

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.01

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар в квазипростых многокомпонентных системах

Н. А. Чарыков^{1,2,3}, А. В. Румянцев¹, В. А. Кескинов²✉, К. Н. Семенов^{1,4,5}, В. П. Герман¹,
Н. А. Кулунова², М. В. Чарыкова⁴, М. В. Кескинова¹, М. Ю. Аршинов¹

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,
Московский пр., 26, Санкт-Петербург 190013, Российская Федерация

²НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева», Центр “Веритас”,
ул. А. К. Протозанова, 69, Усть-Каменогорск 070004, Республика Казахстан

³ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина),
ул. профессора Попова, 5, Санкт-Петербург 197022, Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

⁵ФГБОУ ВО «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
имени академика И. П. Павлова»
ул. Льва Толстого, 6-8, Санкт-Петербург 197022, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы является рассмотрение изотермических диаграмм пар-жидкость квазипростых систем и разработка универсального алгоритма расчета изотермических диаграмм пар-жидкость этих систем, не зависящий от типа валентности электролита, количества компонентов системы и типов твердых фаз. Установленные в работе аналогии трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома задаются при движении по линиям моновариантных равновесий на диаграммах растворимости систем с произвольным числом компонентов.

Собственные экспериментальные исследования в настоящей работе не проводились. Разработанный алгоритм применен к описанию диаграмм растворимости (твердое–жидкость) и диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар в трех и четырехкомпонентных системах с числом летучих компонентов от одного до трех. Во всех случаях наблюдается убедительное согласие результатов термодинамического неэмпирического расчета с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Продемонстрировано убедительное согласие как экспериментальных литературных данных, так и данных термодинамического расчета авторов с установленными аналогами трех законов Гиббса–Коновалова и трех правил Гиббса–Розебома.

Ключевые слова: правило Здановского, квазипростые системы, диаграммы фазовых равновесий жидкость–пар, неполные потенциалы Гиббса, аналоги, законы Гиббса–Коновалова, правила Гиббса–Розебома

Источник финансирования: Исследования поддержаны Российской Научным Фондом (РНФ), Проект № 23-23-00064 (<https://rscf.ru/project/23-23-00064>).

Для цитирования: Чарыков Н. А., Румянцев А. В., Кескинов В. А., Семенов К. Н., Герман В. П., Кулунова Н. А., Чарыкова М. В., Кескинова М. В., Аршинов М. Ю. Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар в квазипростых многокомпонентных системах. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(1): 67–85. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

✉ Кескинов Виктор Анатольевич, e-mail: keskinov@mail.ru

© Чарыков Н. А., Румянцев А. В., Кескинов В. А., Семенов К. Н., Герман В. П., Кулунова Н. А., Чарыкова М. В., Кескинова М. В., Аршинов М. Ю., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Charykov N.A., Rumyantsev A.V., Keskinov V.A., Semenov K.N., German V.P., Kulenova N.A., Charykova M.V., Keskinova M.V., Arshinov M.Yu. A universal algorithm for the calculation of vapor-liquid equilibrium diagrams in quasi-simple multicomponent systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 67–85. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12491>

1. Введение

1.1. Основные термодинамические свойства квазипростых систем

Введем основные определения. Трех- и более компонентная водно-солевая система (или, в самом общем случае, система растворитель-растворенные вещества) подчиняется так называемому правилу Здановского, если изоактивы растворителя (в дальнейшем, для определенности воды – W) представляют собой отрезки прямых ($n = 3$), сектора плоскостей ($n = 4$) или гиперплоскостей ($n \geq 5$) [1–6]. Здесь и далее по тексту в разделе 1.1 мы будем широко пользоваться терминологией основополагающей работы [6]. При этом рассмотрение ведется в изотермо-изобарических условиях ($T, P = \text{const}$); а изоактивы воды ($a_w = \text{const}$) одновременно являются изопотенциалами воды ($\mu_w = \text{const}$; μ_w – химический потенциал), изобарами парциальных давлений воды ($P_w = \text{const}$) и изотермами – изобарами двухфазного равновесия жидкость – пар ($l-v$) в области гомогенных жидких растворов [1–6]. Математически уравнение изоактивной прямой в отрезках для тройной системы, подчиняющейся правилу Здановского, естественно выражается соотношением [1, 3, 4, 6]:

$$m_1 / m_1^0 + m_2 / m_2^0 = 1, \quad (1)$$

где: m_i и m_i^0 – моляльности i -го компонента в тройной и бинарной системе с тем же значением μ_w , соответственно. В случае произвольной n -компонентной системы уравнение изоактивной гиперплоскости имеет вид:

$$\sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} m_i / m_i^0 = 1; \quad (2)$$

или:

$$\sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} Y_i = 1; \quad Y_i = m_i / m_i^0. \quad (3)$$

Достаточно важно, что изопотенциалы других – солевых компонентов отнюдь не представляют собой отрезки прямых или сектора гиперплоскостей. Они, в частности, представляют собой ветви кристаллизации этих безводных компонентов на диаграммах растворимости тройных систем и прямолинейными не могут быть в принципе.

