

На правах рукописи

Хомченко Екатерина Олеговна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ
ПРЕДСТАВЛЕНИЙ**

05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор Хомченко

МОСКВА-2004

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте (государственном университете)

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Сергиевский В.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Аллахвердов Г.Р.

кандидат физико-математических наук,
Ежов А.А.

Ведущее предприятие: Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Защита диссертации состоится 19 апреля 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.130.09 в Московском инженерно-физическом институте (государственном университете) по адресу: 115409, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Автореферат разослан 16 апреля 2004 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

Леонов А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Растворы электролитов широко распространены в природе и используются при решении различных практических задач. Модели растворов необходимы для совершенствования и оптимизации многих химико-технологических процессов, которые, в частности, используются при переработке облученного ядерного горючего. Поэтому актуальным является обоснование кластерной модели реальных растворов, позволяющей проводить расчет ряда физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных растворов электролитов.

Известные модели растворов основаны на различных представлениях. Они содержат эмпирические (подгоночные) параметры, физический смысл которых часто выявлен в недостаточной мере, описывают экспериментальные данные не во всей области изменения концентрации компонентов. Проверку их математической адекватности экспериментальным данным, как правило, проводят при описании зависимостей среднеионных коэффициентов активности от моляльной концентрации электролита. Обычно в этих целях используют справочные данные, содержащиеся в работах Робинсона и Стокса.

На основе нестехиометрических представлений о составе образующихся нестойких частиц сотрудниками МИФИ предложена термодинамическая модель растворов неэлектролитов. В данной работе развивается методология распространения этой модели применительно к реальным растворам электролитов. Основное внимание уделяется анализу данных по активности растворителя, поскольку она непосредственно связана со значениями химических потенциалов компонентов и определяет равновесные свойства растворов.

Цель работы - разработка математической модели реальных растворов электролитов на основе кластерных представлений, учитывающей определяющие вклады сольватации и ассоциации, и расчет свойств многокомпонентных растворов по экспериментальным данным для бинарных подсистем.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- сопоставление различных методов оценки вклада гидратации и ассоциации в неидеальность растворов;
- обоснование кластерной модели реальных растворов ограничено растворимых электролитов;

- вывод формул для зависимостей термодинамических свойств бинарных растворов электролитов от концентрации компонентов;
- нахождение оценок параметров, а также сопоставление полученных результатов с данными независимых физико-химических исследований;
- проведение численного эксперимента для определения интервальных оценок параметров;
- модификация модели применительно к многокомпонентным системам.

Научная новизна работы обусловлена тем, что в ней:

- впервые обоснована кластерная модель реальных растворов ограниченно растворимых электролитов, уравнения которой содержат в качестве эмпирических параметров числа нестехиометрической сольватации и ассоциации растворенного вещества;
- с учетом специфики модели оценивание ее параметров рекомендовано проводить численными методами смешанной линейной - нелинейной задачи в рамках МНК;
- с использованием вычислительного эксперимента определены параметры модели и их интервальные оценки;
- проведено математическое моделирование данных по равновесиям жидкость-пар для водных и неводных растворов электролитов различного валентного типа от разбавленных до насыщенных растворов (свыше 200 систем);
- установлено, что закономерности изменения параметров модели согласуются с данными, полученными различными физико-химическими методами;
- показана возможность расчета активности растворителя в тройных растворах электролит - электролит (или неэлектролит) - вода с использованием значений параметров модели, определенных для соответствующих бинарных растворов.

Практическая ценность работы состоит в том, что разработанная специализированная предметно-ориентированная оболочка, включающая интерфейс пользователя и ядро в виде пакета Mathcad, позволяет рассчитывать активность растворителя в бинарных и многокомпонентных растворах электролитов различного валентного типа.

На защиту выносятся:

- обоснование кластерной модели реальных растворов ограниченно растворимых электролитов;

- методика определения параметров модели по экспериментальным данным;
- формулы связи ряда термодинамических свойств растворов с концентрацией компонентов;
- результаты исследования модели.

Апробация работы. Результаты работы представлены на Научных Сессиях МИФИ (2000-2004 г.г.), XII Российской конференции по экстракции (Москва, 2001 г.), симпозиуме "Ars Separatoria" по физико-химическим методам разделения веществ (Польша, 2002 г.), XIV международной конференции по химической термодинамике (Санкт-Петербург, 2002 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 189 наименований. Она изложена на 155 страницах машинописного текста, иллюстрирована 36 таблицами и 18 рисунками, содержит 4 приложения.

Основное содержание работы

Во введении обоснованы актуальность, цель и задачи диссертации, излагается новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведены положения термодинамики растворов, рассмотрены различные модели расчета зависимостей среднеионных коэффициентов активности электролитов (γ_{\pm}) от их моляльной концентрации (m). Эти модели отличаются принятыми допущениями о характере взаимодействий между компонентами, а также методами их учета и согласуются с экспериментальными данными не во всей области изменения концентрации компонентов. Высказано предположение, что представления о природе образующихся в растворах частиц, использованные при разработке этих моделей, не учитывают данные современных физико-химических исследований.

Используются следующие обозначения: В – растворенное вещество, С – растворитель, Т - температура, Р – давление, a_i и x_i - активность и мольная доля i -го компонента; G^E , H^E , V^E - избыточные функция Гиббса, энтальпия и объем системы, ρ - плотность, m_B - моляльность растворенного вещества, h_S - стехиометрическое число сольватации, n_C^0 - число моль в 1 кг растворителя.

Схематически решаемая задача представлена на рис 1.

