eta_{s t}. \quad (\text{IX.17})$$

Значения  $\partial \alpha_t / \partial \tilde{V}$  рассчитывают по формулам

$$\frac{\partial \alpha_t}{\partial \tilde{V}} = -\frac{1}{\tilde{A}^2} \sum_{j=1}^n x_j r_j \sum_{i=1}^n x_i q_{t i} \quad \text{при } t \neq 0, \quad (\text{IX.18})$$

а  $\sum_{t=0} \partial \alpha_t / \partial \tilde{V} = 0$ .

Здесь:

$$\tilde{A} = (\tilde{V} - 1) \sum_{i=1}^n x_i r_i + \sum_{i=1}^n x_i q_i. \quad (\text{IX.19})$$

Коэффициент термического расширения  $\alpha = (\partial V / \partial T)_{p, x_i} / V$  определяется согласно соотношению:

$$\alpha = \beta \left[ p/T - \frac{RTz}{v^* X_0} \left( \frac{\partial X_0}{\partial T} \right)_{V, x_i} \right]. \quad (\text{IX.20})$$

Производные  $(\partial X_0 / \partial T)_{V, x_i}$  могут быть найдены решением системы, аналогичной (IX.16), в которой  $\bar{Y}$  обозначает вектор производных  $[(\partial X_s / \partial T)_{V, x_i}]$ , а правые части определены выражениями:

$$c_s = X_s \sum_{t=0} X_t \alpha_t (\partial \eta_{s t} / \partial T). \quad (\text{IX.21})$$

Формулы для вычисления  $\partial \eta_{s t} / \partial T$  следуют из соотношений (IX.8) для свободных энергий взаимобмена:

$$\frac{\partial \eta_{s t}}{\partial T} = \eta_{s t} \left[ h_{s t} \frac{T_0}{T^2} + c_{s t} \frac{(T - T_0)}{T^2} \right].$$

### Внутренняя энергия системы (калорические величины)

Конфигурационную часть внутренней энергии системы найдем согласно соотношению:

$$U = -R \partial \ln Z / \partial (1/T).$$

Получим:

$$U = \tilde{A} \left( \sum_{s=0, t=0} \alpha_s \alpha_t X_s X_t \eta_{s t} \frac{\tilde{U}_{s t}}{2} - \sum_{s=1} \alpha_s \tilde{U}_{s 0} \right), \quad (\text{IX.22})$$

где

$$\tilde{U}_{s t} = zRT_0 \left( h_{s t} + c_{s t} \frac{T - T_0}{T_0} \right), \quad (\text{IX.23})$$

а  $\tilde{A}$  определяется формулой (IX.19).

Из выражения (IX.22) нетрудно получить формулы для расчета внутреннего давления  $(\partial U / \partial v)_{T, x_i}$  и конфигурационной теплоемкости при постоянном объеме. Входящие в эти соотношения производные от  $X_s$  по объему и по температуре найдем из системы (IX.16) с правыми частями, определяемыми (IX.17) и (IX.21) соответственно. Для внутреннего давления, например, получим:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_{T, x_i} = & \frac{1}{2v^*} \sum_{s=0, t=0} U_{s t} \eta_{s t} \left\{ X_s X_t \alpha_s \alpha_t + \right. \\ & + \frac{\tilde{A}}{\sum_{i=1}^n x_i r_i} \left[ \alpha_s \alpha_t X_s \left( \frac{\partial X_t}{\partial \tilde{V}} \right) + \alpha_s \alpha_t X_t \left( \frac{\partial X_s}{\partial \tilde{V}} \right) + \right. \\ & \left. \left. + X_s X_t \alpha_t \left( \frac{\partial \alpha_s}{\partial \tilde{V}} \right) + X_s X_t \alpha_s \left( \frac{\partial \alpha_t}{\partial \tilde{V}} \right) \right] \right\}. \quad (\text{IX.24}) \end{aligned}$$

Производные  $\partial \alpha_k / \partial \tilde{V}$  определены ранее [см. (IX.18)]. Конфигурационная теплоемкость при постоянном объеме выражается аналогично, через производные по  $T$ . Формулу, ввиду ее громоздкости, не приводим.

Энтальпии испарения вычисляем согласно соотношению:

$$H = U^{(v)} - U^{(l)} + p[v^{(v)} - v^{(l)}], \quad (\text{IX.25})$$

где  $U^{(l)}$  и  $U^{(v)}$  — молярные энергии жидкости и пара, определяемые выражением (IX.22);  $v^{(l)}$  и  $v^{(v)}$  — молярные объемы;  $p^*$  — давление насыщенного пара.

### Фазовые равновесия и функции смешения

Химические потенциалы компонентов можно вывести с помощью общего соотношения  $\mu_i = (\partial F / \partial N_i)_{v, T, N_{j \neq i}, 0}$ , где  $F$  — энергия Гельмгольца системы,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Возможен также следующий путь: примем, что молекулы и дырки — это различные сорта частиц и для них введем величины  $\bar{\mu}_i$ , играющие роль химических потенциалов в решеточных моделях без вакансий:

$$\bar{\mu}_i = \left[ \frac{\partial F(N_0, N_1, \dots, N_n, T)}{\partial N_i} \right]_{T, N_{j \neq i}}; \quad i = 0, 1, 2, \dots, n. \quad (\text{IX.26})$$

Величины  $\bar{\mu}_i$  отличаются от химических потенциалов отсутствием условия закрепления объема при дифференцировании.

Химические потенциалы компонентов  $\mu_i$  связаны с  $\bar{\mu}_i$  соотношениями [352]:

$$\mu_i = \bar{\mu}_i - r_i \bar{\mu}_0; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (\text{IX.27})$$

а давление определяется «потенциалом»  $\bar{\mu}_0$  дырок:

$$\bar{\mu}_0 = -pv'. \quad (\text{IX.28})$$

Для сосуществующих фаз ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ) с плоской границей раздела условие равновесия, записанное в виде:

$$\bar{\mu}_i^{(\alpha)} = \bar{\mu}_i^{(\beta)}; \quad i = 0, 1, 2, \dots, n, \quad (\text{IX.29})$$

включает условие механического равновесия и эквивалентно записи:

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}; \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad p^{(\alpha)} = p^{(\beta)}.$$

Представим  $\bar{\mu}_i$  в форме:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0(T) + \Delta\bar{\mu}_i; \quad i = 0, 1, \dots, n, \quad (\text{IX.30})$$

где  $\bar{\mu}_i^0(T)$  — значение величины (IX.26), вычисленное для системы, которая содержит лишь частицы сорта  $i$  (либо только молекулы сорта  $i$ , либо только вакансии).

Тогда  $\Delta\bar{\mu}_i$  совпадает с величиной «химического потенциала смещения» в решеточных моделях без вакансий и определяется согласно (IX.26), (IX.5), (IX.30) выражением:

$$\Delta\bar{\mu}_i = kT \ln \bar{x}_i \bar{y}_i, \quad (\text{IX.31})$$

где  $\bar{x}_i$  — мол. доля частиц  $i$ -го сорта при рассмотрении дырок как сорта частиц ( $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ).

Величины  $\bar{y}_i$  вычисляются по формулам:

$$\ln \bar{y}_i = \ln \bar{y}_i \text{ comb} + \ln \bar{y}_i \text{ res}, \quad (\text{IX.32})$$

где

$$\ln \bar{y}_i \text{ comb} = -\frac{z}{2} q_i \left( \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + \ln \frac{\Phi_i}{\bar{x}_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\bar{x}_i}; \quad (\text{IX.33})$$

$$\ln \bar{y}_i \text{ res} = z \sum_{s=0} q_{s i} \ln \frac{X_s}{X_s(i)}; \quad i = 0, 1, 2, \dots, n, \quad (\text{IX.34})$$

где

$$\Phi_i = \bar{x}_i r_i \left| \sum_{j=0}^n \bar{x}_j r_j \right|; \quad \theta_i = \bar{x}_i q_i \left| \sum_{j=0}^n \bar{x}_j q_j \right|,$$

а  $X_s$  — решение системы квазихимических уравнений для групп типа  $s$  в растворе;  $X_s(i)$  — определяются из тех же уравнений для решетки, содержащей только частицы сорта  $i$  при температуре раствора (система, содержащая только молекулы сорта  $i$ , является гипотетической, так как в чистой жидкости  $i$  присутствуют также и вакансии); частный случай  $i = 0$  отвечает системе, образованной одними вакансиями (вакуум);  $X_{0(0)} = 1$ .

Формулы (IX.32)—(IX.34) совпадают с выражениями для коэффициентов активности в решеточной модели без вакансий, если дырки рассматривают как один из компонентов смеси.

На основании уравнений (IX.30) и (IX.31) условия равновесия фаз (IX.29) можно переписать в форме, удобной для расчетов:

$$(\bar{x}_i \bar{y}_i)^\alpha = (\bar{x}_i \bar{y}_i)^\beta; \quad i = 0, 1, 2, \dots, n. \quad (\text{IX.35})$$

Все записанные соотношения применимы и к чистым жидкостям, и к растворам. Получим на их основе выражение для коэффициентов активности компонентов и функции смешения. Если за стандартное состояние принять чистые жидкости в равновесии с паром при температуре раствора, то для расчета коэффициента активности  $\gamma_i$   $i$ -го компонента имеем

$$\ln x_i \gamma_i = \ln \bar{x}_i \bar{v}_i - \ln \bar{x}_i^{(i)} \bar{v}_i^{(i)} - r_i [\ln \bar{x}_0 \bar{v}_0 - \ln \bar{x}_0^{(i)} \bar{v}_0^{(i)}]; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (IX.36)$$

где верхний индекс  $(i)$  относится к стандартному состоянию.

Избыточные энергию и объем  $U^E$ ,  $V^E$  рассчитаем по формулам:

$$U^E = \frac{1}{2} \sum_{s=0, t=0} \tilde{U}_{s t} \eta_{s t} \left[ \tilde{A} X_s X_t \alpha_s \alpha_t - \sum_{i=1}^n \tilde{A}^{(i)} X_s^{(i)} X_t^{(i)} \alpha_s^{(i)} \alpha_t^{(i)} \right] \quad (IX.37)$$

$$V^E = v^* \sum_{i=1}^n [\tilde{V} - \tilde{V}^{(i)}] x_i r_i, \quad (IX.38)$$

где  $\tilde{A}^{(i)} = \{[\tilde{V}^{(i)} - 1] r_i + q_i\} x_i$ .

Применяемый нами при расчетах коэффициентов активности компонентов и избыточных функций способ определения стандартного состояния связан с допущением того, что свойства конденсированных фаз слабо зависят от давления. Подавляющее большинство экспериментальных данных о функциях смешения, приводимых в литературе, получено именно при таком выборе стандартного состояния.

Для высоких давлений, когда его влиянием пренебречь нельзя, как правило, публикуют данные не о функциях смешения, а о фазовых равновесиях, молярных объемах жидкости и газа и других величинах, не связанных с определением стандартного состояния. Выбор стандартного состояния для расчета функций смешения никак не сказывается на записи условия равновесия фаз (IX.35), поэтому расчеты фазовых равновесий и всех приведенных выше термодинамических величин, за исключением (IX.36)—(IX.38), остаются корректными и в случае высоких давлений. Отметим, что указанное допущение не является обязательным, так как при выборе стандартного состояния всегда можно вести пересчет на давление  $p$  над раствором, однако, при этом выражения для расчета термодинамических свойств становятся более громоздкими, а сами расчеты более трудоемкими.

#### IX.4. О МЕТОДИКЕ РАСЧЕТА

Для вычислений с помощью обсуждаемой модели необходимо по тем или иным экспериментальным данным определить геометрические ( $r_s$ ,  $q_s$ ) и энергетические ( $\omega_{s t}$ ,  $h_{s t}$ ,  $c_{s t}$ ) параметры для



молекул компонентов, входящих в рассматриваемую систему. Модель можно применять с индивидуальными для каждой системы параметрами и в групповом варианте: для этого достаточно предположить, что параметры группы одни и те же, независимо от того, в молекулу какого компонента эта группа входит.

Параметры  $r_s$  можно оценить по экспериментальным данным о термодинамических свойствах чистых компонентов, при определении энергетических параметров в ряде случаев необходимы данные для бинарных систем. Площади поверхности групп  $q_s$  при известных  $r_s$  вычисляются по формуле (IX.2). Значения факторов объемности выбираем с учетом размера и формы групп. Так, молекулы алканов рассматриваем как линейные цепочки ( $l_i = 0$  для молекулы в целом), и величины  $l_s$  для входящих в эти молекулы функциональных групп выбираем, используя соотношение:

$$l_i = \sum_s (l_s - 1) v_{s i} + 1, \quad (\text{IX.39})$$

которое следует из формулы (IX.2) вследствие аддитивности молекулярной поверхности ( $q$ ) и объема ( $r$ ). Здесь  $v_{s i}$  — число групп типа  $s$  в молекуле компонента  $i$ . Для молекулы воды  $r$  близко к единице, поэтому принимали  $l = 0$  (таким должен быть фактор объемности молекулы, занимающей одно место решетки); то же значение  $l$  взято для сероводорода.

Факторы объемности функциональных групп можно также оценивать по величинам вандерваальсовых объемов и площадей поверхности из таблиц Бонди [219] (так, например, оценивали  $l$  для гидроксильной группы спиртов). При определении геометрических параметров группы Н (атом водорода, способный к образованию водородной связи) учитывали, что каждая такая группа может принимать участие лишь в одной связи, т. е.  $zq_H = 1$ .

Конкретные значения геометрических параметров функциональных групп приведены в табл. IX.1, которая, кроме того, показывает и принятый способ деления молекул на группы.

Из приведенных выше примеров следует, что используемые модели реальной структуры молекул весьма условны и способны лишь приближенно учесть молекулярную форму. Однако при расчетах комбинаторной составляющей термодинамических свойств согласно достаточно грубому приближению Ставермана более тщательное рассмотрение строения молекул вряд ли целесообразно. Описанный выше способ учета геометрии молекул аналогичен часто применяемому в решеточных моделях без вакансий. Отметим, что теоретически более последовательные методы изучения комбинаторики систем из частиц различной формы ограничены в настоящее время достаточно простыми системами: в лучшем случае удастся рассмотреть смеси, моделируемые прямоугольными параллелепипедами с неодинаковыми длинами ребер [353].

Геометрические параметры групп  $\sigma^* = 14,244 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $z = 10$ 

Тип группы s *	$r_s$	$l_s$
Дырка	1	0
CH <sub>3</sub>	1,9621	0,5
CH <sub>2</sub>	1,0865	1,0
ОН (алканол)		
О	1,0076	0,9
Н	0	0,5
Уксусная кислота		
CH <sub>3</sub> COO	2,5165	0,1
Н (кислота)	0	0,5
Вода		
О	1,1494	1,0
2Н	0	0
Сероводород		
S	2,6427	1,0
2Н	0	0

\* Поверхности подгрупп вычисляются по формуле (IX.2). Для объемов групп ( $r$ ) имеет значение лишь суммарная величина, независимо от разбиения на подгруппы.

Число энергетических параметров модели (число различных энергий взаимодействия) обычно меньше числа сортов контактов между группами, поскольку вводятся усредненные параметры, относящиеся к нескольким неспецифическим типам контактов. Так, для воды взаимодействия Н—Н и О—О характеризовались одним параметром, особо выделялся параметр, отвечающий контакту О—Н (водородной связи). Взаимодействие молекул воды и алкана описывали с помощью одного усредненного параметра ( $\omega_{\text{H}_2\text{O}-\langle\text{CH}_2\rangle}$ ), т. е. принимали:  $\omega_{\text{O}-\text{CH}_2} = \omega_{\text{H}-\text{CH}_2} = \omega_{\text{O}-\text{CH}_3} = \omega_{\text{H}-\text{CH}_3} \equiv \omega_{\text{H}_2\text{O}-\langle\text{CH}_2\rangle}$ .