В дальнейшем, во избежание непонимания мы предлагаем называть системы **квазипростыми**, если в них **изоактивы** хотя бы одного **компонента прямолинейны**. В этом случае свойства тройных или более компонентных систем неминуемо должны полностью определяться свойствами бинарных подсистем, их составляющих. Этот факт следует непосредственно из необходимости выполнения фундаментального уравнения Гиббса – Дюгема и условий перекрестного дифференцирования для жидкой фазы в изотермо-изобарических условиях [4, 7–9]:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0 \quad (4)$$

или при $T, P = \text{const}$:

$$\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_i} \quad (6)$$

или при $T, P = \text{const}$:

$$\partial \mu_i / \partial n_j = \partial \mu_j / \partial n_i. \quad (7)$$

Таким образом, в частности, избыточные термодинамические функции в многокомпонентных жидких фазах (активности компонентов – a_i , коэффициенты активности – γ_i , осмотические коэффициенты воды – ϕ), а также диаграммы фазовых равновесий ($l-v$) и ($s-l$) многокомпонентных систем должны рассчитываться непосредственно из данных по термодинамических функций бинарных подсистем. В частности, основной вопрос можно сформулировать следующим образом: «Какими особыми свойствами должны обладать термодинамические потенциалы фазы переменного состава – жидкости (в нашем случае, это потенциал Гиббса – G или неполные потенциалы – потенциалы Коржинского [4, 10] – $G^{[W]}$), чтобы система была квазипростой?» Естественно, ответ на этот вопрос возможно заменить на определение вида функциональной зависимости избыточных термодинамических функций от состава многокомпонентных систем.

Кратко повторим рассуждения из основополагающей работы [6]. Рассмотрим n -компонентную систему: $1-2-3\dots n-1-W$

Н.А. Чарыков и др.

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар...

(W – растворитель (вода), компоненты 1, 2, 3... $n-1$ – растворенные электролиты (соли)) при $T, P = \text{const}$. Введем неполный потенциал Гиббса [4, 10 - 12]:

$$G^{[W]} = G - n_W \mu_W = \sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} n_i \mu_i, \quad (8)$$

где $G^{[W]}$ – неполный потенциал Гиббса, μ_i – химический потенциал i -го растворенного компонента; μ_W – химический потенциал воды. Потенциал $G^{[W]}$ естественно характеристичен в наборе переменных (T, P, n_i ($i \leq n-1$), μ_W). Перейдем к условному среднему молярному неполному потенциальному Гиббса, рассчитанному на 1 моль растворенных компонентов – $G^{(W)}$:

$$G^{(W)} = \sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} Z_i \mu_i, \quad (9)$$

где: Z_i – мольная доля i -го растворенного компонента в бессольватном концентрационном пространстве:

$$Z_j = \frac{n_j}{\sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} n_i}; \quad \sum_{i=1, i \neq W}^{n-1} Z_i = 1. \quad (10)$$

При $T, P = \text{const}$ потенциал $G^{(W)}$ характеристичен в наборе переменных ($Z_1, Z_2, \dots, Z_{n-2}, \mu_W$).

Введем функцию $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}$, изменение среднего молярного неполного потенциала Гиббса при смешении ($n-1$) бинарных растворов ($i-W$), каждый из которых содержит Z_i молей i -го компонента [6]. Пусть все бинарные смешиваемые растворы имели одинаковый химический потенциал растворителя (были изопиестики), $\mu_W^{(1-W)} = \mu_W^{(2-W)} = \dots = \mu_W^{(n-1-W)} = \text{const}$. Пусть после смешения в многокомпонентной системе химический потенциал растворителя не изменился: $\mu_W^{(\text{mult})} = \text{const}$, т. е. система подчиняется правилу Здановского. Тогда, функция $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}$ перестает зависеть от μ_W и зависит только от переменных состава – Z_i : $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}(Z_1, Z_2, \dots, Z_{n-2})$ [6]. Вполне понятно, что в общем случае:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}}{RT} = \sum_{i=1}^{n-1} Z_i \left(\ln a_i^{(\text{mult})} - \ln a_i^0 \right), \quad (11)$$

где: $a_i^{(\text{mult})}$ – активность i -го растворенного компонента после смешения; a_i^0 – активность i -го растворенного компонента в бинарной системе ($i-W$) с тем же значением μ_W до смешения [6].

Предположим, что: в квазипростых системах функция $\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}$, отвечающая смешению бинарных растворов ($i-W$) с одинаковым

значением μ_W , при сохранении μ_W при смещении, определяется только энтропией идеального смешения смешиваемых бинарных растворов или [6]:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{(W)}}{RT} = \sum_{i=1}^{n-1} Z_i \ln Z_i. \quad (12.1)$$

Другими словами, избыточная неполная свободная энергия Гиббса смешения изопиестических бинарных растворов ($\Delta G_{\text{mix}}^{(W)-\text{ex}}$) должна быть нулевой:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{(W)-\text{ex}}}{RT} = 0. \quad (12.2)$$

Сравнивая уравнения (11) и (12.1), сразу получаем:

$$\ln a_i^0 + \ln Z_i = \ln a_i^{(\text{mult})} \quad (\text{при } \mu_W = \text{const}), \quad (12.3)$$

$$\ln m_i = \ln Z_i + \ln m_i^0, \quad (13)$$

где: m_i^0 – моляльность i -го компонента в бинарном растворе (до смешения) с закрепленным значением μ_W ; m_i – моляльность i -го компонента в многокомпонентном растворе (после смешения) с тем же значением μ_W .