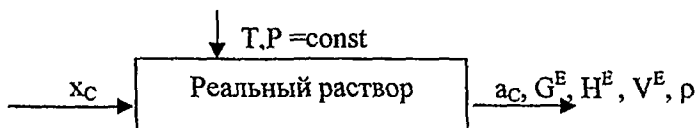


Рис. 1. Раствор как математический объект

Во второй главе проводилось обоснование модели, рассмотрена математическая постановка задачи, а также способы ее решения. Обоснование математической модели строится на результатах современных исследований, свидетельствующих о преимущественном образовании в растворах кластеров как стехиометрических соединений переменного состава. Кластеры образованы из заряженных или электрически нейтральных частиц, состав которых зависит как от концентрации компонентов, так и от температуры и давления. При этом схематически задача приобретает вид, представленный на рис. 2.

В этом случае решаемая задача сводится к учету изменения концентрации компонентов в результате образования кластеров за счет взаимодействия растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация) и за счет эффектов ионной и молекулярной ассоциации. Эти взаимодействия приводят к изменению равновесия жидкость-пар. При доминировании эффектов сольватации наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения, а при доминировании ассоциации - положительные отклонения.

Иными словами, модель предполагает нахождение стехиометрических коэффициентов компонентов в образующихся кластерах по давлению пара растворителя над раствором, и последующее обоснование уравнений связи свойств растворов с их составом.

Проанализированы методы учета вклада сольватации и ассоциации в неидеальность растворов. Наибольшее распространение при учете вклада в неидеальность сольватации получили стехиометрические представления, предполагающие независимость параметра h от состава раствора. Здесь основным является уравнение Дармуа:

$$a_C = \frac{n_C^0 - h_S m_B}{n_C^0 - h_S m_B + m_B} \quad (1)$$

Модель Робинсона-Стокса основана на (1) и описывает свойства растворов в ограниченном диапазоне концентраций.

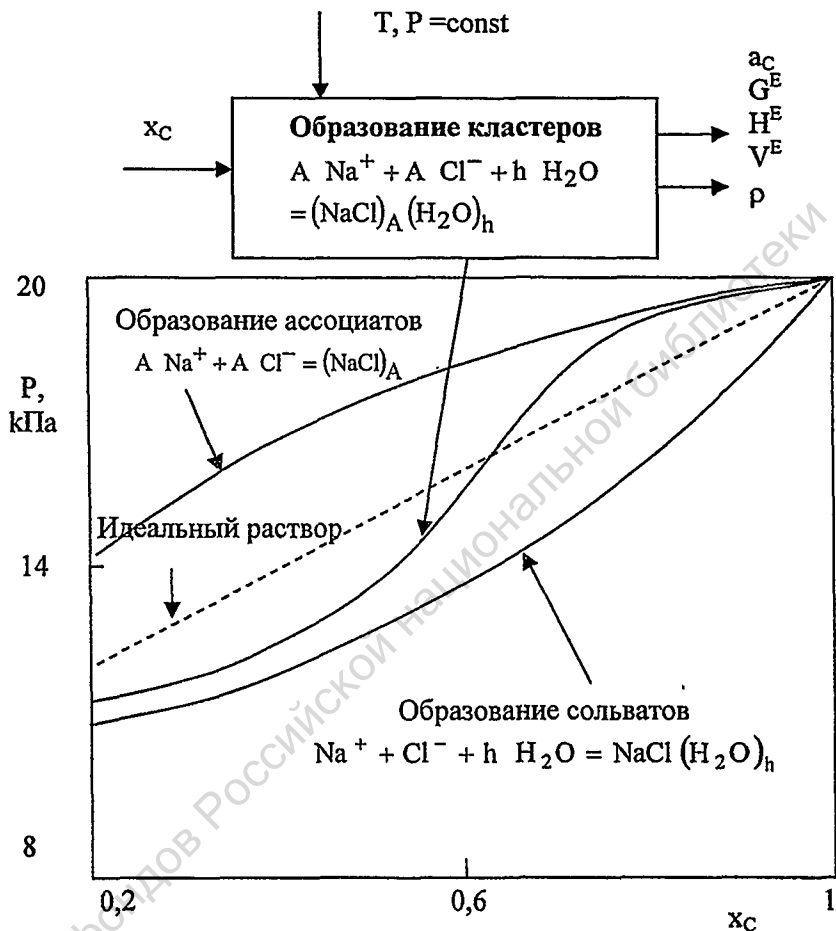


Рис.2. Вклад ассоциации и сольватации в неидеальность раствора

В модели нестехиометрической сольватации растворов неэлектролитов, среднее текущее число сольватации h введено уравнением:

$$h = \frac{\sum_i i n_{B,i}}{\sum_i n_{B,i}}, \quad (2)$$

где $n_{B,i}$ количество вещества сольватов с числом частиц i . Установлено, что

$$h = h_1 x_C, \quad (3)$$

где h_1 – число нестехиометрической сольватации растворенного вещества при $x_C = 1$. С учетом (3) получено аналитическое решение уравнения Гиббса-Дюгема, единственным параметром которого является h_1 – число сольватации в стандартном состоянии. Для рациональных коэффициентов активности растворенного неэлектролита и растворителя получено:

$$f_B = \exp(h_1 x_B) \quad f_C = x_C^{h_1} \exp(h_1 x_B) \quad (4)$$

При этом выражение для активности растворителя имеет вид:

$$a_C = x_C^{1+h_1} \exp(h_1 x_B). \quad (5)$$

Знание концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов позволило получить в аналитическом виде уравнения для избыточных функций:

$$\begin{aligned} H^E &= -\Delta H_{st,h}^0 h_1 F_1; \quad V^E = -\Delta V_{st,h}^0 h_1 F_1; \\ G^E &= h_1 RT(x_C \ln x_C + x_B), \end{aligned} \quad (6)$$

где $F_1 = (x_C \ln x_C + x_B)$; $\Delta H_{st,h}^0$ и $\Delta V_{st,h}^0$ – изменение энтальпии и объема в стандартном состоянии при присоединении молекулы растворителя к сольвату.

