

УДК 536.777

НОВЫЙ ТРИВИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ В ТЕОРИИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Е.А. Солдатов

(кафедра радиохимии)

Показано, что в теоретических описаниях парциальной избыточной энергии Гиббса обязательно присутствует множитель в виде квадрата мольной доли второго компонента. Продемонстрировано, что «устранение» этого множителя лучше выявляет систематические погрешности эксперимента и соответствие между теоретическим описанием и результатами эксперимента.

С проблемой выявления систематических погрешностей мы столкнулись при изучении термодинамической активности компонентов твердого раствора золото–серебро [1, 2]. Если нужно выявить наличие систематических погрешностей в результатах эксперимента и надежно установить степень соответствия теории эксперименту, необходимо, по возможности, устранить все тривиальные зависимости. Использование коэффициента термодинамической активности γ позволяет убрать основную линейную зависимость термодинамической активности от концентрации. При этом из энергии Гиббса удаляется энтропия смешения идеального раствора и остается «избыточная» энергия Гиббса. Остается колоколообразный вид энергии Гиббса, а также параболический вид парциальной энергии Гиббса и логарифма γ .

«Колокол» устраняется делением избыточной энергии Гиббса на произведение мольных долей x компонентов. Полученную величину Мелвин-Хьюз [3] назвал «энергией обмена» атомов компонентов:

$$g = h - Ts, \quad (1)$$

где h – энтальпийная часть, а s – термическая составляющая энтропии [4]. В соответствии с вышесказанным избыточную энергию Гиббса можно выразить уравнением

$$\Delta G = x_1 x_2 g. \quad (2)$$

Использование энергии обмена позволило найти новый тривиальный множитель. При стандартном переходе к парциальной энергии Гиббса с учетом (2) получим

$$\Delta G_1 = \Delta G - x_2 d\Delta G/dx_2 = x_1 x_2 g - x_2 d(x_1 x_2 g)/dx_2. \quad (3)$$

Принимая для бинарных растворов $dx_2 = -dx_1$ и вынося x_2 , имеем

$$\Delta G_1 = x_2(x_1 g + x_2 g - x_1 g + x_1 x_2 dg/dx_1). \quad (4)$$

После сокращения появляется возможность еще раз вынести x_2 :

$$\Delta G_1 = x_2^2(g + x_1 dg/dx_1). \quad (5)$$

По симметрии индексов для парциальной энергии Гиббса получим обязательный множитель $(1-x)^2$ для растворов любого типа

$$\Delta G_x = (1-x)^2 d(xg)/dx. \quad (6)$$

Проанализируем влияние этого множителя на различные аспекты теории и эксперимента. Прежде всего необходимо осторожно использовать теории, не содержащие в энергии Гиббса, в энтальпии или в $\ln(\gamma)$ множителя $(1-x)^2$, например, сумма логарифмов у Вильсона [5] и экспоненты у Хайры [6]. Сюда же относится попытка Джу и Коула [7] учесть температуру в энтальпийной составной энергии Гиббса. Маргулес [8] для коэффициента термодинамической активности итуитивно использовал полиномы по степеням мольной доли второго компонента, начиная со второй.

С учетом того, что

$$\Delta G_x = RT \ln(\gamma_x), \quad (7)$$

для любого компонента можно получить очищенную от всех тривиальных зависимостей функцию – остаток энергии Гиббса:

$$Y_x = RT \ln \gamma_x / (1-x)^2. \quad (8)$$

Нельзя не отметить, что в функции Y данные действительно хорошо очищены от тривиальных зависимостей. Так, для идеальных растворов значение Y равно нулю, а для регулярных – константной энтальпии обмена. Теперь можно вычислить значение Y для основных применяемых теорий, так как нужный множитель обычно не выделен явно. Кстати отметим, что в теориях не выделяется энтропийная составляющая энергии Гиббса. Это сделано фактически только у Шмидта [9] при обработке экспериментальных данных.

В самых простых теориях используют разные виды полиномов, вплоть до полиномов от разностей мольных долей компонентов у Редлиха и Кистера [10]. Однако при сопоставлении данных для компонентов раствора необходим пересчет коэффициентов, что отнюдь не улучшает их точность. Этого удалось благополучно избежать в [11], предложив полиномы от полиномов. Здесь (и для других теорий) рассчитаны энергия обмена g и выражения для функции Y . Константы в уравнениях обозначены буквой b с индексом.