В работе [6] проведено обоснование основных уравнений (12.1)–(12.3) несколько по-другому. Примем классическое определение числа компонентов в системе (n), как числа ионно-молекулярных форм в системе, массы которых могут изменяться независимо [4, 6, 9]. Примем теперь, что рассматриваемая система квазипростая. Закрепим химический потенциал растворителя $\mu_W = \text{const}$. Тогда бинарные растворы ($i-W$) с одинаковым значением μ_W правомочно считать **новыми индивидуальными компонентами**. И если такие компоненты при сохранении μ_W смешиваются как компоненты идеального раствора, то, на наш взгляд, справедливость уравнений (12.1)–(12.3) вполне обоснована.

В работе [6] представлен неэмпирический расчет на основе уравнений (12, 13) из данных по бинарным подсистемам диаграмм растворимости трех- и четырехкомпонентных систем с кристаллизацией: безводных солевых компонентов, их кристаллогидратов, тройных соединений постоянного состава, твердых растворов изовалентного замещения. Во всех случаях наблюдалось убедительное согласие расчета с имеющимися литературными экспериментальными данными.

1.2. Расчет фазовых равновесий жидкость–пар квазипростых систем

Настоящая статья посвящена неэмпирическому расчету на основе уравнений (12, 13) из данных по бинарным подсистемам диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар трех- и более компонентных систем с участием летучих компонентов.

Примем, что нами закреплен химический потенциал или активность воды ($\mu_w = const$; $\ln a_w = const$).

Согласно известному закону Генри для парциального давления пара летучего компонента в многокомпонентной системе (здесь и везде далее, в предположении идеальности паровой фазы), справедливо [7, 9, 13]:

$$\ln P_i = \ln a_i^{(mult)} + \ln K_{H,i}^m, \quad (14.1)$$

где: P_i – парциальное давление i -го летучего компонента (здесь и везде далее в мм.рт.ст.), $a_i^{(mult)}$ – активность i -го компонента в шкале моляльности, $K_{H,i}^m$ – константа Генри i -го компонента также в шкале моляльности. Или, с учетом уравнения (12.3):

$$\ln P_i = \ln a_i^0 + \ln Z_i + \ln K_{H,i}^m \text{ (при } \mu_w = const\text{)}, \quad (14.2)$$

где: a_i^0 – активность i -го растворенного компонента в бинарной системе ($i-W$) с тем же значением μ_w до смешения [6].

При этом парциальное давление растворителя – P_w определяется по закону Рауля [7, 9, 13]:

$$\ln P_w = \ln a_w + \ln P_w^{(0)}, \quad (14.3)$$

где $P_w^{(0)}$ – давление пара над чистым растворителем в рассматриваемых условиях (также в нашем случае в мм.рт.ст.), например, для воды в качестве растворителя при 25 °C: $P_w^{(0)} = 23.76$ мм.рт.ст.

Таким образом, суммарное давление пара над раствором согласно закону Дальтона для идеальных газов, P_{sum} , [7, 9, 13]:

$$P_{sum} = \sum_{i=vc} a_i^0 Z_i K_{H,i}^m + a_w P_w^{(0)}, \quad (14.4)$$

где суммирование ведется по всем летучим компонентам, кроме растворителя. Состав раствора (m_i) при этом задается уравнениями (13) из данных по бинарным изопиesticеским концентрациям (m_i^0).

2. Бинарные подсистемы HCl – H₂O, HBr – H₂O при 25 °C

Этот раздел прямо не связан с тематикой статьи, но должен быть рассмотрен для того, чтобы определить с какой точностью рассчитываются парциальные давления компонентов с использованием классической модели растворов электролитов, используемой нами для описания бинарных систем, а именно модели К. Питцера [14, 15] в трех- и четырехпараметрическом варианте. В результате нами были выбраны две бинарные системы с двумя летучими компонентами – растворителем ($W=H_2O$) и летучей кислотой: HCl – H₂O, HBr – H₂O при 25 °C. Данные по бинарным параметрам Питцера, здесь и далее, представлены в табл. 1. Следует отметить, что указанные параметры весьма точно описывают концентрационную зависимость осмотических коэффициентов воды от моляльности бинарных растворов $\phi(m)$ практически во всей области концентраций $m = 0 \div 16$ моль/кг H₂O, включая области низких по давлению пара азеотропов (Az) ($P_T^{Az} = \min$). Соответствующие константы Генри ($K_{H,HCl}^m; K_{H,HBr}^m$) представлены в табл. 2. На рис. 1, 2 представлен расчет и прямые экспериментальные данные по парциальным давлениям галогенводородных кислот и воды и общему давлению пара над растворами из работ [16, 17]. Как видно из этих рисунков, экспериментальные и расчетные данные вполне убедительно согласуются друг с другом, в том числе и в области бинарных азеотропов – Az_i .