В работе установлено, что в отличие от (2), решения уравнения Гиббса-Дюгема для коэффициентов активности растворенного вещества на основе (1) слишком громоздки и сложны для математической и физической интерпретации. Сделан вывод, что для количественного учета вклада сольватации в неидеальность более предпочтительна модель нестехиометрической сольватации, основанная на кластерных представлениях.

Эффекты ассоциации проанализированы с использованием тех же допущений. Среднее текущее число нестехиометрической ассоциации A определено уравнением:

$$A = \frac{\sum_i (i-1)n_{B,i}}{\sum_i n_{B,i}} \quad (7)$$

где $n_{B,i}$ количество вещества ассоциатов с числом частиц i . Установлено, что: $A = A_1 x_B$, где A_1 - предельное значение числа нестехиометрической ассоциации при $x_B = 1$. Для рационального коэффициента активности растворенного вещества и для активности получено:

$$f_B = \frac{1}{1 + A_1 x_B}, \quad a_B = \frac{x_B}{1 + A_1 x_B} \quad (8)$$

Рациональный коэффициент активности и активность растворителя описывается следующими уравнениями:

$$f_C = (1 + A_1 x_B)^{\frac{-1}{1 + A_1}} (1 - x_B)^{\frac{-A_1}{1 + A_1}} \quad a_C = \left(\frac{1 - x_B}{1 + A_1 x_B} \right)^{\frac{1}{1 + A_1}} \quad (9)$$

Найдены следующие уравнения для избыточных функции:

$$G^E = RT \left[- \left(\frac{A_1 (1 - x_B)}{1 + A_1} \ln(1 - x_B) + \frac{1 + A_1 x_B}{1 + A_1} \ln(1 + A_1 x_B) \right) \right],$$

$$H^E = -\Delta H_{st,a}^0 A_1 F_2, \quad V^E = -\Delta V_{st,a}^0 A_1 F_2, \quad (10)$$

$$F_2 = \frac{(1 - x_B) \ln \left(\frac{1 + A_1 x_B}{1 - x_B} \right) - x_B (1 + A_1)}{(1 + A_1)^2},$$

где $\Delta V_{st,a}^0$ и $\Delta H_{st,a}^0$ - изменения объема и энтальпии при присоединении одной молекулы неэлектролита к ассоциату в стандартном состоянии.

При совместном рассмотрении эффектов сольватации и ассоциации в растворах электролитов использованы следующие основные допущения:

- неидеальность растворов обусловлена только нестехиометрическими ассоциацией и сольватацией;
- взаимодействия частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя происходят независимо друг от друга;
- раствор, образованный кластерами и мономерами компонентов раствора, является идеальным ассоциированным;
- стандартным состоянием для растворителя является чистая жидкость;
- при рассмотрении ассоциации в качестве стандартного состояния для растворенного вещества принят раствор ассоциатов рас-

творенного вещества с единичной концентрацией и свойствами идеального разбавленного раствора, а при рассмотрении сольватации - раствор сольватов растворенного вещества с единичной концентрацией и свойствами идеального разбавленного раствора.

Получены следующие уравнения для коэффициентов активности растворенного вещества и растворителя:

$$f_B = \exp(h_1 x_B)(1 + A_1 x_B)^{-1} \quad (11)$$

$$f_C = x_C^{h_1} \exp(h_1 x_B) \left(\frac{1 - x_B}{1 + A_1 x_B} \right)^{\frac{-A_1}{1 + A_1}} \quad (12)$$

для активности растворителя:

$$a_C = x_C^{h_1+1} \exp(h_1 x_B) \left(\frac{1 - x_B}{1 + A_1 x_B} \right)^{\frac{1}{1 + A_1}} \quad (13)$$

для избыточной мольной функции Гиббса и объема:

$$G^E = RT \left[h_1 (x_C \ln x_C + x_B) - \left(\frac{A_1(1 - x_B)}{1 + A_1} \ln(1 - x_B) + \frac{1 + A_1 x_B}{1 + A_1} \ln(1 + A_1 x_B) \right) \right] \\ V^E = -(\Delta V_{st,a}^0 A_1 F_2 + \Delta V_{st,h}^0 h_1 F_1). \quad (14)$$

При известном избыточном объеме, выражение для плотности имеет вид:

$$\rho = \frac{M_C n_C^0 + M_B m_B}{V^{id} - (n_C^0 + m_B)(\Delta V_{st,a}^0 A_1 F_2 + \Delta V_{st,h}^0 h_1 F_1)}, \quad (15)$$

где M_C , M_B – молярные массы воды и растворенного вещества, $V^{id} = n_C V_C^0 + m_B V_B^0$ – объем идеальной смеси, V_C^0 , V_B^0 – парциальные молярные объемы воды и растворенного вещества.

По выводу эти уравнения одинаково справедливы как для растворов неэлектролитов, так и электролитов. В последнем случае при расчете концентрации учитывается диссоциация электролитов на ν ионов.

Основным этапом моделирования является решение математической задачи, к которой приводит обоснованная модель. Постановка задачи математического моделирования сводится к тому, что функциональная зависимость $y=f(x)$ между факторами системы x и y неизвестна, а известны только значения функции в точках $x=x_i$, $i = 1 \dots N$.