Аналогично, не детализируется описание взаимодействия гидроксильной группы алканолов с углеводородными радикалами алканолов и алканов, взаимодействия молекул сероводорода с молекулами алканов и т. д. (подробнее принятый способ описания взаимодействий указан в табл. IX.2). Предварительно выяснили чувствительность результатов, даваемых моделью, к такого рода упрощениям: специально проводились расчеты для ряда вариантов, в которых различия энергетических параметров учитывались более детально.

Термодинамические свойства системы и фазовые равновесия можно рассчитать по следующей общей схеме. Для заданной температуры равновесные составы жидкости и пара, а также концентрации дырок в обеих фазах найдем, решая систему уравнений (IX.35). Уравнение (IX.28) определяет равновесное давление. Изотермическую сжимаемость и коэффициент термического рас-

ширения вычислим с помощью (IX.15)—(IX.21), внутреннее давление — по (IX.24), энтальпию испарения по (IX.25), а коэффициенты активности и избыточные функции по (IX.36)—(IX.38). Для расчета коэффициентов активности во всем концентрационном интервале, включая предельно разбавленные растворы, формулу (IX.36) удобно преобразовать к виду:

$$\gamma_i = \frac{\tilde{v}_i(1 - \tilde{x}_0)}{\tilde{v}_i^{(i)}\tilde{x}_i^{(i)}} \left[ \frac{\tilde{v}_0^{(i)}\tilde{x}_0^{(i)}}{\tilde{v}_0\tilde{x}_0} \right]^{r_{i,0}} \quad (IX.40)$$

Это выражение в отличие от (IX.36) не содержит неопределенностей, поскольку даже для очень плотных жидкостей  $\tilde{x}_0 \neq 0$ .

Остановимся теперь на методике расчета фазовых равновесий. Согласно дырочной модели жидкость и пар рассматривают как *флюидные фазы*, описываемые единым уравнением состояния. Поэтому для расчета равновесия жидкость—пар (и, конечно, жидкость—жидкость) можно пользоваться известными алгоритмами, применяемыми обычно для расчета равновесия жидкость—жидкость.

Для этих целей может быть, например, использован алгоритм из работы [144], оказавшийся особенно эффективным при расчетах равновесия жидкость—жидкость, благодаря быстрой сходимости (алгоритм основан на сочетании метода простых итераций с методом Вегстейна решения систем алгебраических уравнений). При расчетах равновесия жидкость—пар непосредственно применять

Таблица IX.2

Энергетические параметры групп ( $T_0 = 298,16 \text{ K}$ )

Тип групп * s и t	$w_s t$	$h_s t$	$c_s t$
CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	0,0256	0,0262	0,0081
CH <sub>3</sub> —дырка	0,1568	0,1676	—0,0072
CH <sub>2</sub> —дырка	0,2339	0,2340	—0,0060
O—H (алканол)	—4,8441	—7,5747	—0,2182
O—H (вода)	—5,2917	—7,5515	0,0389
CH <sub>3</sub> COO—H (кислота)	—9,3796	—14,0636	0,0025
S—H (сероводород)	—0,2967	2,9962	—0,3380
«CH <sub>2</sub> »—⟨OH⟩ (алканол)	0,0165	0,1145	0,0408
«CH <sub>2</sub> »—⟨H <sub>2</sub> O⟩	—0,0009	0,2421	0
«CH <sub>2</sub> »—⟨CH <sub>3</sub> COOH⟩	—0,0077	0,0420	0
«CH <sub>2</sub> »—⟨H <sub>2</sub> S⟩	0,0310	0,3052	0
⟨OH⟩ (алканол)—дырка	0,3721	0,6201	—0,2610
⟨H <sub>2</sub> O⟩—дырка	0,0427	0,0982	0,0219
⟨CH <sub>3</sub> COOH⟩—дырка	0,1006	0,0357	—0,0027
⟨H <sub>2</sub> S⟩—дырка	0,1909	0,5210	0,0703

\* «CH<sub>2</sub>» — обозначает типы контактов, при которых группы CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> считались энергетически эквивалентными. Скобки ⟨ ⟩ указывают на то, что введены усредненные энергетические параметры безотносительно к разделению групп на подгруппы.

названный алгоритм, в котором фиксируется брутто-состав совокупности фаз ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ), нежелательно. В эксперименте контролируемой переменной обычно является состав жидкости  $x^{(l)}$  и задавать его гораздо удобнее (тогда легко сопоставить результаты расчета с экспериментальными данными). Если состав жидкости известен, то для расчета равновесия жидкость—пар согласно дырочной модели по существу остается определить  $\bar{x}_0^{(l)}$  — долю дырок в жидкой фазе (плотность жидкости) и  $x_i^{(v)}$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ) — концентрацию дырок и молекул в паре (плотность и состав пара).

Для рассматриваемой нами модели состав фазы ( $\alpha$ ) связан с концентрационными переменными  $\bar{x}_i^{(\alpha)}$  соотношениями:

$$\bar{x}_i^{(\alpha)} = x_i^{(\alpha)} [1 - \bar{x}_0^{(\alpha)}]; \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{IX.41})$$

Значения переменных  $x_i^{(l)}$  известны. При фиксированной температуре из уравнений (IX.41), (IX.35) рассчитывали  $\bar{x}_i^{(l)}$ ,  $\bar{x}_i^{(v)}$ . Алгоритм из работы [144] модифицирован так, что в процессе решения системы (IX.35) состав жидкости  $\bar{x}_i^{(l)}$  неизменно находится на секущей, определяемой (IX.41) [отношение любых двух  $\bar{x}_i^{(l)}$  и  $\bar{x}_j^{(l)}$  при  $i \neq 0, j \neq 0$  постоянно и равно  $x_i^{(l)}/x_j^{(l)}$ ]. Это обеспечивает постоянство состава жидкости  $[x_i^{(l)}]$  в ходе решения системы (IX.35). Для чистых компонентов  $x_i^{(\alpha)} = 1$  и (IX.41) вырождается в условие  $\bar{x}_1^{(\alpha)} + \bar{x}_0^{(\alpha)} = 1$ , которое не влияет на способ решения (IX.35).

Геометрическую интерпретацию решения уравнений (IX.35), (IX.41) дадим на примере бинарной системы. В такой системе присутствуют компонент 1, компонент 2 и дырки. Всевозможные составы системы могут быть изображены на обычном концентрационном треугольнике Гиббса (рис. IX.1), причем вершины этого треугольника отвечают «чистым решеткам», содержащим лишь частицы одного сорта (компонент 1, компонент 2, дырки). Стороны треугольника 1—0 и 2—0 отвечают чистым компонентам 1 и 2, причем каждой точке на этих сторонах соответствует свое значение величины  $\bar{x}_0$  и, следовательно, определенный молярный объем. Точки на стороне 1—2 представляют решетку без вакансий ( $\bar{x}_0 = 0$ ), но поскольку на этой стороне  $\bar{x}_i = x_i$  (см. IX.41), то можно сказать, что сторона 1—2 изображает истинные (т. е. измеряемые экспериментально) составы  $x_i$ .

Составы равновесных жидкости и пара образуют бинодаль, аналогичную бинодали растворимости в тройных системах. Раствору заданного состава  $[x_i^{(l)}]$ , равновесному с паром, отвечает согласно (IX.35), (IX.41) точка пересечения бинодали (жидкая ветвь) и секущей, проведенной из вершины 0 в точку  $x_i^{(l)}$  на стороне 1—2. Эта точка определяет  $\bar{x}_i^{(l)}$ . Состав пара, равновес-

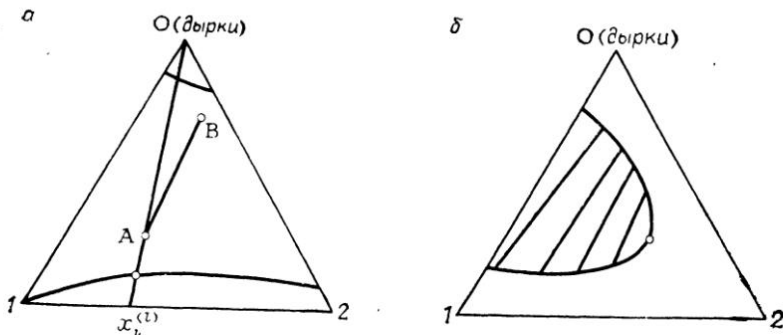


Рис. IX.1. Геометрическая интерпретация расчетов равновесия жидкость—пар согласно дырочной модели для бинарной системы компонент 1—компонент 2  
Кривые изображают проекции бинодали при температурах ниже (а) и выше (б) критической температуры компонента 2

ного с раствором, лежит на другой ветви бинодали и, если смесь не азеотропна, не на секущей  $0x_i^{(l)}$ .

При расчете равновесия жидкость—пар задаем начальные приближения для величин  $\bar{x}_0^{(l)}$  и  $\bar{x}_i^{(v)}$  при  $i = 0, 1, 2, \dots$ , т. е. точки А и В, образующие ноду начального приближения. В итерационном процессе решения системы (IX.35) точка А смещается вдоль секущей, показанной на рис. IX.1, а, в то время как на смещения точки В не наложено подобных ограничений. Решение найдено, когда точки А и В оказываются на жидкой и паровой ветвях бинодали. Для систем, в которых один из компонентов находится при температуре выше критической, диаграмма равновесия жидкость—пар будет иметь вид, показанный на рис. IX.1, б.

## IX.5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕЛИ

Описанную выше модель использовали для большого числа индивидуальных веществ, для бинарных и трехкомпонентных смесей [349, 354]. В число рассматриваемых веществ вошли алканы  $C_1$ — $C_{16}$ , алканола  $C_2$ — $C_{16}$ , уксусная кислота, вода, сероводород. Подбор бинарных и тройных систем определялся в большой степени интересом к применению модели в ее групповом варианте. Смеси, содержащие первые представители гомологических серий (алканы  $C_1$ — $C_3$ , метанол), в рассмотрение не включались, так как они требуют индивидуального описания.

Для расчетов взято около 30 систем алкан—алкан, около 30 систем алканол—алкан, 4 смеси алканол—алканол, 5 смесей уксусная кислота—алкан, 5 систем вода—алкан, 3 системы сероводород—алкан, 4 тройные смеси, содержащие алканы и алканола. Большинство систем изучено при различных давлениях

и температурах, некоторые — при повышенных (до 100 атмосфер) давлениях. Среди указанных смесей имеются системы с закритическими компонентами (алкан—алкан, алкан—сероводород, бутан—уксусная кислота), системы с азеотропами (алкан—алканол, алкан—уксусная кислота), с расслаиванием (вода—алкан).

Наиболее подробно рассмотрены системы, образованные алканами [349]. Проведены расчеты с индивидуальными параметрами модели ( $r$ ,  $q$ ,  $w$ ,  $h$ ) для каждого алкана  $C_1—C_{10}$ . Параметры оценивали независимо для каждого алкана на основании экспериментальных данных о плотностях жидкости и давлениях насыщенного пара в широком температурном интервале. Координационное число решетки здесь и далее считалось равным 10. Объем стандартного сегмента ( $v^* = 14,244 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) определяли по экспериментальным данным для гексана, для которого он рассматривался как дополнительный варьируемый параметр. Это значение  $v^*$  сохранено во всех других расчетах.

Параметры модели закономерно изменяются с увеличением длины углеродной цепи алканов, причем зависимость  $r$  от длины цепи линейна. Разница  $r$  для соседних членов гомологического ряда приблизительно равна единице (собственный объем  $CH_2$  группы мало отличается от объема  $v^*$ , приходящегося на одно место решетки). Значения энергетических параметров согласуются с предположением о приблизительно постоянных параметрах  $CH_2$  и  $CH_3$  групп для алканов, начиная с  $C_4$  и выше. Таким образом обосновывается групповой подход, в рамках которого каждый алкан ( $C_4—C_{16}$ ) представлялся в виде совокупности  $CH_2$  и  $CH_3$  групп.

Параметры (табл. IX.3) определяли по данным о плотностях жидкости, давлении насыщенного пара и энтальпиях испарения алканов  $C_4—C_{11}$ . Найденные параметры использовали при расчетах различных термодинамических свойств алканов  $C_4—C_{16}$ : равновесных плотностей жидкости и пара, давлений насыщенного пара, энтальпий испарения, изотермических сжимаемостей (рис. IX.2), коэффициентов термического расширения и др. Результаты расчета в целом удовлетворительные.

Параметры  $CH_2$  и  $CH_3$  групп, оцененные по данным о чистых компонентах, служили для предсказания термодинамических свойств бинарных и тройных смесей алканов. Получено хорошее

Таблица IX.3

Параметры модели, найденные по данным о чистых алканах

Геометрические	Энергетические ( $T_0 = 298,16 \text{ K}$ )			
	тип групп $s$ и $t$	$w_s t$	$h_s t$	$c_s t$
$r_{2CH_3} = 3,9243$	$CH_2—CH_3$	0,0062	0,0024	0,0100
$r_{CH_2} = 1,0865$	$CH_3—дырка$	0,1456	0,1623	—0,0082
	$CH_2—дырка$	0,2338	0,2299	—0,0076

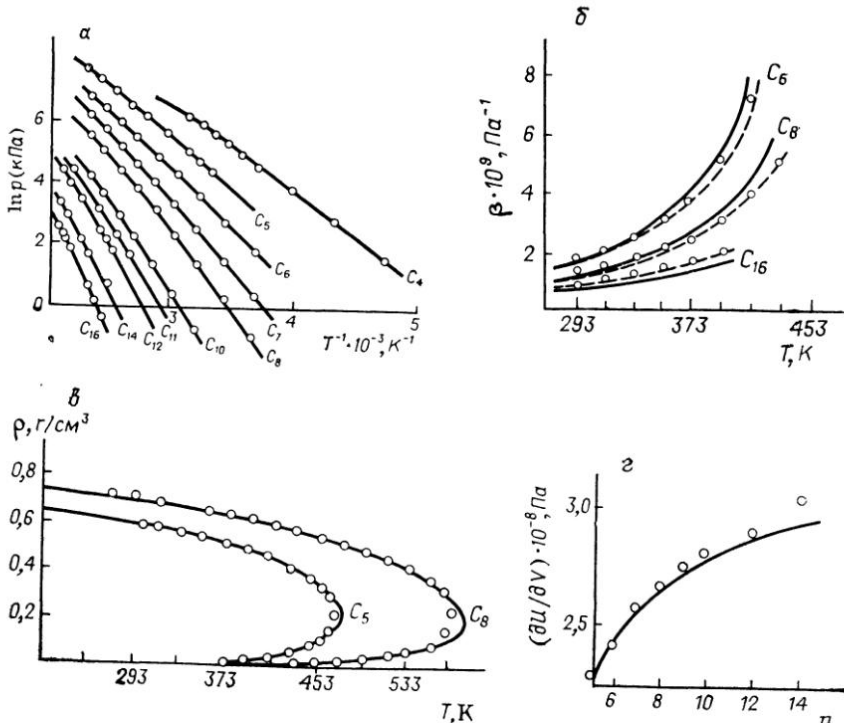


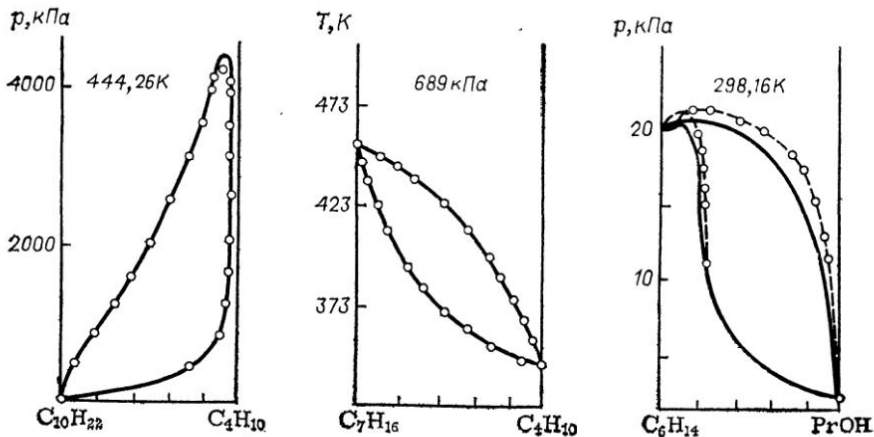
Рис. IX.2. Результаты расчета термодинамических свойств чистых алканов согласно модели в ее групповом варианте:

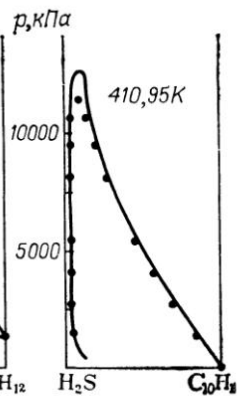
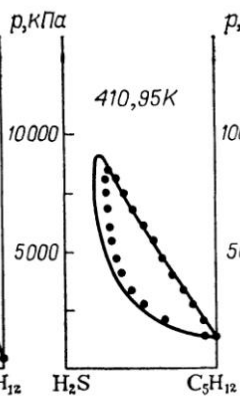
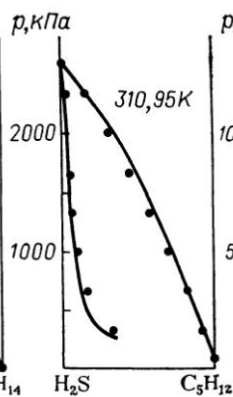
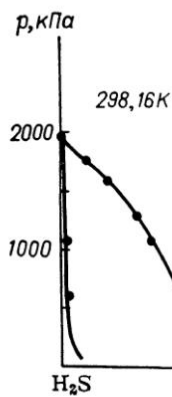
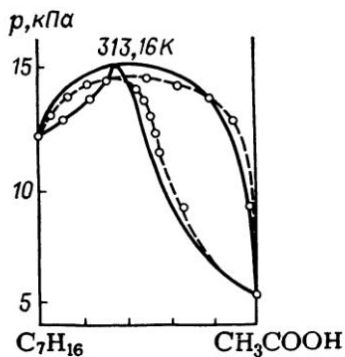
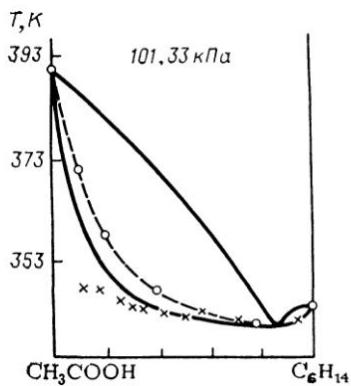
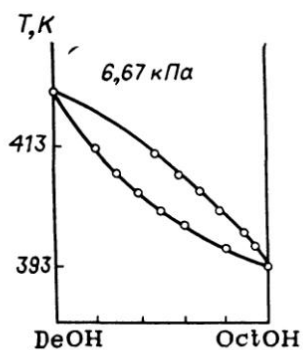
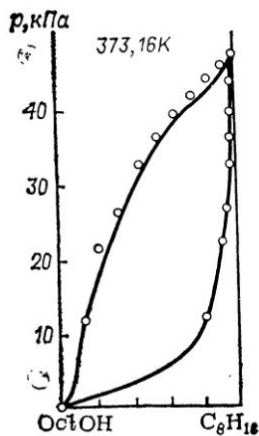
*a* — давление насыщенного пара; *б* — изотермическая сжимаемость; *в* — равновесные плотности жидкости и пара; *г* — внутреннее давление (293,16 К) в зависимости от длины цепи молекул

Экспериментальные данные (○ и — — —) и расчет (—) [349, 354]

Рис. IX.3. Примеры полученных согласно модели диаграмм равновесия жидкость—пар в бинарных системах

Экспериментальные данные (○, × и — — —) и расчет (—) [354]







описание равновесия жидкость—пар (рис. IX.3), в частности, при повышенных давлениях, для систем с надкритическими компонентами. Хорошо описываются и объемы смешения (рис. IX.4). Однако для прочих функций смешения результаты нельзя назвать удовлетворительными.

После уточнения параметров (см. табл. IX.2) по данным о функциях смешения для системы гексан—декан, заметно улучшается описание избыточных энергий Гиббса для рассматриваемых смесей. Для энтальпий смешения удается достичь лишь качественного согласия с экспериментом: модель верно передает характер концентрационной и температурной зависимостей этой величины (рис. IX.5). В смесях алканов  $H^E$  чувствительна к эффектам упаковки молекул (анизотропия сил отталкивания), которые модель не учитывает.

При использовании параметров модели из табл. IX.1 и IX.2 значения молярных объемов чистых алканов, их сжимаемостей, энтальпий испарения и других термодинамических свойств, за исключением давления, мало меняются по сравнению с теми расчетами, где параметры определены по данным о чистых компонентах. Давление оказывается чувствительным к величинам параметров модели и описание его для первых членов ряда  $C_4—C_{16}$  несколько ухудшается (табл. IX.4, где представлены отклонения от экспериментальных значений для плотностей жидкости и пара, давления насыщенного пара и энтальпии испарения).

При рассмотрении алканолов их молекулы разбивали на  $CH_2$ ,  $CH_3$  и OH группы. Для учета образования водородной связи, OH группу разделили на O и H подгруппы, ввели энергию взаимодействия подгрупп. Параметры модели (см. табл. IX.1 и IX.2) оценивали по данным о давлении пара и плотностях жидких спиртов  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_{10}$ .

Результаты расчета свойств чистых алканолов  $C_2—C_{16}$  получились примерно того же качества, что для алканов, и в целом удовлетворительные (см. табл. IX.4). Для смесей, содержащих алканолы и алканы, предсказанные диаграммы равновесия жидкость—пар неплохо согласуются с экспериментом (см. рис. IX.3). При вычислении  $H^E(x)$  модель верно передает асимметрию кривой (см. рис. IX.5), зависимость  $H^E$  от длины цепи молекул компонентов и правильно оценивает порядок величины. Для достижения удовлетворительных оценок объемов смешения (см. рис. IX.4) параметры OH группы пришлось уточнить по  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $V^E$  — данным для бинарных смесей спирт—алкан. При этом заметно улучшаются рассчитанные  $G^E$  и  $H^E$  (см. рис. IX.5). Подробнее эти результаты описаны в работе [354].

В молекулах уксусной кислоты различали  $CH_3COO$  и H группы, молекулы сероводорода и воды представляли как совокупность H, O и S групп (см. табл. IX.1 и IX.2). Корреляция экспериментальных данных для чистой кислоты привела к удовлетворитель-

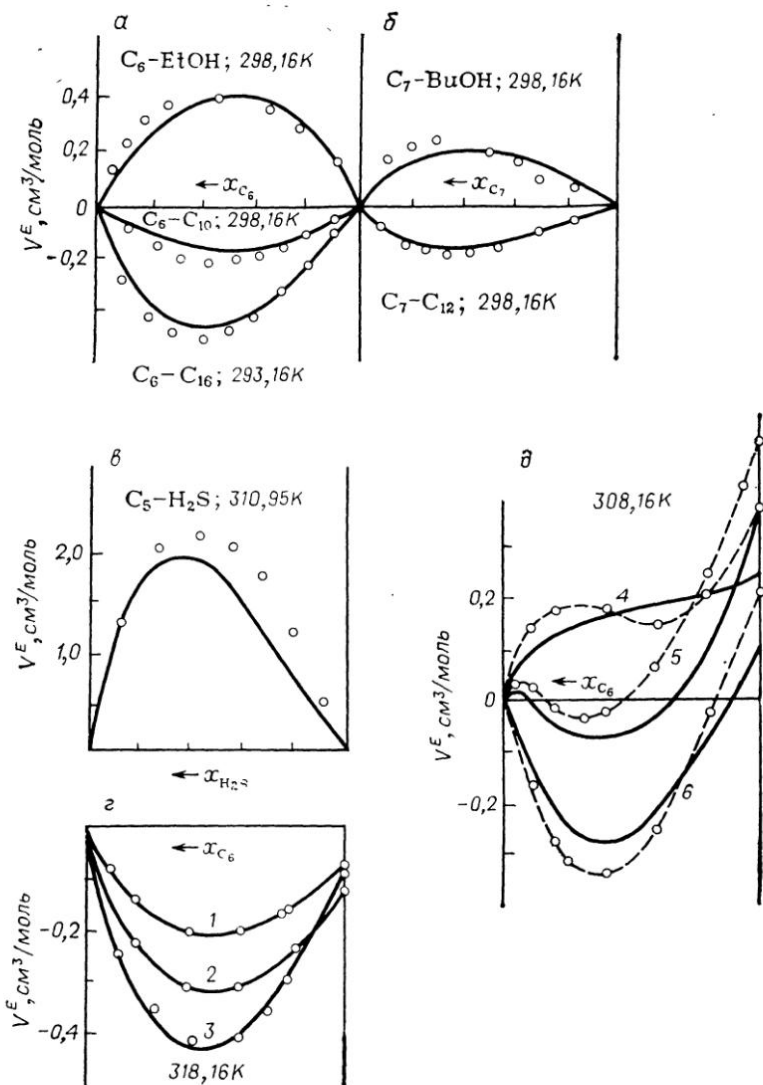


Рис. IX.4. Объемы смешения для бинарных (а-в) систем и тройных смесей гексан (1) — октан (2) — додекан (3) (в); гексан (1) — пропанол (2) — додекан (3) (д). На рис. в, д данные относятся к секущим  $c = x_3/x_2$ :  $c = 0,226$  (1);  $0,684$  (2);  $3,981$  (3);  $0,247$  (4);  $1,461$  (5);  $18,03$  (6). Экспериментальные данные (○ и — — —) и расчет (—)

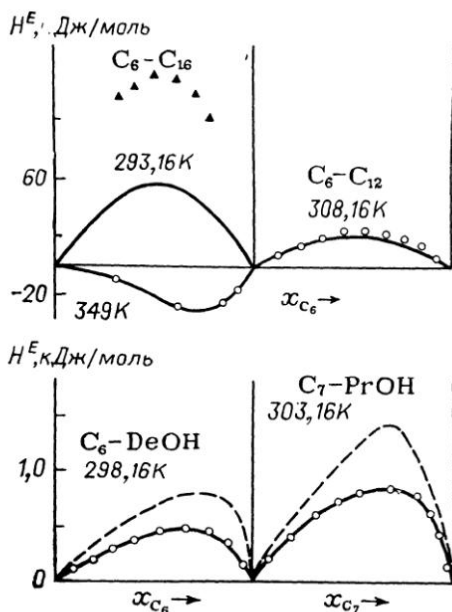


Рис. IX.5. Энтальпии смешения для бинарных систем

Экспериментальные данные ( $\circ$  и  $\blacktriangle$ ); расчет — кривые. Параметры найдены с учетом (—) и без учета (---) экспериментальных данных о бинарных системах

ным результатам (см. табл. IX.4). Модель с хорошей точностью передает термодинамические свойства сероводорода практически во всей области существования жидкого  $\text{H}_2\text{S}$ . Вода описывается надежно (см. табл. IX.4) не в столь широком температурном интервале.

Расчет равновесия жидкость—пар в системах сероводород—алкан находится в удовлетворительном согласии с экспериментом (см. рис. IX.3). Хорошо предсказываются и объемы смешения в этих системах (см. рис. IX.4).

Модель успешно применялась для описания равновесия жидкость—пар в системах уксусная кислота — алкан (см. рис. IX.3). Правильно передаются особенности фазовых диаграмм (наличие азеотропа, критической точки, отвечающие им составы). Для смесей вода—алкан оценена взаимная растворимость компонентов, результаты можно квалифицировать как качественно верные.

С помощью модели с найденными параметрами можно рассчитывать термодинамические свойства и фазовые равновесия различных бинарных и многокомпонентных систем, образованных гомологами алканов, алканолов, сероводородом, водой. Предсказание фазовых равновесий в широком интервале давлений для таких систем, которые входят как составляющие в природный газ и нефть, представляет большой интерес. Число рассмотренных систем может быть увеличено. Опыт расчетов показывает, что модель позволяет успешно предсказывать термодинамические характеристики жидкости и насыщенного пара во многих системах, содержащих как неполярные, так и полярные компоненты.

В сравнении с получившими широкое применение ячеечными моделями, в которых в решетку не вводятся вакансии [337], наш подход дает приблизительно такую же точность при передаче свойств жидкой фазы, но позволяет описывать и газовую ветвь уравнения состояния. Благодаря этому, настоящая модель удобнее для расчетов равновесия жидкость—пар, в особенности при высоких давлениях, когда насыщенный пар заметно неидеален.

Результаты расчета давлений насыщенного пара для алканов более точны, чем получаемые с помощью дырочной групповой модели [345] и приблизительно такого же качества, которого можно достичь, применяя дырочную модель Санше—Лакомба. Отметим, что последняя не является групповой и требует индивидуальной оценки параметров для каждого вещества.

При сопоставлении с расчетами согласно уравнениям состояния вандерваальсовского типа (уравнения Редлиха—Квонга,

Таблица IX.4

Результаты описания термодинамических характеристик чистых компонентов (ссылки на экспериментальные данные см. в [354])

Вещество	Температурный интервал, К	Средние относительные ошибки, %			
		$\delta\rho(l)$	$\delta\rho$	$\delta\rho(v)$	$\delta H$
Бутан	213—373	1,2	11,2	—	5,4
Пентан	273—433	0,5	5,9	12,0	7,4
Гексан	273—433	0,4	2,2	7,8	4,3
Гептан	273—433	0,4	1,2	4,0	2,7
Октан	273—433	0,4	1,2	7,0	2,4
Нонан	273—433	0,5	3,4	—	1,0
Декан	273—433	0,5	4,1	—	2,0
Ундекан	313—453	0,7	2,6	—	—
Додекан	400—481	0,6	3,0	—	—
Тридекан	353—503	1,0	4,6	—	—
Тетрадекан	293—477	0,7	2,8	—	—
Пентадекан	293—480	0,7	2,3	—	—
Гексадекан	410—482	0,6	5,4	—	—
Этанол	273—493	2,6	5,7	4,7	2,5
Пропанол	273—493	1,8	2,3	9,5	1,0
Бутанол	293—457	3,0	3,9	4,0	0,5
Пентанол	273—438	1,1	3,3	14,3	1,0
Гексанол	293—473	0,5	3,2	13,8	3,3
Гептанол	293—448	0,6	2,1	—	—
Октанол	273—468	1,0	1,7	—	4,7
Нонанол	373—486	—	1,0	—	—
Деканол	293—553	1,2	1,6	7,6	6,0
Додеканол	313—573	1,2	3,4	17,7	—
Тетрадеканол	333—568	1,4	3,8	54,9	—
Гексадеканол	333—617	1,5	2,7	51,0	—
Уксусная кислота	313—433	0,4	2,8	15,5	—
Сероводород	213—373	2,1	0,6	4,8	1,5
Вода	293—373	0,1	1,7	1,9	3,2

Пенга—Робинсона и др.) определяющим является то, что большинство таких уравнений неприменимо для полярных и длинноцепочечных компонентов, а предназначено для расчетов свойств в первую очередь низших гомологов. Обсуждаемая модель позволяет включить в рассмотрение и низшие и длинноцепочечные гомологи (хотя для первых членов гомологических серий, естественно, приходится отказаться от группового подхода), способна описывать такие полярные и ассоциирующие компоненты, как вода или уксусная кислота. Описание жидких алканов с числом атомов углерода более 4 несколько лучше, чем в случае уравнений вандерваальсовского типа и проигрывает в точности лишь многопараметрическому уравнению Бенедикта—Вебба—Руббина и его модификациям. При описании свойств пара предлагаемая модель, как правило, несколько уступает названным эмпирическим уравнениям.