Таблица 1. Бинарные параметры Питцера при 25 °C

Система	Бинарные параметры (отн. ед.)					
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^φ	α_1	α_2
NaCl–H ₂ O	0.0765	0.2664	0	0.00124	2.0	–
KCl–H ₂ O	0.0484	0.2122	0	-0.00084	2.0	–
LiCl–H ₂ O	0.27909	1.5093	-0.78110	-0.00765	2.0	1.0
LiNO ₃ –H ₂ O	0.09642	0.03872	0.02704	-0.01010	2.0	-0.4
HCl–H ₂ O	0.1769	0.2972	0	0.00072	2.0	–
HBr–H ₂ O	0.2259	0.1372	0.0289	-0.00167	2.0	1.0

Таблица 2. Константы Генри (в шкале моляльности) для систем HCl–H₂O, HBr–H₂O при 25 °C

Система	HCl–H ₂ O	HBr–H ₂ O
K_H^m (мм Hg)	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$4.04 \cdot 10^{-6}$

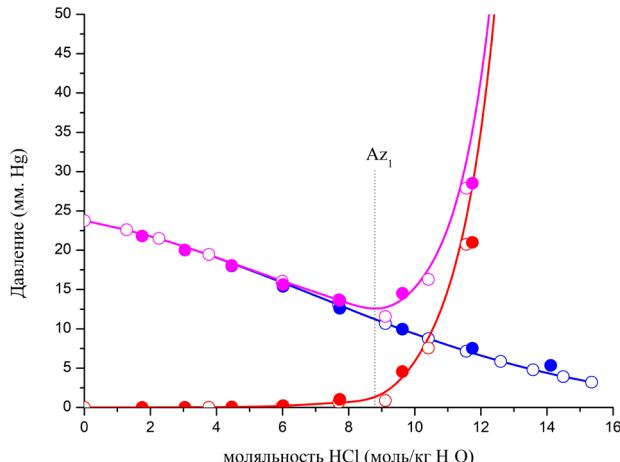


Рис. 1. Рассчитанные по модели Питцера (линии и полые кружки) и экспериментальные данные [16] (залитые кружки) по концентрационной зависимости давления: H₂O (синие), HCl (красные) и суммарного (фиолетовые). Az₁ – точка азеотропа

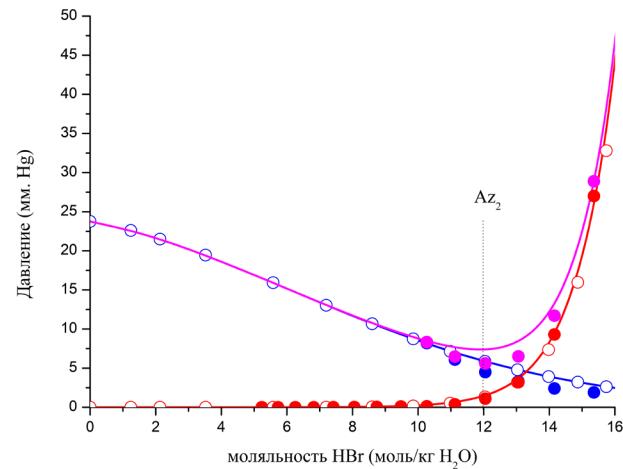


Рис. 2. Рассчитанные по модели Питцера (линии и полые кружки) и экспериментальные данные [17] (залитые кружки) по концентрационной зависимости давления: H₂O (синие), HBr (красные) и суммарного (фиолетовые). Az₂ – точка азеотропа

3. Тройные системы с одним летучим компонентом – растворителем (пример – система LiCl–LiNO₃ при 25 °C)

В этом разделе мы рассматриваем тройную систему с одним летучим компонентом, а именно LiCl – LiNO₃ при 25 °C. Рассмотрение такой системы вполне тривиально, и диаграмма фазовых равновесий в данном случае представлена семейством прямолинейных изоактиватов воды, т. е. по нашему предположению данная система во всей области концентраций подчиняется правилу Здановского. Расчетные и экспериментально полученные нами изоактиваты воды в указанной системе представлены ниже в табл. 3 и на рис. 3. Экспериментальные данные по активности воды получены нами изопиестическим методом, вариант конструкции Резника [18], в качестве референтных растворов выбраны бинарные растворы системы LiCl – H₂O. Расчетные данные по растворимости получены нами из данных по бинарным подсистемам по алгоритму расчета диаграмм растворимости, изложенному в работе [6]. Из рис. 3 хорошо видно соответствие экспериментальных и расчетных данных по изоактиватам воды. Для того чтобы оценить точность подчинения системы LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °C правилу Здановского на рис. 4 представлены отклонения изоактиватов воды от пря-

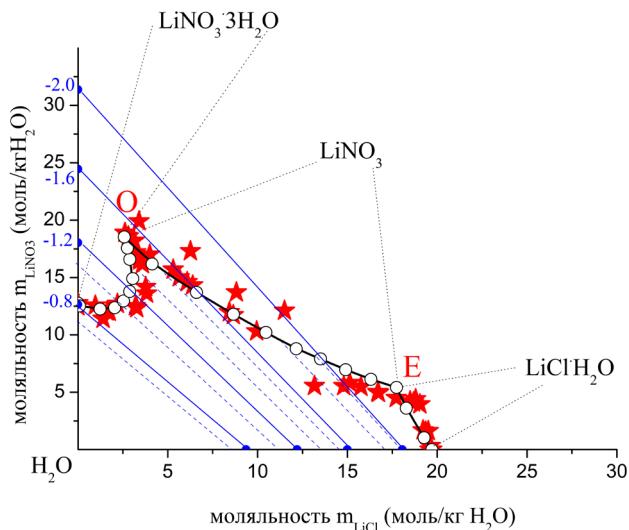


Рис. 3. Диаграмма растворимости системы LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °C (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [19], синие сплошные линии – расчетные изоактиваты воды, значения $\ln a_W$ представлены голубым цветом, синие пунктирные линии – экспериментальные данные авторов). Согласно общей классификации нонвариантных точек [20, 21], точка О представляет собой так называемую проходную точку, соответствующую насыщению двумя различными кристаллогидратами одного солевого компонента, а точка Е – эвтонику