Также в качестве приближения для функции $y=f(x)$ рассматривают функцию $y=f(x; \Theta)$, где Θ - вектор неизвестных параметров. По экспериментальным данным необходимо найти приближенные значения неизвестных параметров, а также оценить с теоретико-вероятностных позиций точность и достоверность обработки. Для нашей задачи известными являются экспериментальные данные по активности растворителя $a_{C,i}^{\text{exp}}$ и мольной доле растворителя $x_{C,i}$.

В отношении экспериментальных величин предположим, что все опыты были проведены независимо друг от друга; статистическая природа случайных ошибок оставалась неизменной.

Одним из наиболее общих методов оценивания параметров моделей (как линейных, так и нелинейных) является метод максимального правдоподобия (ММП). Упрощает моделирование сведение задач к смешанным линейно-нелинейным в рамках МНК. В данном случае функцию невязки можно преобразовать так, что она будет линейна по одной переменной (h_1). Поэтому задача заключается в минимизации функционала вида:

$$\sum_{i=1}^N \left(\ln \left(a_{C,i}^{\text{exp}} \right) - \ln \left(x_{C,i}^{h_1+1} \exp(h_1 x_{B,i}) (1 + A_1 x_{B,i})^{\frac{-1}{1+A_1}} (1 - x_{B,i})^{\frac{-A_1}{1+A_1}} \right) \right)^2 \quad (16)$$

Для нахождения оценок параметров кластерной модели была разработана программа, рассчитывающая активности растворителя и другие термодинамические свойства для бинарных растворов. Она реализована на базе специализированного пакета программ Mathcad и имеет следующие преимущества: специализированный интерфейс пользователя в виде системы ввода исходных данных, ориентированный на рассматриваемый класс задач; графическое представление введенных данных; автоматический контроль ошибок и возможность коррекции введенной информации; графическое представление результатов расчета; контроль стадий выполнения программы.

В этом случае пользователь получает возможность сосредоточиться на сущности самой задачи, а не способах ее программной реализации. Основное преимущество пакета Mathcad перед типичными языками программирования — естественный математический язык, на котором формулируется задача. Пакет включает: редактор математических формул, интерпретатор для вычислений, библиотеку матема-

тических функций, процессор символьных преобразований, текстовый редактор.

Среднеквадратичные ошибки S моделирования определялась из:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i^{\text{exp}} - Z_i^{\text{mod}}(\Theta))^2}{N - r - 1}}, \quad (17)$$

где Z_i^{exp} , $Z_i^{\text{mod}}(\Theta)$ – экспериментальные и расчетные значения моделируемой термодинамической функции при i -ой концентрации, r – количество параметров.

В третьей главе приведены результаты определения параметров модели по активности воды в бинарных растворах электролитов различного валентного типа (свыше 200 систем). Их оценки, соответствующие минимуму S расчета активности воды, предельные концентрации электролитов (m_{max}) для ряда систем приведены в табл. 1. Для большинства рассмотренных систем S составляет $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует об адекватном расчете активности воды в растворах электролитов различного валентного типа уравнением (13) во всем диапазоне изменения их концентрации.

Таблица 1

Расчет активности воды в растворах некоторых электролитов при 25°C

Вещество	m_{max}	h_1	A_1	$S \cdot 10^3$	A_{max}	k	S_k
NaCl	6,0	10,4	17,5	0,4	1,6	1,3	0,01
NaBr	4,0	12,0	18,2	0,4	1,2	1,3	0,01
KNO ₃	3,5	2,0	21,6	0,5	1,2	1,3	0,01
KCl	4,5	7,5	15,4	0,6	1,1	1,3	0,01
LiCl	6,0	17,4	25,2	0,6	2,2	1,2	0,01
RbCl	5,0	7,0	15,2	0,7	1,2	1,4	0,02
CsCl	6,0	6,4	15,9	0,9	1,4	1,4	0,02
NH ₄ Cl	6,0	5,8	10,8	1,0	1,0	1,4	0,02
NaNO ₃	6,0	3,9	12,4	0,8	1,1	1,4	0,02
CaCl ₂	6,0	24,7	90,0	3,0	11,0	1,3	0,05
MgCl ₂	5,0	30,0	118,0	5,0	12,6	1,1	0,06
(C ₄ H ₉) ₄ NCl	15,0	5,2	10,6	4,6	1,9	1,3	0,06
GuCl	12	2,7	14,3	1,0	2,2	-	-
GuNO ₃	1,4	4,7	30,2	0,1	0,7	-	-
GuClO ₄	2,8	2,6	22,7	0,3	1,0	-	-

Gu – ион гуанидиния

Высокие значения параметра A_1 объясняются спецификой выбранного стандартного состояния. Практический интерес представляет определение числа ассоциированных ионов, находящихся в кластере при предельной концентрации m_{\max} раствора. Очевидно, что $A_{\max} = 0,5A_1 x_{B,\max}$. Значения A_{\max} свидетельствуют о том, что для большинства электролитов характерна ионная ассоциация. Это соответствует современным представлениям о растворах электролитов.

При известных значениях параметров моляльные коэффициенты активности электролитов были рассчитаны по уравнению:

$$\gamma_{\pm} = x_C \frac{\exp(h_1 x_B)}{1 + A_1 x_B} \quad (18)$$

Установлено, что отношение рассчитанных γ_{\pm} к стандартным γ_{\pm}^{st}

$$k = \gamma_{\pm} / \gamma_{\pm}^{\text{st}} \quad (19)$$

для каждого раствора есть величина постоянная в пределах стандартного отклонения S_k . Анализ методологии расчета γ_{\pm} из данных потенциометрических измерений электродвижущей силы в системах без переноса вещества свидетельствует о том, что причиной этого расхождения является различие принятых стандартных состояний.