Расчеты фазовых равновесий в системах различной химической природы показывают, что по мере увеличения полярности компонентов преимущества модели становятся все более заметными.

При расчетах термодинамических свойств смесей, содержащих ассоциирующие компоненты, точность предсказания и корреляции избыточных энергии Гиббса и энтальпии приблизительно та же, что при использовании широко распространенных в настоящее время групповых моделей, основанных на представлении о жесткой решетке без вакансий. По сравнению с методом UNIFAC наша модель дает лучшие оценки избыточных энтальпий. С некоторыми ограничениями, касающимися главным образом способа оценки параметров модели, она позволяет предсказать сложное поведение избыточных объемов для смесей спиртов с алканами.

Как показано выше, в случае смесей алканов модель хорошо описывает  $G^E$ ,  $V^E$  и лишь качественно верно предсказывает  $H^E$ . Сходные результаты дают известные ячеечные теории. Неудачи при расчетах  $H^E$  обусловлены тем, что в системах алканов, где нет сильных направленных взаимодействий, особое значение приобретает не учитываемый моделями ближний ориентационный порядок, связанный с отталкивательной составляющей межмолекулярного взаимодействия.

Задача предсказания равновесия жидкость—пар успешно решается с помощью модели для систем всех исследованных типов (с неполярными, полярными и ассоциирующими компонентами). Хорошо описывается область высоких давлений.

В целом можно заключить, что модель позволила расширить число рассматриваемых систем, и в этом одно из ее достоинств, хотя она не претендует на то, чтобы быть наиболее точной при описании определенных классов систем или специальных условий. Другая особенность модели — ее большие возможности для предсказаний, связанные с применением группового подхода. Напомним, что в рамках модели в ее групповом варианте оказалось возможным проводить расчеты для смесей алканов, алканолов на

основе данных только о чистых компонентах. При этом данные не обязательно относятся именно к тем компонентам, которые входят в рассматриваемую систему: например, для оценки параметров модели ряда алканолов ( $C_2-C_{16}$ ) использовались данные только о четырех представителях этого ряда.

Естественно, подход, основанный на нескольких грубых приближениях, не может правильно воспроизводить все термодинамические свойства систем в широкой области условий, где сосуществуют жидкая и паровая фазы. Один из главных недостатков модели — заметные ошибки при описании температурной зависимости термодинамических свойств. Задачи дальнейшего развития модели состоят прежде всего в расширении круга описываемых ею систем (списка параметров). Возможна и модификация самой модели. В уравнения нетрудно ввести члены, в явном виде учитывающие влияние свободного объема групп и молекул, что дало бы определенные преимущества при описании плотных систем, в первую очередь, в области высоких температур.

Более последовательное рассмотрение статистики системы с учетом реальных конформаций молекул позволило бы отразить влияние ближнего ориентационного порядка на термодинамические свойства и естественным образом принять во внимание изомерию цепи. Однако и в ее существующем виде модель пригодна для решения многочисленных задач расчета термодинамических свойств в практических целях.

## IX.6. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА

Рассмотрим более подробно процедуру оценки параметров и расчеты термодинамических свойств для чистого сероводорода и для смесей сероводород—алкан.

В молекулах сероводорода выделяем две Н-группы, а также S-группу. Полагаем, что суммарная площадь поверхности двух Н-групп  $q_{2H} = 0,2$ , причем фактор объемности  $l$  для молекулы в целом считаем равным нулю. Напомним, что в уравнение модели входят величины  $r_i$  лишь для молекул, а не для образующих их групп.

Если принять формально  $r_{2H} = 0$ , то для выполнения условия  $q_{2H} = 0,2$  следует положить  $l_{2H} = 0$ . Тогда из (IX.39) вытекает  $l_S = 1,0$ , что в сочетании с (IX.2) и с требованием  $r_S = r_{H_2S}$  позволяет рассчитывать площадь S-группы при известных  $r_{H_2S}$ .

Различные способы контакта молекул считали энергетически эквивалентными, за исключением случаев образования Н—S-контактов. Принимали:

для энергий взаимодействия групп —

$$U_{H-H} = U_{S-S} \neq U_{H-S};$$

для энергий взаимообмена —

$$\omega_{H-дырка} = \omega_{S-дырка} \equiv \omega_{\{H_2S\}-дырка}$$

Аналогичные соотношения выполняются для энтальпий и теплоемкостей взаимодействия  $[h_{s t}, c_{s t}, \text{ см. (IX.8)}]$ .

С учетом сказанного, для вычисления термодинамических функций сероводорода необходимо располагать следующими параметрами модели:  $r_{\text{H}_2\text{S}}, \omega_{\text{H-S}}, \omega_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle}$ —дырка,  $h_{\text{H-S}}, h_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle}$ —дырка,  $c_{\text{H-S}}, c_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle}$ —дырка. Их оценивали по экспериментальным данным о давлении насыщенного пара чистого сероводорода в интервале температур 212,77—355,4 К, а также о плотностях жидкой и паровой фаз в интервале температур 277,61—355,4 К [355]. При этом использовали следующую целевую функцию:

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \omega_{\rho^{(l)}} \left[ 1 - \frac{\rho_i^{(l)} \text{ расч}}{\rho_i^{(l)} \text{ эксп}} \right]^2 + \left[ 1 - \frac{p_i \text{ расч}}{p_i \text{ эксп}} \right]^2 + \left[ 1 - \frac{\rho_i^{(v)} \text{ расч}}{\rho_i^{(v)} \text{ эксп}} \right]^2 \right\}. \quad (\text{IX.42})$$

Здесь  $\rho_i^{(l)}$  — плотность жидкости;  $\rho_i^{(v)}$  — плотность пара;  $p_i$  — давление насыщенного пара; все при  $i$ -й экспериментальной температуре;  $i = 1, 2, \dots, N$ ; индексы расч. и эксп. обозначают рассчитанные по модели и экспериментальные величины; для весовых множителей  $\omega_{\rho^{(l)}}$  на основании опыта проведенных расчетов принято  $\omega_{\rho^{(l)}} = 10$  (такое значение весового множителя можно рекомендовать и для прочих индивидуальных веществ).

Результаты оценки параметров представлены в табл. IX.5.

При оценке параметров модели удобно использовать следующую стратегию поиска. Для температуры  $T = T_0$  рассчитанные по модели величины  $\rho^{(l)}, \rho^{(v)}, p$  (как и другие термодинамические свойства, не связанные с производными по температуре) не зависят от параметров  $h_{s t}, c_{s t}$ , а определяются значениями  $\omega_{s t}$  и геометрическими параметрами модели. Согласно сформулированной модели, геометрические параметры не зависят от температуры. Параметры  $\omega_{s t}, h_{s t}, c_{s t}$  — также постоянны; значения их связаны лишь с выбором  $T_0$ .

По экспериментальным данным для выбранной температуры  $T = T_0$  минимизацией (IX.42) определяем  $r_{\text{H}_2\text{S}}, \omega_{s t}$  (см. табл. IX.5). Относительные ошибки описания плотностей жидко-

Таблица IX.5

Результаты оценки параметров для сероводорода  
 $T_0 = 277,61, \text{ см. (IX.8)}$

Тип групп $s$ и $t$	$\omega_{s t}$	$h_{s t}$	$c_{s t}$
H-S	-0,07406	3,24303	-0,33798
(H <sub>2</sub> S)—дырка	0,22923	0,55441	0,07029

$$r_{\text{H}_2\text{S}} = 2,6427$$

сти, пара и давления пара составляют  $\delta\rho^{(l)} = 0,0$ ;  $\delta\rho^{(v)} = 2,6$  и  $\delta p = 0,0$  %. Затем фиксируем  $r_{H_2S}$ ,  $w_{s t}$  и по данным для всего рассматриваемого интервала температур находим  $h_{s t}$  и  $c_{s t}$  (см. табл. IX.5). В указанных выше температурных интервалах для средних отклонений рассчитанных величин от экспериментальных получим:  $\delta\rho^{(l)} = 1,7$ ;  $\delta\rho^{(v)} = 5,2$  и  $\delta p = 0,6$  %. Для пересчета параметров  $w_{s t}$ ,  $h_{s t}$ ,  $c_{s t}$  с одной опорной температуры ( $T_0 = 277,61$  К) на другую ( $\tilde{T}_0 = 298,16$  К) воспользуемся следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{s t} &= c_{s t}, \\ \tilde{h}_{s t} &= h_{s t} \frac{T_0}{\tilde{T}_0} + c_{s t} \left(1 - \frac{T_0}{\tilde{T}_0}\right); \\ \tilde{w}_{s t} &= w_{s t} - h_{s t} + \tilde{h}_{s t} + c_{s t} \ln \frac{T_0}{\tilde{T}_0}, \end{aligned}$$

где переменные со знаком  $\sim$  относятся к новой опорной температуре  $\tilde{T}_0$ .

Вычисленные по этим формулам параметры сероводорода приведены в табл. IX.2.

Рассчитанные с найденными параметрами термодинамические свойства для широкого интервала температур практически от тройной точки сероводорода ( $T = 187,61$  К [356]) до критической приведены в табл. IX.6. Наиболее заметно отклоняется от эксперимента плотность жидкой фазы при низких температурах (193,16 и 203,16 К). Однако и экспериментальные данные для этих температур [357],

Таблица IX.6

Рассчитанные по модели термодинамические свойства сероводорода на линии насыщения и экспериментальные данные

T, К	$\rho^{(l)}$ , г/см <sup>3</sup>		$\rho^{(v)}$ , кг/м <sup>3</sup>		p, кПа		H, кДж/моль	
	эксперимент [355, 357]	расчет	эксперимент [355]	расчет	эксперимент [355, 356]	расчет	эксперимент [355, вторая ссылка]	расчет
193,16	0,9963	0,8869	—	0,657	33,32	30,72	—	21,3
203,16	0,9800	0,8823	—	1,20	60,57	58,49	—	20,2
212,77	0,9153	0,8777	1,93	1,97	101,3	100,3	18,7	19,4
233,17	0,8899	0,8665	4,60	4,73	253,3	259,0	18,1	17,9
255,39	0,8552	0,8502	10,3	10,1	567,4	590,4	17,1	16,8
277,61	0,8259	0,8263	19,6	19,1	1165	1166	15,8	15,8
294,29	0,7937	0,8008	31,0	29,3	1829	1816	14,8	15,1
310,95	0,7468	0,7655	46,7	43,7	2717	2705	13,6	14,1
327,61	0,6966	0,7163	69,2	64,4	3893	3881	12,1	12,7
344,28	0,6363	0,6458	103	95,7	5370	5397	10,2	10,7
355,40	0,5855	0,5798	137	128	6594	6619	8,3	8,7
366,50	0,5126	0,4852	196	180	8001	8016	—	5,8
373(крит.)	0,345	(закрит.)	345	(закрит.)				



видимо, не слишком надежны; все же они приведены здесь для полноты.

При описании систем сероводород—алкан параметры  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп для молекул алканов считались известными (см. табл. IX.1, IX.2). Энергии взаимодействия сероводорода с  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группами не различали и характеризовали параметрами, усредненными по различным способам контактирования молекул:

$$\omega_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \text{CH}_3} = \omega_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \text{CH}_2} \equiv \omega_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle}.$$

Температурную зависимость энергий взаимообмена учитывали приближенно с помощью параметра  $h_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle}$  (полагали  $c_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle} = 0$ ). Параметры  $\omega_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle}$ ,  $h_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle}$  искали по  $p$ — $x$  — данным для системы декан—сероводород при 277,61 и 310,95 К [355, первая ссылка]. Стратегия поиска параметров аналогична рассмотренной выше для индивидуального  $\text{H}_2\text{S}$ . При  $T = T_0 = 277,61$  К по двум-трем точкам на фазовой диаграмме определяли  $\omega_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle}$ , минимизируя величину  $1/M \sum_{i=1}^M [1 - p_{\text{расч}}(x_i)/p_{\text{эксп}}(x_i)]^2$ , где  $p(x_i)$  — давление насыщенного пара над бинарным раствором состава  $x_i$ ,  $i$  — номер экспериментальной точки. Затем при фиксированном  $\omega_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle}$  нашли  $h_{\langle \text{H}_2\text{S} \rangle - \langle \text{CH}_2 \rangle}$  по данным, относящимся к 310,95 К. Результаты оценки, пересчитанные на  $T_0 = 298,16$  К, содержатся в табл. IX.2.

Найденных параметров достаточно для вычисления термодинамических свойств бинарных и многокомпонентных смесей

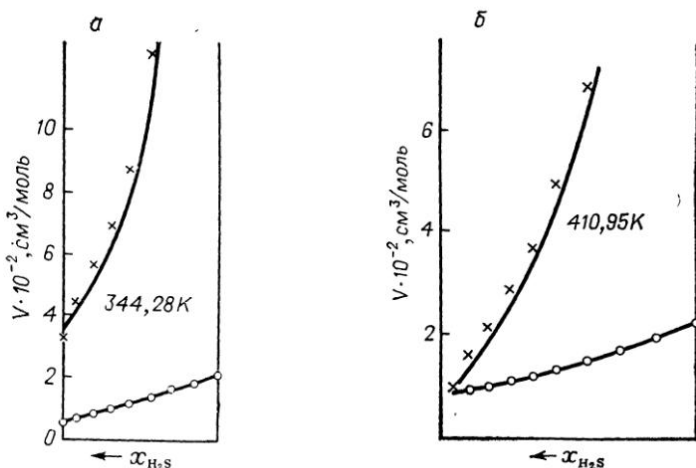


Рис. IX.6. Зависимость от состава жидкости молярных объемов сосуществующих жидкости и пара для системы декан—сероводород при температурах ниже (а) и выше (б) критической температуры сероводорода

Экспериментальные данные (O и X) и расчет (—)

сероводорода с теми алканами, для которых приемлем групповой подход (согласно нашему опыту расчетов, это алканы не ниже бутана). Расчеты фазовых диаграмм, проведенные для бинарных смесей с  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_{10}$ -алканами (те смеси, для которых имелись экспериментальные данные) дают удовлетворительные результаты (см. рис. IX.3) в рассматриваемом широком интервале температур и давлений. Верно предсказываются объемы смешения (см. рис. IX.4). Удастся описать изменение знака  $V^E$  в системе сероводород—декан с ростом температуры, увеличение объемных эффектов при переходе от смесей с деканом к системам с пентаном.