Таблица 3. Зависимость осмотического коэффициента воды от состава раствора в системе LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °C

m_{LiNO_3} (моль/кг H ₂ O)	m_{LiCl} (моль/кг H ₂ O)	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$	m_{LiNO_3} (моль/кг H ₂ O)	m_{LiCl} (моль/кг H ₂ O)	$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$
$\ln a_w = -0.6999$				$\ln a_w = -1.0674$	
11.36	0.00	1.71	16.55	0.00	1.79
9.50	1.39	1.78	13.62	1.99	1.90
8.02	2.51	1.84	11.34	3.56	1.99
6.65	3.55	1.90	9.28	4.95	2.08
5.34	4.54	1.96	7.37	6.27	2.17
4.30	5.33	2.01	5.89	7.36	2.14
3.26	6.13	2.06	4.43	8.31	2.33
2.39	6.78	2.11	3.21	9.11	2.41
1.48	7.47	2.17	1.98	9.95	2.49
0.65	8.10	2.22	1.71	10.11	2.56
0.00	8.59	2.26	0.00	11.29	2.60
$\ln a_w = -1.3490$				$\ln a_w = -1.5055$	
16.88	2.47	1.93	18.75	2.74	1.94
13.90	4.36	2.05	15.39	4.83	2.06
11.28	6.03	2.16	12.42	6.64	2.19
8.88	7.57	2.28	9.76	8.31	2.31
7.05	8.73	2.37	7.71	9.59	2.41
5.26	9.87	2.47	4.14	11.75	2.63
3.81	10.80	2.56	2.53	12.76	2.73
2.33	11.73	2.66	0.00	14.31	2.92
0.00	13.23	2.83	$\ln a_w = -1.8461$		
$\ln a_w = -1.6741$				7.18	12.45
8.64	10.14	2.47	4.84	13.84	2.68
6.59	11.43	2.58	4.29	14.18	2.77
5.37	12.18	2.65	2.93	15.05	2.85
3.95	13.06	2.73	1.45	15.91	2.95
2.70	13.84	2.81	0.00	16.80	3.05
1.34	14.70	2.90			
0.00	15.54	2.99			
$\ln a_w = -1.9976$					
4.63	15.31	2.78			
3.16	16.18	2.87			
1.56	17.13	2.97			
0.00	18.06	3.07			

молинейности $\Delta_{Zd} = 1 - m_{\text{LiNO}_3} / m_{\text{LiNO}_3}^0 - m_{\text{LiCl}} / m_{\text{LiCl}}^0$ как функцию индекса Йенеке LiNO₃ – $Y_{\text{LiNO}_3} = m_{\text{LiNO}_3} / (m_{\text{LiNO}_3} + m_{\text{LiCl}})$ по всему массиву экспериментальных данных. Как видно из рис. 4, отклонения от правила Здановского по всем 55 экспериментальным точкам, кроме одной, очень незначительны и составляют ≤ 0.002 , что вполне соответствует точности самого изопиетического эксперимента. Значения термодина-

мических потенциалов твердых фаз, необходимых для расчета диаграмм растворимости в системе LiCl – LiNO₃ – H₂O при 25 °C представлены в табл. 4. Там же представлены термодинамические потенциалы – $\ln SP$ (SP – Solubility Product of solid phase) всех других твердых фаз в последующих системах. Вполне понятно, что данные по $\ln SP$ также рассчитываются из данных по растворимости в бинарных системах.

Таблица 4. Термодинамические потенциалы ($\ln SP$) твердых фаз при 25 °C

Твердая фаза	$\ln SP$	Твердая фаза	$\ln SP$	Твердая фаза	$\ln SP$
NaCl	3.65	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	12.13	KCl	2.09
LiNO_3	9.08	$\text{LiNO}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$	4.73		