Электролиты с органическими катионами рассмотрены на примере солей гуанидина и четвертичных аммониевых оснований с различными анионами. При моделировании активности воды значения S близки к погрешности эксперимента. В работе также проведен расчет энтальпии разбавления и плотности растворов гидрохлорида гуанидина в интервале температур $10-40^{\circ}\text{C}$.

При расчете плотности по уравнению (15) необходимо знать парциальный молярный объем растворенного вещества V_B° . Обычно V_B° определяют по данным о плотности разбавленных растворов с использованием кажущихся молярных объемов, рассчитываемых по формуле

$$\phi_V = \frac{1000(\rho^0 - \rho)}{\rho^0 \rho m} + \frac{M}{\rho} \quad (20)$$

В предположении, что $\lim_{m \rightarrow 0} \phi_V = V_B^{\circ}$, экс-

траполяцией ϕ_V на $m = 0$ оценивают значения V_B° . Значения V_B° , определенные различными авторами, заметно различаются. Поэтому оценки V_B° в настоящей работе для всех исследуемых систем найдены в рамках развиваемой кластерной модели с использованием уравнения:

$$\phi_v = V_B^0 - \frac{(n_C + 2m_B)A_1F_2}{m_B} \Delta V_{st,a}^0 - \frac{(n_C + 2m_B)h_1F_1}{m_B} \Delta V_{st,h}^0, \quad (20)$$

которое линейно по параметрам V_B^0 , $\Delta V_{st,a}^0$ и $\Delta V_{st,h}^0$.

Результаты расчета плотности на примере водных растворов хлоридов щелочных металлов и галогенводородных кислот при 25°C приведены в табл. 2.

Для всех рассматриваемых солей вычисленные по уравнению (20) значения V_B^0 несколько выше литературных данных. Это совпадает с выводом о том, что принятые методы определения парциальных молярных объемов приводят к заниженным оценкам.

Таблица 2

Плотность водных растворов хлоридов щелочных металлов при 25°C

Вещество	V_B^0	$V_{st,a}^0$	$V_{st,h}^0$	$S \cdot 10^4$	$h_1 \cdot V_{st,h}^0$	Данные V_B^0 из литературных источников
LiCl	17,14	2,38	-0,03	6	-0,45	16,99
NaCl	17,37	1,93	-0,94	0,8	-9,87	16,61; 16,62; 16,63; 16,64; 16,65; 16,67
KCl	27,21	3,51	-0,50	0,2	-3,75	26,36; 26,50; 26,52; 26,81; 26,87; 26,89; 27,74
RbCl	32,55	3,07	-0,74	0,6	-5,15	31,94
CsCl	39,90	2,96	-0,65	2	-4,15	39,15

В четвертой главе получены интервальные оценки параметров, рассмотрены модификации модели, проведено сопоставление параметров с данными независимых физико-химических исследований. Интервальные оценки параметров модели оценивали с использованием численного эксперимента. На задаваемые значения активности растворителя генератором случайных величин накладывали искусственный шум. Использовали следующие значения уровня шума (σ): 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,5%, 1%.

При этом ошибка для активности в i -ой точке (∂y_i) записывается в виде: $\partial y_i = (0,5 - \text{rnd}(i)) \cdot \sigma \cdot a_{c,i}$. Численный эксперимент проведен для различных значений параметров A_1 и h_1 . Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что в диапазоне шума 0,05-0,1% ошибки восстановления параметров A_1 и h_1 не превышают 0,8% и 0,3% соответственно.

Относительные погрешности параметров, определены по соотношениям: $\frac{dA_1}{A_1} = \frac{A_1 - A_1'}{A_1}$, $\frac{dh_1}{h_1} = \frac{h_1 - h_1'}{h_1}$, где A_1' и h_1' – значения вычисленные при минимизации функции:

$$\Phi(A_1', h_1') = \sum_{i=1}^N (a_{c,i} + \partial y_i - \phi(x_i, A_1', h_1'))^2. \quad (21)$$

Отметим, что шум величиной 0,1% от расчетной величины отвечает погрешности эксперимента. Также видно, что параметр A_1 более чувствителен чем h_1 , поскольку он определяется экстраполяцией к $x_B = 1$, тогда как в работе рассматриваются системы с ограниченной растворимостью.