Непосредственное применение для смесей уравнения состояния, вытекающего из настоящей модели, проиллюстрировано на примере системы сероводород—декан (рис. IX.6). Изображены равновесные молярные объемы жидкой и паровой фаз в зависимости от состава жидкости. Расчеты выполнены для температур ниже и выше критической температуры сероводорода. Согласие с экспериментом хорошее.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гиббс Д. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Гуггенгейм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.—М.: Гос. научно-техн. изд. хим. лит., 1941. 188 с.
3. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Ч. 1—2. 446 с.
4. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
5. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: СО Наука, 1966. 512 с.
6. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973. 479 с.
7. Сторонкин А. В., Жаров В. Т., Мариничев А. Н. //ЖФХ. 1976. Т. 50, № 12. С. 3048—3057.
8. Русанов А. И., Фридрихсберг Д. А. //Там же. 1976. № 50. № 12. С. 3039—3097.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.; Ried R., Prausnitz J. M., Poling V. E. The properties of gases and liquids. 4th ed. N. Y.: McGraw—Hill, 1987. X + 741 p.
10. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
11. Voublik T., Fried V., Hala E. The Vapour pressure of pure substances. Amsterdam etc.: Elsevier, 1973. 626 p.
12. Dykyj J., Repas M., Svoboda J. Tlak nasytenej pary organickych zlucenin. Bratislava: Veda 1984. 427 s.
13. Wichterle J., Linek J. Antoine vapor pressure constants of pure compounds. Praha: Academia, 1971. 190 s.
14. Nicolas I. I., Gubbins K. E., Street W. B., Tildesley D. I. //Mol. Phys. 1979. V. 37, № 5. P. 1429—1454.
15. Ree F. H. //J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 10. P. 5401—5403.
16. Dymond J. H., Smith E. B. The virial coefficients of gases. Oxford: Clarendon Press, 1969. 690 p.
17. Коган В. Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
18. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констанн Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.
19. Коновалов Д. П. Об упругости пара растворов. Л.: Химтеорет, 1928. 89 с.
20. Вревский М. С. Работы по теории растворов. /Под ред. К. П. Мищенко и Б. П. Никольского. Л.: Изд-во АН СССР. 1953. 241 с.
21. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г. //ЖФХ. 1957. Т. 31, № 1. С. 42—48.
22. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
23. Коган И. В., Морачевский А. Г. //ЖПХ. 1972. Т. 45. № 8. С. 1888—1890.
24. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 251 с.
25. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.

26. Свентославский В. В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 242 с.
27. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., Белоусов В. П. // Вестн. ЛГУ. 1958. № 10. С. 94—101.
28. Сторонкин А. В., Смирнова Н. А. // ЖФХ. 1962. Т. 36, № 12, С. 1963—1968.
29. Алыбеева А. И., Белоусов В. П., Овтрахт Н. В., Морачевский А. Г. // ЖФХ. 1964. Т. 38. С. 1242—1247.
30. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М. — Л.: Госхимиздат, 1952. 168 с.; Кричевский И. Р. Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М.: Химия, 1975. 120 с.
31. Циклис Д. С. Расслоение газовых смесей. М.: Химия, 1969. 160 с.
32. Хазанова Н. Е. Системы с азеотропизмом при высоких давлениях. М.: Химия, 1978. 216 с.
33. Van Konynenburg P. H., Scott R. L. // Phyl. Trans. Roy. Soc. 1980. V. 298A, № 1442. P. 495—540.
34. Rowlinson J. S., Swinton F. L. Liquids and Liquid Mixtures. 3rd ed. London: Butterworth, 1982. 328 p.
35. Кричевский И. Р., Бальшаков П. Е. // ЖФХ. 1941. Т. 15, № 2. С. 184—192.
36. Streett W. V. // Can. J. Chem. Engng. 1974. V. 52. P. 92—98.
37. Бошков Л. З., Мазур В. А. Фазовое поведение двухкомпонентной леннард-джонсовской жидкости. // Деп. ВИНТИ 16.07.85. № 6844—В85. 1985.
38. Бошков Л. З. // ДАН СССР. 1987. Т. 294, № 4. С. 901—905.
39. Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
40. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г. // ЖФХ. 1956. Т. 30, № 6. С. 1297—1307.
41. Морачевский А. Г., Леонтьев Н. П. // Там же. 1961. Т. 34, № 10. С. 2347—2349.
42. Аристович В. Ю., Лутугина Н. В., Маленко Ю. И., Морачевский А. Г. // ЖПХ. 1960. Т. 33, № 12. С. 2693—2698.
43. Смирнова Н. А., Морачевский А. Г., Сторонкин А. В. // Вестник ЛГУ. 1959. № 22. С. 70—80; 1963. № 22. С. 97—105.
44. Тимофеев В. С. Автореф. докт. дисс. М.: МИТХТ. 1974 г. 20 с.
45. Физическая химия // Под ред. Б. Н. Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с.
46. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.
47. Филиппов В. К. // ДАН СССР. 1981. Т. 260, № 2. С. 387—390.
48. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г. // ЖФХ. 1955. Т. 29, № 12. С. 2194—2203.
49. Морачевский А. Г., Комарова Е. Г. // Вест. ЛГУ. 1957. № 4, с. 81—88.
50. Naase R. // Zs. Naturforsch. 1949. Bd. 4a. S. 342.
51. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., Смирнова Н. А. // ЖФХ. 1963. Т. 37, № 6. С. 1213—1218.
52. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., Кудрявцева Л. С. // Там же. 1957. Т. 31, № 2. С. 395—402.
53. Смирнова Н. А., Морачевский А. Г., Сторонкин А. В. // Вестн. ЛГУ. 1960. № 10. С. 72—79.
54. Петлюк Ф. Б., Серафимов Л. А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
55. Серафимов Л. А. // ТОХТ. 1987. Т. 21, № 1. С. 74—85.
56. Маленко Ю. И., Молоденко П. Я. Диаграммы трехкомпонентных азеотропных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. 86 с.
57. Гуриков Ю. В. // ЖФХ. 1958. Т. 32, № 9. С. 1980—1995.
58. Сторонкин А. В., Смирнова Н. А. // Там же. 1963. Т. 37, № 3. С. 601—607.
59. Жаров В. Т. // Там же. 1970. Т. 44, № 8. С. 1967—1975.
60. Жаров В. Т., Первухин О. К. // Там же. 1972. Т. 46, № 8. С. 1965—1969; Вестн. ЛГУ. 1977. № 4. С. 97—192; № 10. С. 102—108.
61. Первухин О. К., Жаров В. Т. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ. 1979. Вып. 5. С. 3—29; Соколов В. А., Маркузин Н. П. Там же. С. 29—46.
62. Ярым-Агаев Н. Л., Калинин В. П. // ЖФХ. 1982. Т. 56, № 12. С. 2966—2971; 1983. Т. 57, № 1. С. 23—27.
63. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: ИЛ, 1962. 438 с.

64. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. // Равновесие между жидкостью и паром. М.—Л.: Наука, 1966. Т. 1. 642 с.
65. Бушмакин И. Н., Воейкова Е. Д. // ЖОХ. 1949. Т. 19. С. 1606—1626; Бушмакин И. Н. // ЖПХ. 1959. Т. 32. С. 812—817.
66. Бушмакин И. Н., Киш И. Н. // Там же. 1957. Т. 30. С. 200—212.
67. Морачевский А. Г. // Там же. 1963. Т. 36. С. 1353—1354.
68. Удовенко В. В., Фаткуллина Л. Г. // ЖФХ. 1952. Т. 26. С. 211—215.
69. Scatchard G., Raymond C. L., Gilman H. H. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1275—1280.
70. Othmer D. E. // Anal. Chem. 1948. V. 20. P. 764—768.
71. Pratt H. R. // Trans. Inst. Chem. Eng. (L). 1947. V. 25. P. 43—48; Smith Th., Bonner R. // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. P. 2867—2870.
72. Смирнова Н. А., Морачевский А. Г. // Вестн. ЛГУ. 1959. № 10. С. 106—110.
73. Ярым-Агаев Н. Л., Коган Е. А. // ЖФХ. 1956. Т. 30. С. 2510—2518.
74. Витман Т. М., Маркова Ф. П., Жаров В. Т. // ЖПХ. 1969. Т. 10. С. 2360—2363.
75. Сторонкин А. В., Сусарев М. П. // Вестн. ЛГУ. 1952. № 6. С. 119—143.
76. Лекс Дж. Измерение давления в вакуумных системах. М.: Мир, 1966. 208 с.
77. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
78. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Смирнова Л. П. // ЖФХ. 1960. Т. 34. С. 1702—1705.
79. Юркин В. Г., Розен А. М. // Там же. 1973. Т. 47. С. 492—493.
80. Балашова И. М. Автореф. канд. дисс. Л.: ЛГУ. 1968. 16 с.
81. Алатунина Л. К., Соколова Е. П., Чурюсова Т. Г. // Вестн. ЛГУ. 1973. № 10. С. 83—88.
82. Жаров В. Т., Витман Т. М., Вийт Х. Х., Кудрявцева Л. С. // Изв. АН ЭССР. Химия, геология. 1971. № 3. С. 206—209.
83. Резник Ф. Я. // Вопросы физической химии растворов электролитов/Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия. 1968. С. 222—238.
84. Michkelson W. J., Elwelt A. A., Kudrjawzeva L. S., Eisen O. G. // Monatshefte für Chemie. 1977. B. 105. S. 1379—1386.
85. Михельсон В. Я., Курсс Х. Х., Тооме М. Ю., Кудрявцева Л. С. // ЖФХ. 1979. Т. 35. С. 1046—1048.
86. Кричевский И. Р., Казарновский Я. С. // Там же. 1934. Т. 5. С. 1222—1229.
87. Musil A., Breiterhuber L. // Z. Elektrochem. 1953. B. 57. S. 423—426; 1222—1225.
88. White N., Lawson F. // Chem. Engng. Sci. 1970. V. 25, № 2. P. 225—234.
89. Barker J. A. // Austral. J. Chem. 1953. V. 6, № 3. P. 207—210.
90. Van Ness H. C., Byer S. M., Gibbs R. E. // AIChE J. 1973. V. 19, № 2. P. 238—244; 245—251.
91. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC group contribution method. Amsterdam etc.: Elsevier, 1977, 380 p.
92. Kolb B. // J. Chrom. 1975. V. 112. P. 287—295.
93. Комарова Е. Г., Коган В. Б. // ЖПХ. 1964. Т. 37. С. 1776—1779.
94. Wichterle J., Hala E. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1963. V. 2. P. 157—159.
95. Automatic GC Multifract F40 for Head Space Analysis. Perkin—Elmer publication F-256/811 E; Model F42 Head Space Analyzer. Perkin—Elmer publication 1377/4.75; Gas Chromatography Model F45 Head Space Analyzer. Perkin—Elmer publication 1809/9.78.
96. Thomas E. R., Newman B. A., Nicolaidis G. L., Eckert Ch. A. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27, № 2. P. 233—240.
97. Бушмакин И. Н., Лызлова Р. В., Молоденко П. Я. // ЖПХ. 1953. Т. 26. С. 1258—1267.
98. Бушмакин И. Н., Воейкова Е. Д. // ЖОХ. 1949. Т. 19. С. 1615—1627.
99. Морачевский А. Г., Коган И. В. // ЖПХ. 1972. Т. 45. № 8. С. 1889—1890.
100. Krishnamurty V. G. // J. Sci. Ind. Res. (India). 1963. V. 22, № 2. P. 77—80; Dakshinamurty P. // Ind. J. Technol. 1963. V. 1, № 5. P. 196—199.
101. Lu B. C. X. // Can J. Chem. Eng. 1962. V. 40, № 1. P. 16—24.
102. Лестева Т. М., Храпкова Э. М. // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 3. С. 612—616.
103. Schnelle K. B., Canjar Z. N. // Chem. Eng. Sci. 1960. V. 17. P. 312—315.
104. Olson J. D. // Fluid Phase Equil. 1983. V. 14. P. 383—392.

105. Химия и термодинамика растворов./Под ред. А. Г. Морачевского и Л. С. Лича. 1964. 264 с.
106. *Redlich E., Kister A. K.*//Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345—348.
107. *Herington O.*//Nature. Lond. 1947. V. 160. P. 610—611.
108. *Жаров В. Т., Морачевский А. Г.*//ЖПХ. 1963. Т. 36. С. 2397—2401.
109. *Herington E. F. G.*//J. Inst. Petrol. 1951. V. 37. P. 457—470; *Herington E. F. G.*//J. Appl. Chem. 1952. V. 2. P. 19—23.
110. *Морачевский А. Г., Жаров В. Т.*//ЖПХ. 1963. Т. 37. С. 604—609.
111. *Морачевский А. Г.* Автореф. докт. дисс. Л.: ЛГУ. 1970. 20 с.
112. *Samuels M. R.*//Ind. Eng. Chem. Fund. 1972. V. 11, № 3, P. 422—424.
113. *Коган В. Б., Бразаускаене Д. И., Ципарис И. Н., Комарова Е. Г.*//ЖПХ. 1968. Т. 41. С. 1055—1062; *Коган В. Б.* С. 2675—2680; *Коган В. Б.*//ЖПХ. 1970. Т. 43. С. 2283—2289.
114. *Stevenson F. D., Sater V. E.*//AIChE J. 1966. V. 12, № 3. P. 586—588; *Ulrichson D. L., Stevenson F. D.*//Ind. Eng. Chem. Fund. 1972. V. 11, № 3. P. 287—293; *Samuels M. K., Ulrichson D. L., Stevenson F. D.*//AIChE J. 1972. V. 18, № 5, P. 1004—1009.
115. *McDermott C., Ellis S. R.*//Chem. Eng. Sci. 1965. V. 20, № 4, P. 293—296; *Tao C. L.*//Ind. Eng. Chem. 1964, V. 56, № 2, P. 36—42.
116. *Пустыльник Е. И.* Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 288 с.
117. *Dohnal V., Fenclova D.*//Fluid Phase Equil. 1985. V. 21, № 3. P. 211—235.
118. *Городецкий И. Я., Морачевский А. Г., Олевский В. М.*//Вестн. ЛГУ. 1959. № 22. С. 136—139.
119. *Abbott M. M., Van Ness H. C.*//AIChE J. 1975. V. 21, № 1. P. 62—71; *Abbott M. M., Floess J. R., Welsh G. E., Van Ness H. C.*//Ibid. 1975. V. 21, № 1. P. 72—76.
120. *Kollar-Hunek K. et. al.*//Fluid Phase Equil. 1986. V. 27. P. 405—425.
121. *Abbott M. M., Van Ness H. C.*//Ibid. 1977. V. 1, № 1. P. 3—11.
122. *Peneloux A., Deyrieux R., Neau E.* /J. Chim. Phys. 1975. V. 72. P. 1101—1106; 1107—1117; *Peneloux A., Deyrieux R., Canals E., Neau E.*//Ibid. 1976. V. 73. P. 706—716.
123. *Fabries J. F., Renon H.*//AIChE J. 1975. V. 21. P. 735—743.
124. *Van Ness H. C., Pederson F., Rasmussen P.*//Ibid. 1978. V. 24. P. 1055—1063.
125. *Andersen T. F., Abrams D. S., Grens E. A.*//Ibid. 1978. V. 24. P. 20—29; *Andersen T. F., Prausnitz J. H.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1978. V. 17, № 4, P. 552—567.
126. *Kemeny S., Hanczinger J., Skjold-Jørgensen S., Toth K.*//AIChE J. 1982. V. 28. P. 20—30.
127. *Skjold-Jørgensen S.*//Fluid Phase Equil. 1983. V. 14. P. 273—288.
128. *Dohnal V., Fenclova D.*//Ibid. 1985. V. 19. P. 1—12.
129. *Бард Й.* Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979. 349 с.
130. *Hirata M., Suda S., Nakuta T., Naganama K.*//J. Jap. Petrol. Inst. 1969. V. 12. P. 773—777.
131. *Chen S.-S., Zwolinski B. J.*//J. Chem. Soc. Far. Trans. II. 1974. V. 70. P. 1133—1142.
132. *Кудряцева Л. С., Вуйт Х., Эйзен О.*//Изв. АН ЭССР. Химия и геология. 1971. Т. 2. С. 293—297.
133. *Wolf H., Höppel H. E.*//Ber. Buns. Phys. Chem. 1968. Bd. 72, № 6. S. 710—721.
134. *Smith E., Vinson C., Robinson R. L.*//J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15, № 3. P. 391—395.
135. *Smith C. P., Engel E. W.*//J. Amer. Chem. Soc. 1929. V. 51, № 9. P. 2660—2670.
136. *Jones H. K., Lu B. C.-J.*//J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11, № 23. P. 4888—4894.
137. *Więszorek S. A., Stecki J.*//J. Chem. Therm. 1978. V. 10. P. 177—186.
138. *Коган В. Б.*//ЖФХ. 1958. Т. 32. С. 1095—1102; *Коган В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 2-е изд. 432 с.
139. *Морачевский А. Г., Чен-Жин-цин*//ЖФХ. 1961. Т. 35. С. 2335—2339.