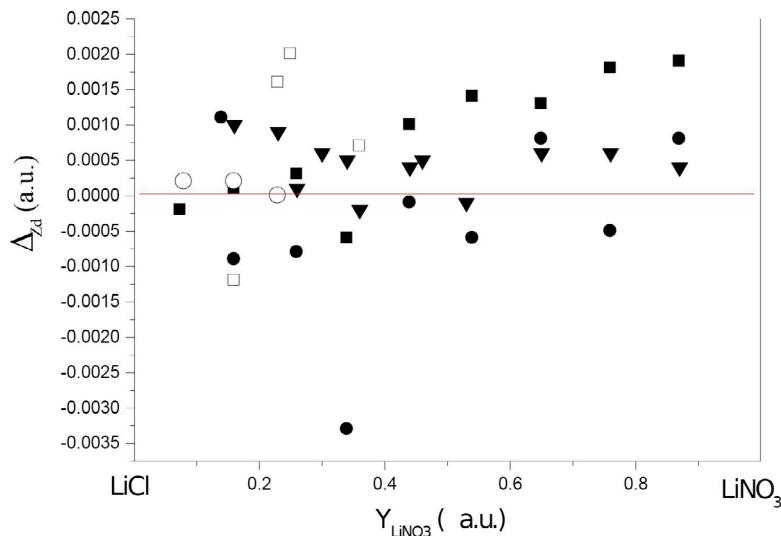


Рис. 4. Отклонения от правила Здановского в системе $\text{LiCl}-\text{LiNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °C: $Y_{\text{LiNO}_3} = m_{\text{LiNO}_3} / (m_{\text{LiNO}_3} + m_{\text{LiCl}})$; $\Delta_{Zd} = 1 - m_{\text{LiNO}_3}^0 / m_{\text{LiNO}_3}^0 - m_{\text{LiCl}}^0 / m_{\text{LiCl}}^0$. Обозначения: залитые квадраты – $\ln a_w = -0,6999$; залитые круги – $\ln a_w = -1,0674$; треугольники основанием вниз – $\ln a_w = -1,3490$; треугольники основанием вверх – $\ln a_w = -1,5055$; ромбы – $\ln a_w = -1,6741$; полые квадраты – $\ln a_w = -1,8461$; полые круги – $\ln a_w = -1,9976$

4. Тройные системы с двумя летучими компонентами (пример – системы $\text{HCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$) при 25 °C

В качестве примеров тройных систем с двумя летучими компонентами нами выбраны две системы $\text{HCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °C, для которых имеются многочисленные экспериментальные данные – см., например, [19–23]. Построение диаграмм растворимости (в нашем случае моновариантных ветвей кристаллизации NaCl и KCl) вполне понятно.

4.1. Алгоритм расчета диаграмм растворимости

A1) Задаемся значением a_w .

A2) Находим значения m_1^0, m_2^0 в бинарных подсистемах, отвечающих данному a_w . Последнее может быть сделано по экспериментальных данным или по точной термодинамической модели, например, К. Питцера. При этом значения m_1^0, m_2^0 могут отвечать как стабильным гомогенным растворам, так и пересыщенным растворам. В последнем случае модельная экстраполяция на пересыщенные растворы является необходимой.

A3) Находим значения активности солевых компонентов в бинарных растворах – a_1^0, a_2^0 опять по экспериментальным данным или по термодинамической модели.

A4) Находим термодинамический потенциал твердой фазы $M_{v_{M1}} X_{v_x}$ из данных по растворимости этой соли – m_1^s :

$$\ln SP(M_{v_{M1}} X_{v_x}) = \ln a_1^s = v_{M1} \ln(v_{M1} m_1^s) + v_x \ln(v_x m_1^s) + (v_{M1} + v_x) \ln \gamma_1^s, \quad (15.1)$$

где a_1^s и γ_1^s – активность и коэффициент активности $M_{v_{M1}} X_{v_x}$ в насыщенном растворе.

A5) Применим уравнение (12.3), учитя, что $a_i^{(mult)} \equiv a_i^s$:

$$\ln Z_1 = \ln SP(M_{v_{M1}} X_{v_x}) - \ln a_1^0 \quad (15.2)$$

и найдем Z_1 и $Z_2 = 1 - Z_1$.

A6) Найдем теперь точку на ветви кристаллизации $M_{v_{M1}} X_{v_x}$:

$$\ln m_i = \ln Z_i + \ln m_i^0 \quad (i=1,2). \quad (15.3)$$

Результаты расчета представлены на рис. 5.1, 5.2. Там же представлены изоактиваты воды, рассчитанные по правилу Здановского и экстрапо-

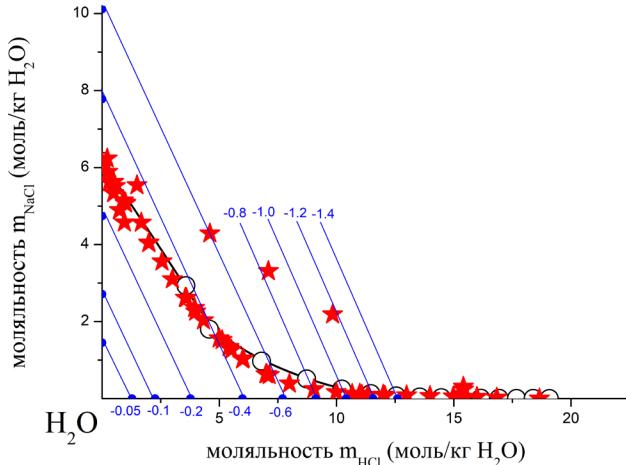


Рис. 5.1. Диаграмма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [19, 20], синие линии – расчетные изоактиваты воды, значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом)

лированные в область метастабильных – пересыщенных растворов. Как видно из рис. 5, экспериментальные данные убедительно согласуются с расчетом из бинарных подсистем.

4.2. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий твердое тело–жидкость–пар

Проведем теперь расчет парциальных давлений летучих компонентов – растворителя (W) и HCl над насыщенными растворами в обеих системах по следующему алгоритму.

В1) Задаемся значением a_w и рассчитываем $\ln P_w = \ln a_w + \ln P_w^{(0)}$.