Таблица 3
Интервальные оценки параметров модели

Уровень шума	Оценки параметров: $A_1=17,5$ $h_1=10,5$ $S=3,7*10^{-4}$ $N=24$					
	0,01%	0,05%	0,1%	0,3%	0,5%	1%
A_1	17,47	17,52	17,51	17,98	17,08	21,05
h_1	10,44	10,45	10,45	10,48	10,40	11,09
$d A_1 / A_1$	0,03	0,3	0,3	2,9	2,2	17
$d h_1 / h_1$	0,01	0,08	0,1	0,4	0,5	0,6
S	$3,0*10^{-3}$	$1,4*10^{-4}$	$3,4*10^{-4}$	$8,4*10^{-4}$	$1,4*10^{-3}$	$2,5*10^{-3}$
Уровень шума	Оценки параметров: $A_1=37,2$ $h_1=15,3$ $S=6,7*10^{-4}$ $N=14$					
	0,01%	0,05%	0,1%	0,3%	0,5%	1%
A_1	37,07	37,19	37,58	37,61	37,59	32,62
h_1	15,28	15,28	15,35	15,48	15,40	13,54
$d A_1 / A_1$	0,45	0,15	0,8	0,95	0,9	14
$d h_1 / h_1$	0,12	0,1	0,3	1,2	0,7	1,3
S	$3,0*10^{-3}$	$1,5*10^{-4}$	$3,0*10^{-4}$	$9,0*10^{-4}$	$1,5*10^{-3}$	$2*10^{-3}$
Уровень шума	Оценки параметров: $A_1=90$ $h_1=26,2$ $S=6,7*10^{-4}$ $N=16$					
	0,01%	0,05%	0,1%	0,3%	0,5%	1%
A_1	89,99	90,15	89,34	94,14	102,20	104,30
h_1	26,18	26,21	26,20	26,23	26,59	26,50
$d A_1 / A_1$	0,01	0,2	0,7	4,4	11,9	13,7
$d h_1 / h_1$	0,01	0,09	0,07	0,2	1,5	1,3
S	$3,0*10^{-3}$	$1,0*10^{-4}$	$3,2*10^{-4}$	$8,5*10^{-4}$	$1,4*10^{-3}$	$4,8*10^{-3}$

Помимо точечной оценки искомых параметров проводилась оценка их доверительных интервалов. Известно, что оценка по Стью-

денту учитывает неполноту статистической выборки. Диагональные элементы матрицы ковариаций представляют собой дисперсии ошибок оценивания параметров. Доверительные интервалы, представленные в табл. 4, сопоставимы с результатами численного эксперимента при внесении ошибки 0,1% в экспериментальные значения активности растворителя (табл. 3).

Таблица 4

Доверительные интервалы параметров модели для некоторых растворов

Вещество	Доверительный интервал	Коэффициенты Стьюдента
NaCl	$17,40 \leq A_1 \leq 17,53$ $10,43 \leq h_1 \leq 10,45$	N=24 $t_{21, 0.05} = 1,721$
KCl	$15,24 \leq A_1 \leq 15,58$ $7,47 \leq h_1 \leq 7,57$	N=21 $T_{18, 0.05} = 1,734$
MgClO ₄	$112,29 \leq A_1 \leq 123,71$ $38,30 \leq h_1 \leq 38,46$	N=20 $T_{17, 0.05} = 1,740$
NdCl ₃	$88,97 \leq A_1 \leq 91,03$ $26,15 \leq h_1 \leq 26,22$	N=16 $T_{13, 0.05} = 1,771$

При проведении численного эксперимента получено, что для числа экспериментальных точек, превышающих N, наблюдаются постоянные оценки параметров модели. В пользу несмещенности оценок параметров, как будет показано ниже, также свидетельствует описание активности воды в многокомпонентных системах по значениям параметров, определенных для бинарных растворов.

Решение задачи расчета активности растворителя в многокомпонентных водных растворах рассмотрено на примере тройных растворов. Исходным для анализа концентрационных зависимостей активности растворителя в многокомпонентных системах является допущение о независимости вкладов ассоциации (ионной или молекулярной) и гидратации каждого из растворенных веществ.

С использованием параметров уравнений модели, полученных ранее для бинарных подсистем (табл. 1), рассчитаны активности воды в различных многокомпонентных системах, содержащих электролиты. Результаты сопоставлены с экспериментальными данными (табл. 5).

Таблица 5

Расчет данных по активности воды в многокомпонентных растворах, содержащих электролиты, при 25 °С

Система	m_{\max}	Число точек	Δ , %
NaCl – KCl	$m_1=5,6$ $m_2=4,0$	47	1,2
NaCl – KCl	$m_1=1,6$ $m_2=3,5$	8	1,5
NaCl – GuCl	$m_1=4,0$ $m_2=4,0$	28	0,1
KNO ₃ – NaNO ₃	$m_1=4,4$ $m_2=11,0$	33	3,5
NaCl – ксилоза	$m_1=3,2$ $m_2=3,6$	20	1,1
NaCl – глюкоза	$m_1=3,6$ $m_2=4,1$	24	0,7
NaCl – маннит	$m_1=5,9$ $m_2=1,1$	37	1,4
NaCl – NH ₄ Cl – маннит	$m_1=2,2$ $m_2=2,3$ $m_3=3,0$	18	0,4
NaCl – NaBr – маннит	$m_1=2,1$ $m_2=2,0$ $m_3=1,2$	6	0,6
NaCl – NaBr – NH ₄ Cl – маннит	$m_1=2,3$ $m_2=3,0$ $m_3=4,0$ $m_4=1,3$	18	2,1
KCl – GuCl	$m_1=2,0$ $m_2=2,0$	24	0,1
MgCl ₂ – GuCl	$m_1=0,8$ $m_2=2,0$	24	0,1
CaCl ₂ – GuCl	$m_1=0,8$ $m_2=2,0$	24	0,2
(C ₄ H ₉) ₄ NCl – GuCl	$m_1=2,0$ $m_2=2,0$	24	1,1
GuNO ₃ – NaCl	$m_1=1,4$ $m_2=1,4$	24	0,2
GuClO ₄ – NaCl	$m_1=2,6$ $m_2=2,6$	24	0,4
K ₂ SO ₄ – MgSO ₄	$m_1=0,5$ $m_2=1,1$	10	0,1

Разработана программа автоматизированного расчета активности растворителя в многокомпонентных растворах. Блок-схема расчета активности растворителя в многокомпонентных растворах имеет вид, представленный на рис. 3.