140. *Сусарев М. П., Горбунов А. Г.*//ЖПХ. 1962. Т. 35. С. 111—114.
141. *Wohl K.*//Chem. Eng. Progr. 1953. V. 49, № 2, P. 218—220.
142. *Морачевский А. Г.*//ТОХТ. 1969. Т. 3, № 2. С. 163—180.
143. *Прауэниц Дж. М., Эккерт К. А., Орай Р. В., О'Коннелл Д. П.* Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1971. 215 с.
144. *Prausnitz J. M. et al.* Computer calculations for multicomponent vapor—liquid and liquid—liquid equilibria. New Jersey: Prentice-Hall, 1980. XIII + 353 p.
145. *Смирнова Н. А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
146. *Hauthal W. H.*//Chem. Techn., 1984. Bd. 36. H. 6. S. 250—254.
147. *Гуревич Г. Р., Брусиловский А. И.* Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. М.: Недра, 1984. 264 с.; *Heidemann R. A.*//Fluid. Phase Equil. 1983. V. 14. P. 55—59; *Michelsen M. L.*//Ibid. 1980. V. 4. P. 1—10; 1982. V. 9. P. 1—19, 21—40; *Ind. Eng. Chem. Proc., Des. Dev.* 1986. V. 25, № 1. P. 184—188; *Tawu C. H.*//Ibid. 1983. V. 11. P. 65—81; *Novak I. P. et al.*//Collect. Czech. Chem. Commun. 1985. V. 50. P. 1—22; *Wang S.-H., Whiting W. B.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1986. V. 25, № 2. P. 547—551.
148. *Horvath A. L.*//Chem. Eng. Sci. 1974. V. 29. P. 1334—1340; *Lu B. C.-Y., Polak J.*//Adv. Cryog. Eng. 1975. V. 20. P. 204—217; *Sanchez J. S., Lieva M. A.*//Rev. Inst. Mex. Petrol. 1980. V. 12, № 2. P. 24—41.
149. *Grenzheuser P., Gmehling J.*//Fluid Phase Equil. 1986. V. 25, № 1. P. 1—29; *Mollerup I.*//Fluid Phase Equil. 1981. V. 7. P. 121—138; *Vidal I.*//Ibid. 1983. V. 13. P. 15—33; *Schwartzentruber I., Galivel-Solastionk F., Renon H.*//Ibid. 1987. V. 38. P. 217—226.
150. *Leet W. A., Lin H.-M., Chao K.-C.*//Ind. Eng. Chem. Fund. 1986. V. 25, № 4. P. 695—701.
151. *Poynting J. H.*//Phil. Mag. 1881. V. 12, № 72. P. 32—48.
152. *Pitzer K. S. et al.*//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 3427—3432.
153. *Lyckman E., Eckert C. A., Prausnitz J. M.*//Chem. Eng. Sci. 1965. V. 20. P. 685—702.
154. *Hildebrand J. H., Scott R. L.* The solubility of nonelectrolytes. 3rd ed. N. Y. Reinhold Publ. Corp., 1950. 488 p.; *Battino R., Clever H. L.*//Chem. Rev. 1966. V. 66, № 4. P. 395—463; *Clever H. L., Han C. H.*//Amer. Chem. Soc., Symp. Ser. 1980. V. 133. P. 513—536.
155. *Preston G. T., Prausnitz J. M.*//Ind. Eng. Chem. Fund. 1971. V. 10, № 3. P. 389—397; *Preston G. T., Funk E. W., Prausnitz J. M.*//Phys. and Chem. Liquids. 1971. V. 2, № 4. P. 193—196; *Joife J.*//J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22 № 3, P. 348—350; *Orenticher M., Prausnitz J. M.*//Ind. Eng. Sci. 1964. V. 19. P. 775—780.
156. *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.* Regular and related solutions. N.-Y.: Van Nostrand, 1970. 228 p.
157. *Prausnitz J. M., Chue P. L.* Computer calculations for high-pressure vapor—liquid equilibria. N. Y.: Prentice-Hall, 1968, 239 p.
158. *Harris Ng. S., Prausnitz J. M.*//J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. P. 482—483; *Hayduk W., Castaneda R.*//Canad. J. Chem. Eng. 1973. V. 51. P. 353—358. *Monfort J. P., Arriaga J. L.*//Chem. Eng. Commun. 1980. V. 7. P. 17—25.
159. *Brelvi S. W., O'Connell J. P.*//AIChE J. 1972. V. 18, № 6. P. 1239—1243; 1975. V. 21. P. 157—160; *Tiapel E. W., Gubbins K. E.*//Ind. Eng. Chem. Fund. 1973. V. 12. P. 18—24; *Canad. J. Chem. Eng.* 1972. V. 50. P. 361—368. *Cibulka I., Holub R.*//Chem. listy. 1977. Roc. 71, № 5. P. 449—477; *Moore J. C. et al.*//J. Chem. Eng. Data. — 1982. V. 27, № 1, P. 22—24.
160. *Prausnitz J. M., Edmister W. C., Chao K. C.*//AIChE J. 1960. V. 6. P. 214—219; *Chao K. C., Seader G. D.*//Ibid. 1961. V. 7. P. 598—605; *O'Connell J. P.*//Ibid. 1971. V. 12, № 3, P. 658—663.
161. *Renon H., Asselineau L., Cohen G., Raibault C.* Calcul sur ordinateur des equilibres liquide—vapeur et liquide—liquide. Paris: Technic, 1971. 342 p.
162. *Yen L. C., Woods S. S.*//AIChE J. 1966. V. 12, № 1. P. 95—99.
163. *Холланд Ч. Д.* Многокомпонентная ректификация. М.: Химия, 1969. 347 с.
164. *Бриль Ж. А. и др.*//ЖФХ. 1973. Т. 74. № 10. С. 2609—2613.

165. Кафаров В. В., Ветохин В. Н., Бояринов А. И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972. 487 с.
166. Бриль Ж. А. и др.//ЖФХ. 1973. Т. 47, № 11. С. 2774—2777; Богданов В. С., Майданова Н. М. Нефтехимические процессы и продукты. Уфа: Изд-во БГУ, 1976. С. 16—20.
167. Modellierung von Phasengleichgewichten als Grundlage von Stoffrenprozessen. Berlin: Akademie — Verlag, 1981. 419 S.
168. Бриль Ж. А. и др.//ЖФХ. 1973. Т. 47. № 10. С. 2614—2617; 1974. Т. 48, № 5. С. 1138—1142; Leach M. I.//Chem. Eng. 1977. V. 84, № 11. P. 137—140.
169. Сусарев М. П., Кудрявцева Л. С., Эйзен О. Г. Тройные азеотропные системы. Таллин: Валгус, 1973. 143 с.
170. Мейсон Э., Сперлинг Т. Виримальное уравнение состояния. М.: Мир, 1972. 280 с.
171. Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 999 с.
172. Eubank P. T., Angus S.//J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 18. P. 428—430; Righter W. M., Hall K. R.//AIChE J. 1975. V. 21. P. 406—407; Lee S.-M., Eubank P. T., Hall K. R.//Fluid Phase Equil. 1977/1978. V. 1, № 3. P. 219—224.
173. Orbey H., Vera J. H.//AIChE J. 1983. V. 29, № 1, P. 107—113.
174. Prausnitz J. M.//Chem. Eng. Sci. 1957. V. 6. P. 112—118.
175. Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд. ЛГУ, 1968. Вып. 2. 239 с.
176. Pitzer K. S., Curl Jr. R. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2369—2370.
177. Black P., Derr E. L., Papadopoulos M. N.//Ind. Eng. Chem. 1968. V. 55, № 9. P. 38—48; O'Connell J. P., Prausnitz J. M.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1967. V. 6. P. 245—250; Kreglewski A.//J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 608—616; Polak J., Lu B. C.-Y.//Can. J. Chem. Eng. 1972. V. 50, № 4. P. 553—556; Stein F. P., Miller E. J.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1980. V. 19. P. 123—129; Tarakad R. R., Danner R. P.//AIChE J. 1977. V. 23, № 5, P. 685—695.
178. Nothnagel K.-H., Abrams D. S., Prausnitz J. M.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1973. V. 12, № 1. P. 25—35.
179. Tsonopoulos C.//AIChE J. 1974. V. 20. P. 263—272.
180. Hayden J. G., O'Connell J. P.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1975. V. 14, № 3. P. 209—216.
181. McCann D. W., Danner R. P.//Ibid. 1984. V. 23. P. 529—533.
182. Maczynski A. Verified vapor—liquid equilibrium data. Warszawa: Panstw. wyd-wo nauk, 1974—1986. V. 1—9.
183. Linek J.//Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. V. 45, № 11. P. 3057—3062.
184. Stogryn D. E., Hirschfelder J. O.//J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1531—1539; Saran A., Singh Y., Barua A. K.//J. Phys. Soc. Jap. 1967. V. 22. P. 77—84; Singh I., Deb S. K., Barua A. K.//J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4036—4040.
185. Справочник химика./Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1071 с.
186. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М. Высшая школа. 1971. 414 с.; Macellan A. L. Tables of experimental dipole moments. San Francisco: W. H. Freeman, 1963—1974.
187. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 360 с.
188. Thompson W. H., Braun W. G.//33 rd Midyear Meeting API Division of Refining. 1968. May, Preprint № 26—68.
189. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions/Ed. L. E. Sutton. Chem. Soc., Spec. publ. 1958. № 11; 1965. № 18.
190. Harlacher E. A., Braun W. G.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1970. V. 9. P. 479—490.
191. Филиппов В. К., Балашова И. М.//ТЭХ 1969. Т. 5; № 4. С. 546—550; Смирнова Н. А.//ДАН СССР. 1971. Т. 200, № 2, С. 394—397.



192. Zieborak K., Brzostowski W.//Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. Chim., geol., geogr. 1958. V. 6, № 3. S. 169—181.
193. Marek J., Standart G.//Collect. Czech. Chem. Commun. 1954. V. 19. S. 1074—1084; Malijewska I.//Ibid. 1979. V. 44, № 4. S. 1187—1197.
194. Ярым-Агаев Н. А., Калининко В. П.//ЖФХ. 1982. Т. 56, № 12. С. 2968—2971.
195. Маркузин Н. П.//Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. С. 51—70.
196. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
197. Christian S. D.//J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1441—1452.
198. Prausnitz J. M. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. N.-J.: Prentice-Hall, 1969. 523 p.
199. Barton J. R., Hsu C. C.//J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14, № 2. P. 184—187.
200. Malijewska J.//Collect. Czech. Chem. Commun. 1978. V. 43, № 9. P. 2225—2230; Ling W. et. al.//Chem. Eng. Sci. 1975. V. 30, № 3. P. 335—340.
201. Gmehling J., Liu D. D., Prausnitz J. M.//Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. P. 951—961.
202. Семенов А. М.//ТВТ. 1972. Т. 10, № 3. С. 515—527; 1973. Т. 11, № 6. С. 1169—1177.
203. Margules M.//S. B. Akad. Wiss. Wien., Math. Naturw. 1895. Kl. II, Bd. 104. S. 1243—1278; Carlson H. C., Colburn A. P.//Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34, № 5. P. 581—589.
204. Wohl K.//Trans. AICHE. 1946. V. 42, № 2. P. 215—249.
205. Wilson G. M.//Fluid Phase Equil. 1985. V. 24, № 1—2. P. 77—85.
206. Hala E.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1973. V. 38, № 11. P. 1286—1291.
207. Rogalski M., Malanowski S.//Fluid Phase Equil. 1977. V. 1, № 2. P. 137—152; Ochi K., Lu B. C.-Y.//Ibid. 1977/1978. V. 1, № 3. P. 185—200.
208. Gmehling J., Onken U., Arlt W. Vapor—liquid equilibrium data collection. Chemistry Data Series, DECHEMA. Frankfurt/Main, 1977 (продолжающееся издание).
209. Hala E.//Chem. listy. 1977. V. 71, № 4. P. 338—365.
210. Wilson G. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86, № 2. P. 127—130.
211. Orye R. V., Prausnitz J. M.//Ind. Eng. Chem. 1965. V. 57, № 5. P. 18—26.
212. Flory P. J.//J. Chem. Phys. 1942. V. 10, № 1. P. 51—61; 1944. V. 12. P. 425—428.
213. Renon H., Prausnitz J. M.//AIChE J. 1968. V. 14, № 1. P. 135—144.
214. Scott R. L.//J. Chem. Phys. 1956. V. 25, № 2. P. 193—205; Scott R. L., Fenby D. V.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1969. V. 20, № 1. P. 111—115.
215. Guggenheim E. A.//Mixtures. Oxford: Clarendon Press. 1952. 270 p.
216. Marina J. M., Tassios D. P.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1973. V. 12, № 1. P. 67—71; Marina J. M., Tassios D. P.//Ibid. 1973. V. 12, № 3. P. 271—274.
217. Ablams D. S., Prausnitz J. M.//AIChE J. 1975. V. 21, № 1. P. 116—128.
218. Staverman A. J.//Rec. Trav. Chim. Pays—Bas. 1950. V. 69. № 2. P. 163—174.
219. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses. N. Y.: Wiley, 1968. 502 p.
220. Anderson T. F., Prausnitz J. M.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1978. V. 17, P. 552—560, 561—567.
221. Fredenlund A., Rasmussen P.//Fluid Phase Equil. 1985. V. 24. № 1—2. P. 115—150.
222. Tsuboka T., Katayama T.//J. Chem. Eng. Jap. 1975. V. 8, № 3. P. 181—187.
223. Gmehling J., Kolbe B.//Fluid Phase Equil. 1983. V. 13. P. 227—242.
224. Tassios D.//AIChE J. 1971. V. 17, № 6. P. 1367—1371; Hankinson R. W., Langjitt B. D., Tassios D. P.//Canad. J. Chem. Eng. 1972. V. 50, № 4. P. 511—514.
225. Wong K. F., Eckert C. A.//Ind. Eng. Chem., Fund. 1971. V. 10. P. 20—23; Schreiber L. B., Eckert C. A.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1971. V. 10, № 4, P. 572—576.
226. Bruin S., Prausnitz J. M.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1971. V. 10.