Из теории Бенедикта получены приведенные ниже более простые уравнения (названия Бенедикта):

$$\text{Двучленные: } g = b_0, \quad Y_1 = b_0, \quad Y_2 = b_0. \quad (9)$$

$$\text{Трехчленные: } g = b_1 x_1 + b_2 x_2; \quad (10)$$

$$Y_1 = 2b_1x_1 + b_2(1 - 2x_1); \quad (11)$$

$$Y_2 = 2b_2x_2 + b_1(1 - 2x_2). \quad (12)$$

Четырехчленные: $g = b_1x_1^2 + b_2x_1x_2 + b_3x_2^2 \quad (13)$

$$Y_1 = 3b_1x_1^2 + b_2x_1(2 - 3x_1) + b_3(1 - x_1)(1 - 3x_1); \quad (14)$$

$$Y_2 = 3b_3x_2^2 + b_2x_2(2 - 3x_2) + b_1(1 - x_2)(1 - 3x_2). \quad (15)$$

Другой вид интерполяционных уравнений предложен Ван Лааром в [12]. Их используют, несмотря на несоответствие коэффициентов теоретической трактовке. При нашем подходе эти уравнения приобретают вид:

$$g = b_1b_2/(b_1x_1 + b_2x_2), \quad (16)$$

$$Y_1 = b_1b_2^2/[b_1x_1 + b_2(1 - x_1)]^2, \quad (17)$$

$$Y_2 = b_1^2b_2/[b_2x_2 + b_1(1 - x_2)]^2. \quad (18)$$

В соответствии с [13] и [14] уравнения для Y можно для упрощения расчетов линеаризовать в виде $Y^{-0,5}$, но только в том случае, когда коэффициенты термодинамической активности >1 .

Третий основной вид уравнений предложил Вооль, обобщив работы многих авторов [15]. В общем виде уравнения Вооля содержат четыре константы. Но структура уравнений такова, что при математической обработке данных одна пара констант получается с точностью до постоянного произвольного множителя. Поэтому можно определить отношение только этой пары констант, и число независимых параметров неизбежно снижается до трех. При этом получаются несимметричные уравнения, что лишь удваивает объем вычислений

$$g = (b_2x_1 + b_1b_3^2x_2)/(x_1 + b_3x_2)^2, \quad (19)$$

$$Y_1 = b_3[b_1b_3^2 + (2b_2 - b_1b_3 - b_1b_3^2)x_1]/[(b_3 + (1 - b_3)x_1)]^3, \quad (20)$$

$$Y_2 = [b_2 + (2b_1b_3^2 - b_2b_3 - b_2)x_2]/[1 + (b_3 - 1)x_2]^3. \quad (21)$$

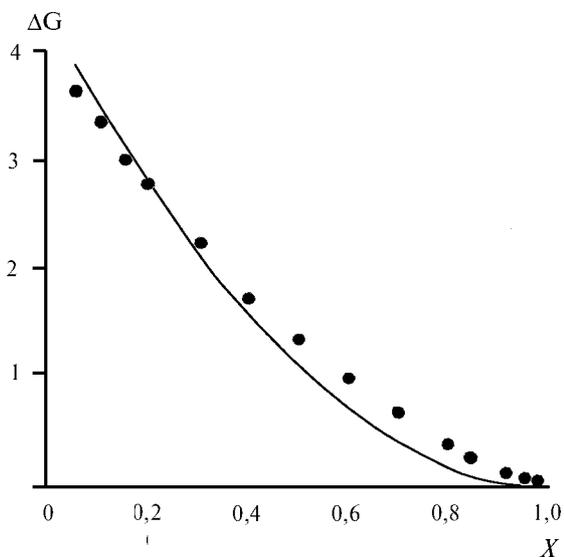


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса (кДж/моль) для бензола от его мольной доли (линия соответствует зависимости типа $(1-x)^2$)