Полученные уравнения использовались для расчета активности других растворителей в неводных растворах солей. Установлено, что величина стандартного отклонения, для большинства систем меньше, чем получаемые при использовании многопараметрического уравнения Питцера. На примере растворов LiBr показано, что для ряда растворителей (метанол, этанол, ацетон, 2-пропанол, вода) значения h_1 линейно коррелируют со значениями обобщенного эмпирического параметра растворителей E_T . Как и следует ожидать, числа сольватации закономерно возрастают с ростом полярности растворителей. Эта

же тенденция наблюдается и для других исследованных солей. Значения A_{\max} для солей различной природы столь же закономерно уменьшаются с ростом диэлектрической проницаемости растворителей.



Рис. 3. Расчет активности растворителя в многокомпонентных растворах

Найденные оценки параметров сравнивались с приведенными в литературе. При сопоставлении значений h_1 с числами гидратации, следует опираться на значение $0,5h_1$, поскольку в использованном при выводе уравнений модели стандартном состоянии предполагается, что ионы гидратированы. Значения $0,5h_1$ в большинстве случаев выше, чем числа координационной гидратации, определенные методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР. Гидратация солей с одинаковыми катионами сильно зависит от природы аниона. Эти закономерности связаны с заметной ионной ассоциацией. Результаты рис. 4 показывают, что значения $0,5h_1$ близки к значениям числа стехиометрической гидратации h_s Робинсона и Стокса.

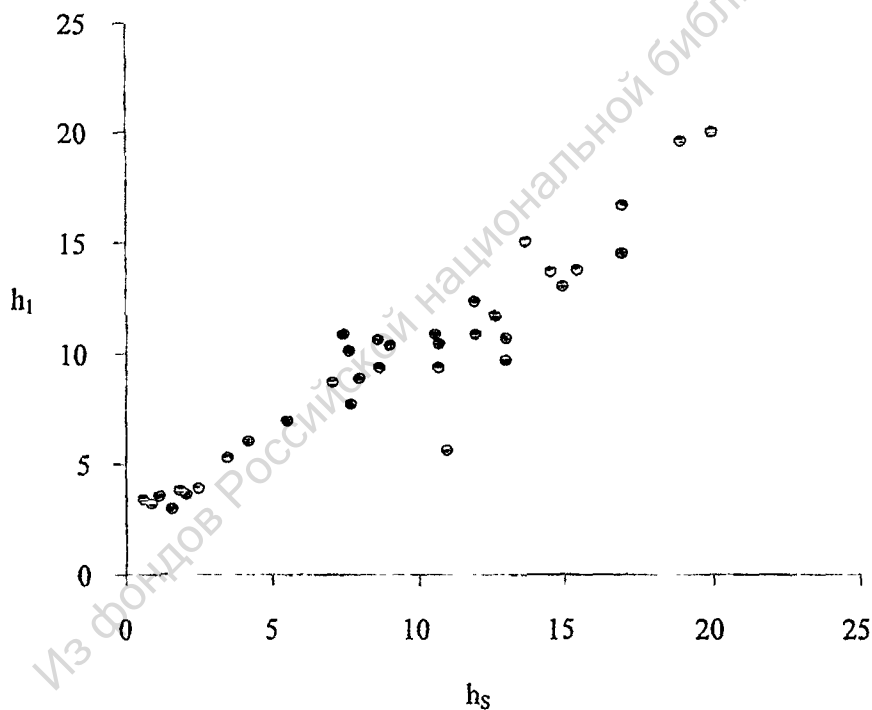


Рис. 4. Корреляция чисел нестехиометрической гидратации с числами стехиометрической гидратации по Робинсону и Стоксу для растворов различных солей (коэффициент корреляции 0,95)

Параметры кластерной модели сопоставлены с полученными при использовании различных методов учета процессов ассоциации электролитов в растворах. Для электролитов 1-1 в работе широко ис-

пользована модель, учитывающая ионную ассоциацию солей в приближении закона разбавления Оствальда. Установлено, что эти методы учета вклада в неидеальность процессов ассоциации для ряда солей (например, нитраты) приводят к отрицательным значениям чисел гидратации. Анализ предельных случаев и соотношений A_1 и h_1 показал, что наряду с образованием димеров необходимо учитывать образование более крупных кластеров.

С помощью найденных оценок параметров получен адекватный расчет таких термодинамических величин как функция Гиббса, плотность, осмотический коэффициент, коэффициент активности электролита, избыточный объем раствора.

Также в работе показано, что зависимости для полной функции Гиббса, полученные в рамках кластерных представлений, являются частным решением уравнения Гиббса-Дюгема, описывающего термодинамическое равновесие.

Сделан вывод, что проведенное в работе рассмотрение реальных растворов приводит к результатам, которые согласуются с современными представлениями теории растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые предложена кластерная модель реальных растворов электролитов, учитывающая вклад в неидеальность эффектов сольватации и ассоциации. Разработаны методика оценки ее параметров по экспериментальным данным о давлении пара растворителя над раствором, и уравнения для прогнозирования ряда физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных растворов.

1. Проведенный анализ данных свидетельствует о том, что уравнения большинства моделей растворов либо согласуются с экспериментальными данными не во всей области изменения концентрации компонентов, либо содержат большое число эмпирических параметров. Ограниченная применимость известных моделей связана с тем, что при их разработке используются представления о природе частиц, образующихся в растворах, которые неадекватны данным современных физико-химических исследований.

2. Исследования свойств жидких растворов, выполненные различными методами, свидетельствуют об образовании в них кластеров как стехиометрических соединений переменного состава. Обоснована кластерная модель реальных растворов, согласно которой кластеры

находятся в равновесии с мономерами компонентов, а образующиеся растворы целесообразно рассматривать как идеально ассоциированные по Пригожину. В этом случае основной задачей математического расчета свойств растворов при различных концентрациях является обоснование зависимостей стехиометрических коэффициентов кластеров от состава раствора и последующее решение дифференциальных уравнений термодинамики растворов.