- № 4. P. 562—572; Chosh S. K., Chopra S. J.//Ibid. 1975. V. 14, № 3. P. 304—308; Hiranuma M., Honma K.//Ibid. 1975. V. 14, № 3. P. 221—226.
227. Heil J. F., Prausnitz J. M.//AIChE J. 1966. V. 12. № 4. P. 678—690; Bruin S.//Ind. Eng. Chem. Fund. 1970. V. 9, № 3. P. 305—310; Аристович В. Ю., Сабылин И. И.//ЖФХ. 1971. Т. 45, № 11. С. 2958—2962; Andippan A., McLeon A. Y.//Canad. J. Chem. Eng. 1972. V. 50. P. 384—388; Palmer D. A., Smith D. B.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1972. V. 11. P. 114—119; Hiranuma N.//Ind. Eng. Chem. Fund. 1974. V. 13. P. 219—222; Nitta T., Katayama T.//J. Chem. Eng. Jap. 1974. V. 7. P. 381—382; Novak J. P. et al.//Collect. Czech. Chem. Commun. 1974. V. 39. P. 359—3598; Nagata I., Ogura M., Nagashima M.//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1975. V. 14, № 4. P. 500—502; Vera J. H., Sayegh S. G., Ratcliff G. A.//Fluid Phase Equil. 1977. V. 1, № 2. P. 113—135; Maurer G., Prausnitz J. M.//Ibid. 1978. V. 2. P. 91—99; Nagata I., Kawamura Y.//Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. P. 601—611; Hagata I., Katoh K.//Fluid Phase Equil. 1980/1981. V. 5, № 3—4. P. 225—244; Knox D. E., Van Ness H. C.//Fluid Phase Equil. 1984. V. 15, № 3. P. 267—285; Matijevska I.//Ibid. 1986. V. 26, № 3. P. 303—311.
228. Chien H. H. Y., Null H. R.//AIChE J. 1972. V. 18, № 6. P. 1177—1183; Мозжухин А. С., Серафимов Л. А.//Тр. Алтайского политехн. ин-та. 1974. № 41. С. 6—30.
229. Sørensen J. M.//Fluid Phase Equil. 1979. V. 3, № 1. P. 47—82.
230. Lee L. L., Chung T. H., Starling K.//Ibid. 1983. V. 12. P. 105—124; Lee L. L., Chung F. T. H., Landis L. H.//Ibid. 1986. V. 31. P. 253—272; Fisher J.//Ibid. 1983. V. 10. P. 1—7.
231. Sandler S. I.//Fluid Phase Equil. 1985. V. 19. P. 233—257; Lee K. H., Sandler S. I., Patel N. C.//Ibid. 1986. V. 25. P. 31—49; Sandler S. I., Lee K. H.//Ibid. V. 30. P. 135—142; Hohseil C., Kohler F.//Ibid. 1984. V. 16. P. 13—34.
232. Toukubo K., Nakanishi K.//J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 1937—1947; Nakanishi K., Narusawa H., Toukubo K.//Ibid. 1980. V. 72. P. 3089—3095; Nakanishi K., Toukubo K.//Ibid. 1979. V. 70. P. 5848—5850; Gierycz P., Nakanishi K.//Fluid Phase Equil. 1984. V. 16. P. 255—273; Nakanishi K., Adachi Y., Fujihara I.//Ibid. 1986. V. 29. P. 347—355.
233. Flemr V.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1976. V. 41. P. 3347—3349; McDermott C., Ashton N.//Fluid Phase Equil. 1977. V. 1. P. 33—35; Kemeny S., Rasmussen P.//Ibid. 1981. V. 7. P. 147—203; Panayiotou C., Vera J. H.//Canad. J. Chem. Eng. 1981. V. 59. P. 501—505; Vera J. H.//Fluid Phase Equil. 1982. V. 8. P. 315—317; ibid. 1985. V. 24. № 1—2. P. 87.
234. Cruz J. C., Renon H.//AIChE J. 1978. V. 24. P. 817—830; Chen C. C., Britt H. J., Boston J. K., Evans L. B.//Ibid. 1982. V. 28. P. 588—596.
235. Wilson G. M., Deal C. H.//Ind. Eng. Chem. Fund. 1962. V. 1, № 1. P. 20—23.
236. Kuschler et al.//AIChE J. 1977. V. 23, № 2. P. 205—207.
237. Банди Б. Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
238. Аристович В. Ю., Полозов А. Г., Тертугов А. К., Сабылин И. И.//ЖПХ. 1969. Т. 42, № 7. С. 1531—1546; Miyahara K., Sadotomo H.//Kagaku Kōgaku. 1971. V. 35, № 12. P. 1347—1353; Николаев Е. С., Мозжухин А. С., Серафимов Л. А., Лауфер В. В.//ТОХТ. 1976. Т. 10, № 2. С. 289—292; Silverman N., Tassios D.//Ind. Eng. Chem. Proc., Des. Dev. 1977. V. 16, № 1. P. 13—20; Морозова Л. В., Платонов В. М., Орлова Е. В.//ТОХТ. 1980. Т. 14, № 2. С. 206—213; Там же. 1981. Т. 15, № 2, С. 180—186; Морозова Л. В., Платонов В. М.//Там же. 1982. Т. 16, № 5. С. 585—600.
239. Jack J., Asselineau L.//Fluid Phase Equil. 1983. V. 14. P. 185—192.
240. Miyahara K., Sadotomo H., Kitamura K.//J. Chem. Eng. Jap. 1970. V. 3. № 2. P. 157—160.
241. Bruin S.//Ind. Eng. Chem. Fund. 1970. V. 9, № 3. P. 305—314; Renon H., Prausnitz J. M.//Ind. Eng. Chem. Proc., Des. Dev. 1969. V. 8, № 3. P. 413—419.
242. Орлова Е. В. и др.//ТОХТ. 1988. Т. 22. С. 413—418.
243. Kikic I., Alessi P., Fermaglia M.//Fluid Phase Equil. 1983. V. 14. P. 363—372.
244. Nicolaidis G. L., Eckert C. A.//Ind. Eng. Chem. Fund. 1978. V. 17, № 4. P. 331—340.

245. *Hála E.* Vapour—liquid equilibrium data at normal pressures. Amsterdam etc.: Elsevier, 1967. 572 p.
246. *Mertl I.*//Coll. Czech. Chem. Commun. 1972. V. 37, № 2. P. 375—411.
247. *Holmes M. J., Van Winkle M.*//Ind. Eng. Chem. 1970. V. 62, № 1. P. 21—31.
248. *Hirata M., Ohe S., Nagahama K.* Computer Aided Data Book of Vapor—liquid Equilibria. Amsterdam etc.: Elsevier, 1975. 274 p.; *Nagata I.*//J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 6, № 1. P. 18—30.
249. Автоматизация обработки экспериментальных данных в химии и химической технологии/Под ред. А. В. Нетушила, В. Ф. Корнюшко. М.: Изд-во МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976. 280 с.
250. *Бояринов А. И., Кафаров В. В.* Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия, 1975. 576 с.
251. *Malatowski S.* Rownowago—cieez—para. Warszawa. Wydwo nauk, 1982. 150 s.
252. *Desplanches H., Chevalier J. L., Llinas R.*//Rev. Inst. Franc. Petrole. 1975. V. 30. P. 951—967.
253. *Ралев Н., Добруджалиев Д.*//Год. Висш. хим.-технол. ин-т. Бургас. 1983. Т. 18, № 2, С. 189—194.
254. *Novak J. P., Matous J., Sobr J.*//Chem Prumsl. 1984. Roc. 34/59. № 1. S. 39—43.
255. *Barker J. A.*//J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1526—1532; *Barker J. A., Smith F.*//Ibid. 1954. V. 22. P. 375—380.
256. *Dacre B., Benson G. C.*//Canad. J. Chem. 1963. V. 41. P. 278—286.
257. *Grolier J.-P., Viillard A.*//J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol. 1972. V. 69. P. 203—211.
258. *Barker J. A., Brown J., Smith F.*//Disc. Far. Soc. 1953. V. 15. P. 142—150.
259. *Sühnel K.*//Chem. Techn. 1987. Bd. 39, H. 4. S. 167—169.
260. *Kuo C. M., Robinson R. L., Chao Ir. K.-C.*//Ind. Eng. Chem. Fund. 1970. V. 9. P. 564—568.
261. *Sühnel K., Höppner F., Hofman G., Salomon M.*//Chem. Techn. 1977. Bd. 29, H. 9. S. 505—508.
262. *Sühnel K.*//Ibid. 1983. Bd. 35, H. 9. S. 469—474.
263. *Goates J. R., Snow R. L., James M. R.*//J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 335—338.
264. *Куртынина Л. М., Смирнова Н. А.*//ЖФХ. 1973. Т. 47, № 11. С. 2782—2785; *Куртынина Л. М., Смирнова Н. А., Андрукович П. Ф.*//Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. Вып. 2. С. 43—52.
265. *Goates J. R., Snow R. L., Ott J. B.*//J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1301—1304.
266. *Смирнова Н. А., Алексеева М. В., Морачевский А. Г.*//ЖФХ. 1976. Т. 50, № 7. С. 1674—1678.
267. *Browarzik D., Rätzsch M. T.*//Z. phys. Chem. (Leipzig). 1980. B. 261. S. 1225—1230.
268. *Bissell T. G., Williamson A. G.*//J. Chem. Thermod. 1975. V. 7. P. 815—822.
269. *Sweeney R., Rose A.*//AIChE J. 1963. V. 9. P. 930—939.
270. *Lewell P. A., Kristmanson D. D.*//Ibid. 1967. V. 13. P. 814—815.
271. *Sühnel K., Seyffert U., Schwartz K.-E., Höppner F.*//Chem. Techn. 1976. Bd. 28., H. 7. S. 167—169.
272. *Goates J. R. et al.*//J. Chem. Thermod. 1980. V. 12. P. 447—458.
273. *McLure J. A., Bennett J. E., Watson A. E. P., Benson G. C.*//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 2759—2765.
274. *Singh J., Pflug H. D., Benson G. C.*//Ibid. 1968. V. 72. № 6. P. 1939—1944.
275. *Sühnel K.*//Chem. Techn. 1983. Bd. 35, H. 2. S. 84—87.
276. *Bhattacharyya S. N., Mitra R. C., Mukherjee A.*//J. Phys. Chem. 1968. V. 72, № 1. P. 63—67.
277. *Ott J. B., Goates J. R., Snow R. L.*//Ibid. 1963. V. 67. P. 515—517.
278. *Смирнова Н. А.*//Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ. 1977. Вып. 4, с. 100—117.
279. *Алексеева М. В., Моисеенко М. Ф.*//Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Вып. 5. С. 179—195.
280. *Морачевский А. Г. и др.*//Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. по ректификации.

- М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 3—7.
281. *Dohnal V., Holub R., Pick J.*//Coll. Czech. Chem. Commun. 1979. V. 44. 1841—1851.
  282. *Piotrowskaja E. M., Sühnel K.*//Chem. Techn. 1979. Bd. 31, H. 3. S. 147—148.
  283. *Barker J. A., Fock W.*//Disc. Far. Soc. 1953. V. 15. P. 188—195.
  284. *Langmuir I.*//Third Coll. Symposium Monograph. N. Y., 1925. V. 3. P. 48—75.
  285. *Redlich O., Derr E. L., Pierotti G. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81, № 10. P. 2283—2285; *Papadopolous M. N., Derr E. L.*//Ibid. 1959. V. 81, № 10. P. 2285—2289.
  286. *Ratcliff G. A., Chao K. C.*//Canad. J. Chem. Eng. 1969. V. 47. P. 148—153; *Maripuri V. C., Ratcliff G. A.*//Ibid. 1971. V. 49. P. 375—379; 506—508.
  287. *Nguen T. H., Ratcliff G. A.*//Canad. J. Chem. Eng. 1971. V. 49. P. 120—124; 889—891; *Pfesterf R., Kuchenbecker D.*//Z. phys. Chem. (Leipzig). 1977. Bd. 258, H. 1. S. 12—16.
  288. *Derr E. L., Deal C. H.*//Proc. Int. Symp. Distill. L.: Inst. Chem. Eng. 1969. V. 3. P. 40—51; *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 124. P. 11—30.
  289. *Fredenslund Aa., Jones R. L., Prausnitz J. M.*//AIChE J. 1975. V. 21, № 6. P. 1086—1099.
  290. *Ronc M., Ratcliff G. A.*//Canad. J. Chem. Eng. 1971. V. 49. P. 825—830; 1975. V. 53. P. 329—333; *Palmer D. A.*//Chem. Eng. 1975 (June 9). P. 80—85; *Тихонова Н. К. и др.*//КПХ. 1976. Т. 49, № 2. С. 342—346; *Tochigi T., Kojima K.*//J. Chem. Eng. Jap. 1976. V. 9, № 4. P. 267—273; *Kojima K., Tochigi T.* Prediction of vapour—liquid equilibria by the ASOG method. Amsterdam etc.: Elsevier. 1979. 250 P.
  291. *Tochigi T., Kojima K.*//J. Chem. Eng. Jap. 1977. V. 10. P. 61—63.
  292. *Sugi H., Katayama T.*//Ibid. 1977. V. 10. P. 400—402.
  293. *Nguyen T. H., Ratcliff G. A.*//Canad. J. Chem. Eng. 1974. V. 52. P. 641—644; *Lai T. T., Doan-Nguyen T. H., Vera J. H. et al.*//Ibid. 1978. V. 56. P. 358—363; *Siman J. E., Vera J. H.*//Ibid. 1979. V. 57. P. 355—362; *Ashraf F. A., Vera J. H.*//Fluid Phase Equil. 1980. V. 4. P. 211—228.
  294. *Fredenslund Aa., Gmehling J., Michelsen M. L. et al.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1977. V. 16. P. 450—462.
  295. *Skjold-Jørgensen S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P.*//Ibid. 1979. V. 18. P. 714—722.
  296. *Fredenslund Aa., Rasmussen P.*//AIChE J. 1979. V. 25, № 1. P. 203—205.
  297. *Magnussen T., Sørensen J. M., Rasmussen P. et al.*//Fluid Phase Equil. 1980. V. 4. P. 151—163.
  298. *Kikic I., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund Aa.*//Canad. J. Chem. Eng. 1980. V. 58. P. 253—258.
  299. *Skjold-Jørgensen S., Rasmussen P., Fredenslund Aa.*//Chem. Eng. Sci. 1980. V. 35. P. 2389—2394.
  300. *Gmehling J., Rasmussen P.*//Ind. Eng. Chem., Fund. 1982. V. 21. P. 186—188.
  301. *Magnussen T., Rasmussen P., Fredenslund Aa.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1981. V. 20. P. 331—336.
  302. *Skjold-Jørgensen S., Rasmussen P., Fredenslund Aa.*//Chem. Eng. Sci. 1982. V. 37. P. 99—103.
  303. *Jensen T., Fredenslund Aa., Rasmussen P.*//Ind. Eng. Chem., Fund. 1981. V. 20. P. 239—244.
  304. *Macedo E. A., Weidlick U., Gmehling J., Rasmussen P.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1983. V. 22. P. 676—678.
  305. *Fredenslund Aa., Rasmussen P.*//Fluid Phase Equil. 1985. V. 24. P. 115—150; *Liegs D., Gmehling I., Rasmussen P., Fredenslund A.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 1987. V. 26. P. 159—161.
  306. *Кудряцева Л., Куус М., Пиотровская Е., Курск Х.*//Изв. АН ЭССР. Химия. 1985. Т. 34, № 3. С. 186—196.
  307. *Sarius A. et al.*//Chem. Techn. 1984. Bd. 36, H. 4. P. 159—163.
  308. *Herskowitz M., Gottlieb M.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1981. V. 20, № 2. P. 407—409.
  309. *Otsa E., Kudrjavzeva L. S., Eisen O. G., Piotrowskaja E. M.*//Monatsh. Chem. 1980. V. 111. P. 607—617.