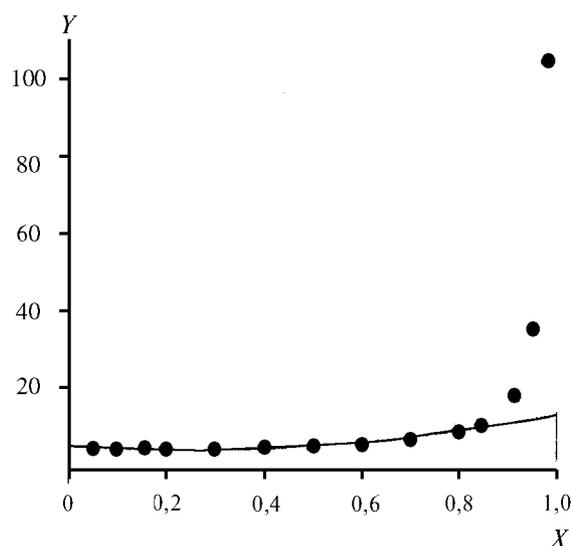


Рис. 2. Зависимость функции Y (кДж/моль) для бензола от его мольной доли

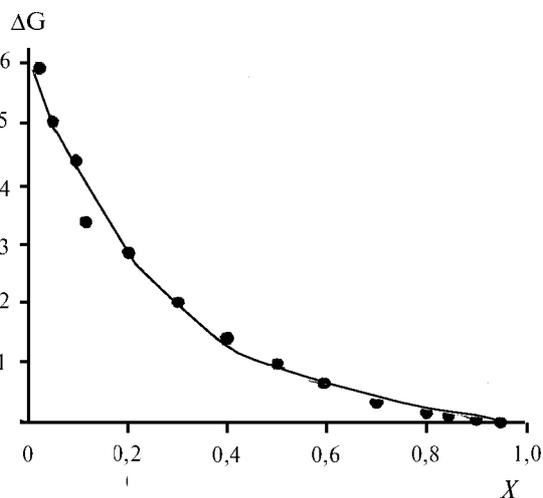


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса (кДж/моль) для спирта от его мольной доли

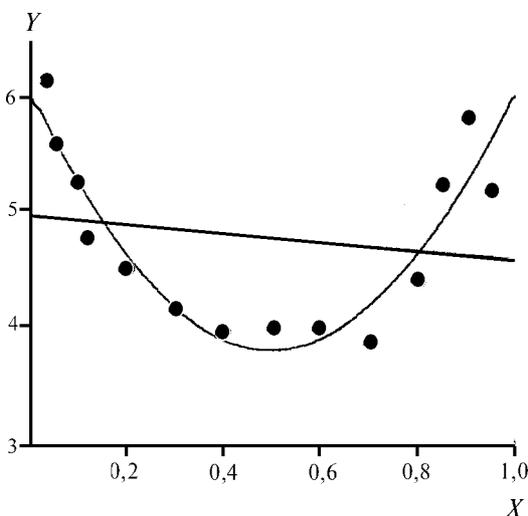


Рис. 4. Зависимость функции Y (кДж/моль) для бензола от его мольной доли

Для иллюстрации «маскирующего» влияния найденного обязательного множителя при обработке эксперимента мы воспользовались данными [16] по 14 значениям термодинамической активности компонентов системы этиловый спирт – бензол при 50°. По этим данным были рассчитаны значения функций ΔG и Y в кДж/моль. Их концентрационную зависимость для каждого компонента обрабатывали методом наименьших квадратов по трем основным теориям. На рис. 1 видно, что для ΔG сама суть теорий служит малой добавкой к множителю $(1-x)^2$. Кроме того, если убрать этот множитель и перейти к функции Y , то выявляются систематические погрешности – резко завышенные значения трех точек справа по сравнению с линией, проведенной через 11 достоверных

точек по «четырёхчленной» теории Бенедикта (рис. 2). Величина ΔG для спирта хорошо описывается всеми тремя теориями (рис. 3). Но устранение маскирующего множителя $(1-x)^2$ показывает (рис. 4), что эксперимент на самом деле описывает только теория Бенедикта – расчетная линия находится в полосе точек, а по теориям Ван Лаара и Вооля расчетная линия проходит вне полосы точек.

Таким образом, обработку экспериментальных данных целесообразно проводить при делении избыточной энергии Гиббса на маскирующий множитель. Это дает возможность четче выявить систематические погрешности отдельных точек и более адекватно выбрать описывающую эксперимент теорию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 275.
2. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. 1988. **6**. С. 71.
3. Мелвин-Хьюз Э.А. // Физическая химия. Т. 2. 1962. С. 689.
4. Ламсден Дж. // Термодинамика сплавов. М., 1959. С. 348.
5. Wilson J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. **86**. P. 127.
6. Haira J.P. // Metal. Trans. 1980. **11B**. P. 215.
7. Ju I.K., Coull J. // Chem. Eng. Progr. Symposium. 1952. **48**. P. 38.
8. Margules M. // Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1895. **104**. P. 1243.
9. Schmidt G.C. // Z. Phys. Chem. 1926. **121**. P. 221.
10. Redlich O., Kister A.K. // Ind. Eng. Chem. 1948. **40**. P. 345.
11. Benedict M., Johnson C.A., Solomon E., Rubin C. // Trans. AIChE. 1945. **41**. P. 371.
12. Van Laar J.J. // Z. Phys. Chem. 1910. **72**. P. 723.
13. White R.R. // Trans. AIChE. 1945. **41**. P. 546.
14. Li I.M., Coull J. // Inst. Petrol. 1948. **34**. P. 692.
15. Whol K. // Trans. AIChE. 1946. **42**. P. 215.
16. Жаров В.Т., Морачевский А.Г. // ЖПХ. 1963. **36**. С. 2232, 2397.

Поступила в редакцию 15.05.01