3. Проанализированы различные варианты определения чисел сольватации по концентрационным зависимостям активности растворителя. Предпочтение отдано нестехиометрическим представлениям, в основе которых лежит предположение об образовании в растворах спектра частиц с различной стехиометрией, подобного распределению Пуассона. Характеристиками распределения являются средние числа сольватации и ассоциации. Показаны преимущества нестехиометрических представлений, связанные с возможностью аналитического решения дифференциального уравнения Гиббса-Дюгема.

4. Выведены формулы для расчета концентрационных зависимостей активности компонентов бинарных растворов электролитов, учитывающие вклад в неидеальность эффектов сольватации и ассоциации, содержащие два эмпирических параметра: числа нестехиометрической сольватации и ассоциации растворенного вещества в стандартном состоянии.

5. Установлено, что уравнения удовлетворительно моделируют данные для электролитов различного валентного типа. Вычислены и табулированы числа нестехиометрической сольватации и ассоциации. На примере хлоридов щелочных металлов, галогенводородных кислот и солей гуанидина получено описание данных по плотности растворов электролитов в широком диапазоне изменения концентрации и температуры.

6. Исследовано влияния ошибок измерения экспериментального значения активности растворителя на точность восстановления параметров в широких диапазонах изменения их оценок. Численный эксперимент выполнен для различных значений параметров модели. Показано, что в диапазоне шума 0,05-0,1% ошибки восстановления числа нестехиометрической сольватации и ассоциации растворенного вещества не превышают 0,3% и 0,8% соответственно. Шум величиной 0,1% от расчетной величины отвечает погрешности эксперимента.

7. Рассмотрены различные варианты учета вклада в неидеальность взаимодействий между ионами при учете вклада гидратации

уравнением нестехиометрической модели. Между оценками параметров гидратации, полученными по различным уравнениям наблюдается соответствие.

8. Проведена модификация модели. Для многокомпонентных систем в приближении об отсутствии взаимодействий между частицами различных растворенных веществ получена формула, позволяющая прогнозировать зависимость активности растворителя от состава раствора. На примере многокомпонентных водных растворов различного типа (неэлектролит - неэлектролит, неэлектролит- электролит и электролит - электролит) проведен расчет активности воды с использованием параметров модели, установленных по свойствам соответствующих бинарных подсистем.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Рудаков А.М., Сергиевский В.В., Хомченко Е.О. Описание концентрационных зависимостей термодинамических свойств водных растворов солей гуанидиния // ЖФХ, 2003, Т. 77, № 2, с. 285-289.
2. Рудаков А.М., Хомченко Е.О., Сергиевский В.В. Моделирование термодинамической активности бинарных растворов электролитов // Инженерная физика. 2003. № 3, С. 9-13.
3. Рудаков А.М., Хомченко Е.О. Оценка значений параметров термодинамической модели растворов методами нелинейного программирования // Сб. Научных трудов МИФИ -2000. М.: МИФИ Т.9. С.138-139.
4. Хомченко Е.О., Рудаков А.М., Сергиевский В.В. Гидратация в водных растворах солей замещенных органических оснований // Сб. Научных трудов МИФИ-2001. М.: МИФИ, Т. 9. С.125-126.
5. Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Хомченко Е.О. Расчет активности воды в многокомпонентных системах // В кн.: Тез. докладов XII Российской конференции по экстракции, М.: ИОНХ РАН, 2001. С.63.
6. Хомченко Е.О., Рудаков А.М., Сергиевский В.В. Гидратация глицина в водных растворах // Сб. Научных трудов МИФИ-2002. М.: МИФИ, Т. 9. С.161-162.
7. Хомченко Е.О., Рудаков А.М. Описание плотности водных растворов гидрохлорида гуанидина при разных температурах // Сб. Научных трудов МИФИ-2002. М.: МИФИ, Т. 9. С.163-164.
8. Рудаков А.М., Хомченко Е.О., Сергиевский В.В. Активность воды в многокомпонентных растворах биологически активных веществ //

Тезисы докладов XIV международной конференции по химической термодинамике. Санкт-Петербург, 2002. С.233-234.

9. Хомченко Е.О., Рудаков А.М. Сопоставление стехиометрических и нестехиометрических представлений при моделировании свойств растворов // Сб. Научных трудов научная сессия МИФИ-2003. М.: МИФИ, Т. 8. С.245-246.

10. Хомченко Е.О., Рудаков А.М. Моделирование плотности водных растворов хлорида натрия при различных температурах // Сб. Научных трудов научная сессия МИФИ-2003. М.: МИФИ, Т. 8. С.247-248.

11. Хомченко Е.О., Рудаков А.М. Моделирование свойств растворов электролитов в полярных растворителях // Сб. Научных трудов МИФИ –2004, Т. 9. С.175-176.

12. Хомченко Е.О., Рудаков А.М., Сергиевский В.В., Моделирование многокомпонентных растворов, содержащих соли гуанидина // Сб. Научных трудов МИФИ –2004, Т. 9. С.177-178.

Из фондов Российской национальной библиотеки

РНБ Русский фонд

2007-4

17067

Из фондов Российской национальной библиотеки

Подписано в печать 14.04.2004 г.
Формат 60 x 90/16. Объем 1.0 п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 14041

Оттравлено в ООО «САТУРН мтк»
111020, Москва, Авиамоторная ул., 11

13 МАЙ 2004