310. *Пиотровская Е. М. и др.*//Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Северодонецк. 1984. С. 73—75.
311. *Лехова Т. Б.*//ЖПХ. 1985. Т. 58, № 10. С. 2381—2384.
312. *Kuus M., Kudryavtseva L., Eisen O., Piotrovskaya E.*//Chem. Eng. Commun. 1984. V. 26. P. 105—110; *Розен А. М., Юркин В. Г.*//ЖФХ, 1983, Т. 57. С. 1052—1055.
313. *Otsa E., Kudrjawzeva L. S., Eisen O. G.*//Monatsh. Chem. 1980. V. 111. P. 37—42.
314. *Hanson D. O., van Winkle M.*//J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12, № 3. P. 319—325.
315. *Kuus M., Kudryavtseva L., Kirss H., Eisen O.*//Monatsh. Chem. 1981. V. 112. P. 415—420.
316. *Балашова И. М.*//Химия и термодинамика растворов/Под ред. А. Г. Морачевского и Л. С. Лилича, Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. Вып. 6. С. 37—54.
317. *Викторов А. И., Пукинский И. Б.*//Тез. докл. III Всесоюзн. школы. Применение математических методов для описания и изучения физико-хим. равновесий. СО Наука, 1980. Ч. I. С. 151—155.
318. *Morachevsky A., Victorov A.*//6 th Intern. Conf. Thermodyn. Merseburg. GDR. August 26—29. 1980. Abstracts of poster paper. P. 78.
319. *Sorensen J. M., Arlt W.* Liquid—liquid equilibria data collection. Chem. Data Series. DECHEMA. 3 Parts. Frankfurt/Main. 1979.
320. *Nagaia I., Ohta T.*//Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. P. 177—182.
321. *Fredenslund Aa., Skjold-Jørgensen S., Rasmussen P.*//6 th Intern. Conf. Thermodynamics. Merseburg. GDR. Extended abstracts of the main lectures. 1980. P. 13—17.
322. *Gottlieb M., Herskowitz M.*//Macromol. 1981. V. 14. P. 1468—1471.
323. *Oishi T., Prausnitz J. M.*//Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 1978. V. 17. P. 333—339; *Thomas E. R., Eckert Ch. A.*//Ibid. 1984. V. 23. P. 194—209.
324. *Prigogine I.* The molecular theory of solutions. Amsterdam. etc.: Elsevier. 1957. 448 p.
325. *Kehiaian H. V., Grolier J.-P. E., Benson G. C.*//J. Chim. Phys. 1978. V. 75. P. 1031—1048; *Kehiaian H. V.*//Fluid Phase Equil. 1983. V. 13. P. 243—252; *Marongiu B., Kehiaian H. V.*//Ibid. 1986. V. 27. P. 445—456.
326. *Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М.*//ЖПХ. 1984. Т. 57. С. 1701—1705; *Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М., Викторов А. И.*//Там же. 1985. Т. 58. С. 1261—1265; *Пиотровская Е. М., Пфесторф П., Шмельцер Ю., Стародубцев А. М.*//Вестн. ЛГУ. 1984. № 6. С. 105—108; *Алексеева М. В., Зюнель К., Пиотровская Е. М., Смирнова Н. А.*//Там же. 1985. № 11. С. 43—49.
327. *Abusleme J. A., Vera J. H.*//Fluid Phase Equil. 1985. V. 22. P. 123—138.
328. *Nitta T., Turek E. A., Greenkorn R. A., Chao K. C.*//AIChE J. 1977. V. 23. P. 144—160; *Chien C. H., Greenkorn R. A., Chao K. C.*//Ibid. 1981. V. 27. P. 303—309.
329. *Kehiaian H. V.*//Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 15—30; *Kehiaian H. V., Marongiu B.*//Fluid Phase Equil. 1985. V. 21. P. 197—209; *Tine M. R., Kehiaian H. V.*//Ibid. 1987. V. 32. P. 211—248.
330. *Vera J. H., Sayegh S. G., Ratcliff G. A.*//Ibid. 1977. V. 1. P. 113—135.
331. *Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М., Куранов Г. Л.*//Тез. докл. VI Менделеевской дискуссии. Харьков: Изд-во ХГУ, 1983. Ч. I. С. 58.
332. *Смирнова Н. А., Балашова И. М., Алексеева М. В.*//ЖПХ. 1987. Т. 60. С. 744—750.
333. *Куранов Г. Л., Смирнова Н. А.*//Тез. докл. I Всесоюзн. конф. «Химия и применение неводных растворов». Иваново: Наука, 1986. Т. I. С. 67.
334. *Куус М., Кудрявцева Л. С., Пиотровская Е. М.*//Тез докл. IV Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев: 1985. С. 177—178; *Куус М., Кудрявцева Л. С., Пиотровская Е. М., Кирсс Х.*//Изв. АН ЭССР. Химия, 1987. Т. 36. С. 241—249.
335. *Kehiaian H. V.*//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 908—921.
336. *Podo F. et al.*//Mol. Phys. 1974. V. 27, № 2. P. 521—540.

337. *Orwoll R. A., Flory P. J.*//J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89, № 26. P. 6822—6829; *Nitta T., Turek E. A., Greenkorn R. A., Chao K. C.*//AIChE J. 1977. V. 21, № 2. P. 144—160; *Кессельман П. М., Иншаков С. А.*//Инж. физ. журн. 1984. Т. 46, № 6. С. 959—964.
338. *Sanchez I. C., Lacombe R. H.*//J. Phys. Chem. 1976. V. 80, № 21. P. 2568—2580.
339. *Costas M. et al.*//J. Phys. Chem. 1981. V. 85, № 9. P. 1264—1266; № 21. P. 3153—3160.
340. *Panayiotou C., Vera J. H.*//Polymer J. 1982. V. 14, № 9. P. 681—694.
341. *Nies E. et al.*//Fluid Phase Equil. 1983. V. 12, № 1—2. P. 11—27.
342. *Кутьин А. М., Зорин А. Д.*//ЖФХ. 1984. Т. 58, № 3. С. 596—602.
343. *Simha R.*//Macromol. 1977. V. 10, № 5. P. 1025—1030.
344. *Nose T.*//Polymer J. Jap. 1971. V. 2, № 2. P. 124—133.
345. *Ishizuka I., Sarashina E., Arai Y., Saito S.*//J. Chem. Eng. Jap. 1980. V. 13, № 2 P. 90—97.
346. *Jain R. K., Simha R.*//J. Chem. Phys. 1979. V. 70, № 6. P. 2792—2796; P. 5329—5330; *Ber. Buns. Phys. Chem.* 1981. V. 85. P. 628—631; *Macromol.* 1980. V. 13, № 6. P. 1501—1508.
347. *Kleintjens L. A., Koningsveld R.*//J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127, № 11. P. 2352—2355.
348. *Kleintjens L. A.*//Fluid Phase Equil. 1983. V. 10, P. 18—190.
349. *Смирнова Н. А., Викторов А. И.*//ЖФХ. 1986. Т. 60, № 5. С. 1091—1095; С. 1096—1099; С. 1100—1102.
350. *Викторов А. И., Смирнова Н. А.*//Тез. докл. VI Менделеевской дискуссии «Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне». Харьков: Изд. ХГУ, 1983. Ч. I. С. 57.
351. *Kehiaian H. V., Grolier J. P. E., Kechavarz M. R., Benson G. C.*//Fluid Phase Equil. 1980/1981. V. 5. P. 159—189.
352. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960. 485 с.
353. *Туманян Н. П., Соколова Е. П.*//ЖФХ. 1984. Т. 58; № 10. С. 2444—2447.
354. *Smirnova N. A., Victorov A. I.*//Fluid Phase Equil. 1987. V. 34. P. 235—263.
355. *Reamer H. H., Selleck F. T., Sage B. H., Lacey W. N.*//Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45, № 8. P. 1810—1812; *West J. R.*//Chem. Eng. Progr. 1948. V. 44. P. 287—292; *Kay W. B., Rambose G. M. K.*//Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. P. 221—226.
356. *Giaugue W. F., Blue R. W.*//J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 831—836.
357. *Archibald S. M.*//Z. Phys. Chem. 1906. V. 55. P. 129—139.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора . . . . .	3
<b>Глава I. Основные положения термодинамики гетерогенных равновесий</b>	<b>5</b>
I.1. Принцип равновесия . . . . .	5
I.2. Условия равновесия гетерогенных систем . . . . .	8
I.3. Типы равновесий . . . . .	11
I.4. Условия устойчивости . . . . .	12
I.5. Правило фаз . . . . .	17
<b>Глава II. Однокомпонентные системы . . . . .</b>	<b>22</b>
II.1. Диаграммы состояния . . . . .	22
II.2. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона . . . . .	24
II.3. Зависимость давления от температуры. Уравнение Антуана . . . . .	25
II.4. Закон соответственных состояний . . . . .	26
II.5. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Другие аналитические уравнения состояния . . . . .	27
II.6. Вириальное уравнение состояния . . . . .	28
<b>Глава III. Двойные системы . . . . .</b>	<b>29</b>
III.1. Диаграммы равновесия для двойных систем . . . . .	29
III.2. Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса . . . . .	33
III.3. Законы Коновалова . . . . .	37
III.4. Законы Вревского . . . . .	40
III.5. Идеальные системы . . . . .	45
III.6. Разбавленные растворы . . . . .	48
III.7. Реальные системы . . . . .	51
III.8. Термодинамические функции смещения и равновесие жидкость—пар . . . . .	54
III.9. Об азеотропии в бинарных системах . . . . .	58
III.10. Трехфазные равновесия жидкость—жидкость—пар в двойных системах . . . . .	60
III.11. Фазовые равновесия двойных систем в широком интервале температур и давлений . . . . .	63
<b>Глава IV. Тройные и многокомпонентные системы . . . . .</b>	<b>79</b>
IV.1. Диаграммы равновесия . . . . .	79
IV.2. Проявление законов Коновалова и Вревского в тройных и многокомпонентных системах . . . . .	85
IV.3. Открытые фазовые процессы. Термодинамико-топологические закономерности . . . . .	90
<b>Глава V. Методы экспериментального исследования равновесия жидкость—пар . . . . .</b>	<b>91</b>
V.1. Циркуляционный метод . . . . .	92
V.2. Метод открытого испарения . . . . .	96

V.3. Метод струи инертного газа . . . . .	97
V.4. Статический метод . . . . .	99
V.5. Изопиестический метод . . . . .	102
V.6. Измерение температуры кипения при постоянном давлении. . . . .	104
V.7. Расчет равновесия жидкость—пар по зависимости давления пара от состава раствора при постоянной температуре. . . . .	109
V.8. Методы исследования равновесия жидкость—пар с помощью газовой хроматографии . . . . .	113
V.9. Равновесие жидкость—пар для разбавленных растворов. . . . .	119
<b>Глава VI. Методы проверки экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар . . . . .</b>	<b>121</b>
VI.1. Источники и типы ошибок . . . . .	121
VI.2. Общая оценка термодинамических методов проверки и исправления данных . . . . .	124
VI.3. Проверка данных с помощью уравнений Гиббса—Дюгема и Дюгема—Маргулеса . . . . .	125
VI.4. Метод Редлиха—Кистера . . . . .	129
VI.5. Метод Ван-Несса . . . . .	137
VI.6. Статистические методы обработки экспериментальных данных о равновесии жидкость—пар . . . . .	140
VI.7. Методы проверки термодинамической согласованности данных о равновесии жидкость—пар в тройных системах. . . . .	148
VI.8. Сопоставление методов Редлиха—Кистера и Ван-Несса. . . . .	151
<b>Глава VII. Методы расчета равновесий жидкость—пар. . . . .</b>	<b>156</b>
VII.1. Термодинамические параметры равновесных жидкости и пара . . . . .	156
VII.2. Алгоритмы расчета фазовых равновесий . . . . .	167
VII.3. Учет неидеальности паровой фазы при средних и низких давлениях . . . . .	178
VII.4. Полиномиальные уравнения для коэффициентов активности и уравнение Ван-Лаара . . . . .	197
VII.5. Модели локального состава . . . . .	201
VII.6. Оценка параметров моделей жидкой фазы . . . . .	211
VII.7. Сопоставление моделей жидкой фазы при описании фазовых равновесий . . . . .	217
VII.8. Решеточные модели. Модель Баркера . . . . .	219
<i>Приложения</i>	
I. Данные [144] для расчета вторых вириальных коэффициентов по методу Хайдена—О'Коннелла и молярных объемов жидких веществ по методу Йена—Вудса . . . . .	230
II. Параметры сольватации, необходимые для расчета вторых вириальных коэффициентов . . . . .	232
III. Алгоритм расчета параметров моделей жидкой фазы по методу Ньютона—Гаусса . . . . .	235
IV. Номограммы для нахождения начальных приближений параметров Вильсона и NRTL . . . . .	237
<b>Глава VIII. Групповые модели растворов . . . . .</b>	<b>239</b>
VIII.1. Основные особенности групповых моделей растворов. . . . .	239
VIII.2. Модель UNIFAC. . . . .	244
VIII.3. Квазихимические групповые модели . . . . .	265
<i>Приложения</i>	
I. Геометрические параметры модели UNIFAC . . . . .	280
II. Энергетические параметры группового взаимодействия модели UNIFAC . . . . .	283
III. Энергетические параметры модели UNIFAC . . . . .	291
	343



IV. Параметры модели UNIFAC для расчета растворимости. Групповые объемы и параметры площади поверхности групп . . . . .	292
<b>Глава IX. Дырочная решеточная квазихимическая модель, ее групповой вариант . . . . .</b>	<b>300</b>
IX.1. Варианты решеточных моделей, учитывающие влияние давления на свойства системы . . . . .	300
IX.2. Формулировка дырочной квазихимической модели . . . . .	302
IX.3. Термодинамические функции системы . . . . .	304
IX.4. О методике расчета . . . . .	311
IX.5. Результаты расчетов и возможности модели . . . . .	317
IX.6. Примеры расчета . . . . .	325
Библиографический список . . . . .	330

## НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Морачевский Алексей Георгиевич  
Смирнова Наталия Александровна  
Алексеева Мария Валентиновна  
Балашова Ида Михайловна  
Викторов Алексей Исмаилович  
Куранов Георгий Леонидович  
Пиотровская Елена Михайловна  
Пукинский Игорь Болеславович

### ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР

Редактор *В. А. Станкевич*  
Корректор *М. З. Басина*  
Техн. редактор *Л. Ю. Коровенко*

ИБ № 1733

Сдано в набор 24.05.88. Подписано в печать 23.12.88. М-45813.  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура.  
Высокая печать. Усл. печ. л. 21,5. Уч.-изд. л. 23,0. Тираж 3020 экз.  
Зак. № 478. Цена 4 р. 90 к.

Ордена Почета издательство «Химия». Ленинградское отделение.  
191186, Ленинград, Д-186. Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

Отпечатано с набора в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового  
Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга»  
им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный переулок, 6.