В2) Рассчитаем $\ln a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H},\text{HCl}}^m$ (см. Алгоритм 4.1) и $P_{\text{HCl}} = a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H},\text{HCl}}^m$.

В3) Рассчитаем общее давление летучих компонентов системы: $P_{\text{sum}} = P_w + P_{\text{HCl}}$.

В4) При этом состав раствора по-прежнему задается уравнением (15.3):

$$\begin{aligned} \ln m_{\text{HCl}} &= \ln Z_{\text{HCl}} + \ln m_{\text{HCl}}^0; \\ \ln m_{\text{NaCl}} &= \ln Z_{\text{NaCl}} + \ln m_{\text{NaCl}}^0. \end{aligned} \quad (16)$$

Рассчитанные данные по давлениям над насыщенными растворами в обеих системах представлены на рис. 6.1, 6.2 и в табл. 5.1, 5.2. Как видно из рисунков, в обеих системах реализуется отрицательный по P_T псевдоазеотроп с минимумом общего давления – P_{Azi} . Расчет из бинарных подсистем в тройной системе $\text{HCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C хорошо согласуется с единственными экспериментальными данными такого типа, найденными нами [24].

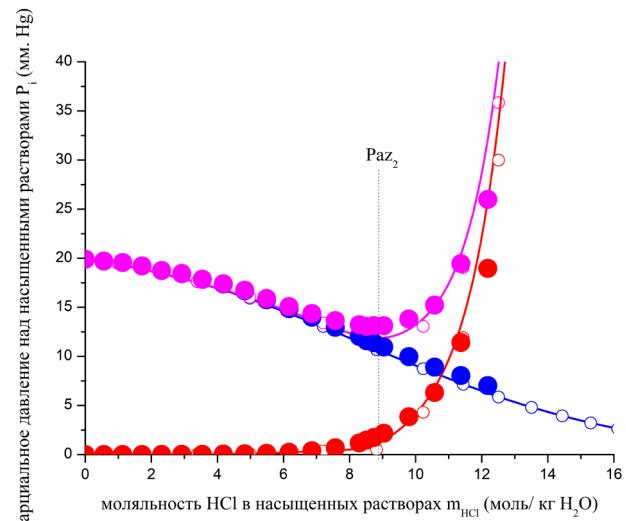


Рис. 5.2. Диаграмма растворимости системы $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [19, 23, 24], синие линии – расчетные изоактиваты воды, значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом)

периметральными данными такого типа, найденными нами [24].

4.3. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар в ненасыщенных растворах

С1) Построение прямых изоактиват вод, отвечающих $P_w = \text{const}$, тривиально, см. рис. 5.1, 5.2, в том числе в метастабильной области пересыщенных растворов.

С2) Построение криволинейных изоактиват или изobar парциальных давлений $P_{\text{HCl}} = \text{const}$ сводится к решению уравнений типа: $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H},\text{HCl}}^m = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением Z_{HCl} и соответствующих составов растворов ($m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}}$) и последующим объединением решений в непрерывную гладкую кривую.

С3) Построение криволинейных изobar суммарных давлений летучих компонентов $P_{\text{sum}} = \text{const}$ также сводится к решению уравнений типа $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H},\text{HCl}}^m + P_w = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением соответствующих Z_{HCl} и составов растворов ($m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}}$) и объединением решений в непрерывную гладкую кривую. Семейства последних кривых – изобар общего давления в обеих тройных системах представлены на рис. 7.1, 7.2. На обоих рисунках часть диаграмм жидкость–пар принадлежит стабильным, а часть – при высоких содержаниях солей – метастабильным растворам, пересыщенным

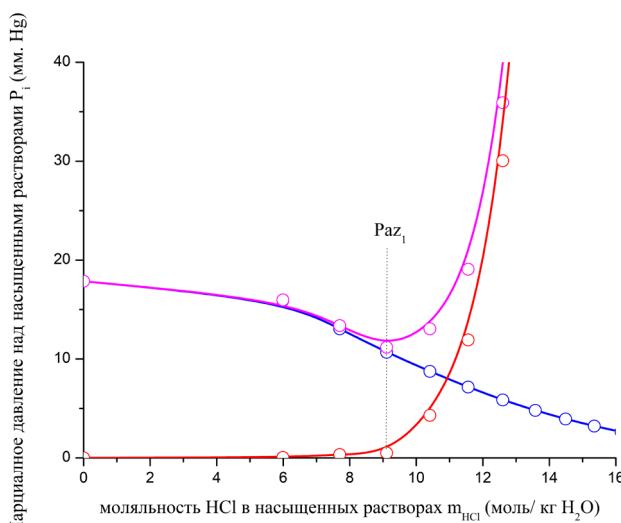


Рис. 6.1. Зависимость парциальных давлений P_{H_2O} (голубые линии и кружки), P_{HCl} (красные линии и кружки), и суммарного давления P_{sum} (фиолетовые линии и кружки) в системе NaCl – HCl – H_2O при 25 °C – расчет из бинарных подсистем

Таблица 5.1. Растворимость, парциальные и общее давление в насыщенных растворах системы HCl – NaCl – H_2O при 25 °C

$\ln a_w$ отн. ед.	m_{HCl}^0	m_{NaCl}^0	$\ln a_{HCl}^0$	$\ln a_{NaCl}^0$	Z_{NaCl}	Z_{HCl}	m_{NaCl}	m_{HCl}
	моль/кг H_2O	отн. ед.	отн. ед.	отн. ед.	отн. ед.	отн. ед.	моль/кг H_2O	
0.00	0.00	0.00	–	3.65	1.00	0.00	6.16	0.00
-0.05	1.28	1.45	0.19	-0.10	–	–	–	–
-0.1	2.26	2.71	1.78	1.27	–	–	–	–
-0.2	3.77	4.74	3.64	2.78	–	–	–	–
-0.4	5.99	7.78	5.93	4.56	0.4025	0.597	3.131	3.57
-0.6	7.70	10.11	7.55	5.80	0.1164	0.883	1.177	6.80
-0.8	9.11	12.05	7.87	6.81	0.0424	0.957	0.511	8.72
-1.0	10.41	13.74	10.00	7.67	0.0179	0.982	0.246	10.22
-1.2	11.56	15.24	11.01	8.43	0.0084	0.991	0.127	11.46
-1.4	12.60	16.50	11.93	9.13	0.0041	0.995	0.068	12.54
-1.6	13.58	17.85	12.78	9.78	0.0022	0.997	0.038	13.55
-1.8	14.49	19.01	13.57	10.38	0.0012	0.998	0.022	14.47
-2.0	15.35	20.09	14.32	10.95	$6.75 \cdot 10^{-4}$	0.999	0.013	15.33
-2.2	16.16	21.11	15.02	11.48	$3.97 \cdot 10^{-4}$	0.9996	0.0083	16.15
$\ln a_w$ отн. ед.	P_w	P_{HCl}	P_{sum}					
	mm Hg							
-0.2850	17.86	0.000	17.86					
-0.4	15.92	0.044	15.97					
.6	13.03	0.333	13.37					
-0.8	10.67	0.498	11.17					
-1.0	8.74	4.30	13.04					
-1.2	7.15	11.92	19.08					
-1.4	5.85	30.04	35.90					
-1.6	4.79	70.44	75.23					
-1.8	3.92	155.3	159.2					
-2.0	3.21	329.2	332.4					
-2.2	2.63	663.4	666.0					

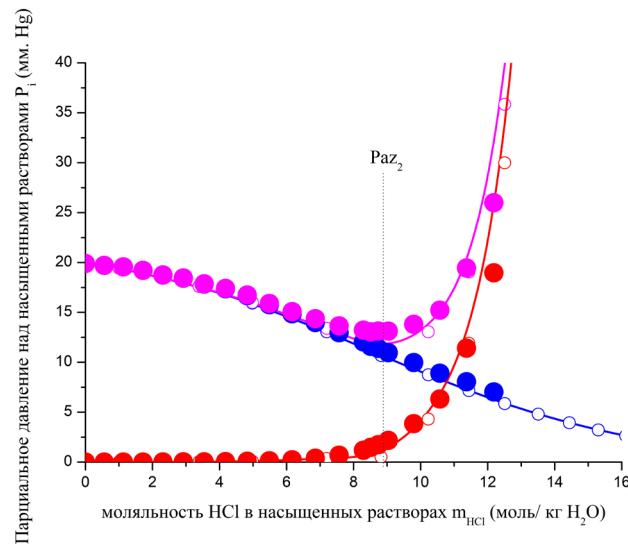


Рис. 6.1. Зависимость парциальных давлений P_{H_2O} (голубые линии и кружки), P_{HCl} (красные линии и кружки), и суммарного давления P_{sum} (фиолетовые линии и кружки) в системе NaCl – HCl – H_2O при 25 °C – расчет из бинарных подсистем

Таблица 5.2. Растворимость, парциальные и общее давление в насыщенных растворах системы HCl – KCl – H₂O при 25 °C

$\ln a_w$ отн. ед.	m_{HCl}^0	m_{KCl}^0	$\ln a_{\text{HCl}}^0$	$\ln a_{\text{KCl}}^0$	Z_{KCl}	Z_{HCl}	m_{KCl}	n_{HCl}
	моль/кг H ₂ O		отн. ед.		отн. ед.		моль/кг H ₂ O	
0.00	0.00	0.00	0.00	2.08	1.000	0.000	4.82	0.00
-0.05	1.28	1.53	0.19	-0.23	–	–	–	–
-0.1	2.26	2.97	1.78	1.04	–	–	–	–
-0.2	3.77	5.49	3.64	2.39	0.733	0.266	4,02	1.00
-0.3	4.97	7.72	4.91	3.23	0.316	0.683	2,44	3.39
-0.4	5.99	9.75	5.93	3.87	0.166	0.833	1.62	4.98
-0.6	7.70	13.49	7.55	4.83	0.063	0.936	0.86	7.20
-0.8	9.11	16.97	7.87	5.56	0.030	0.969	0.52	8.82
-1.0	10.41	20.38	10.00	6.16	0.016	0.983	0.34	10.23
-1.2	11.56	23.83	11.01	6.67	0.010	0.989	0.24	11.44
-1.4	12.60	27.48	11.93	7.10	0.0066	0.993	0.18	12.51
-1.6	13.58	31.57	12.78	7.47	0.0045	0.995	0.14	13.51
-1.8	14.49	36.85	13.57	7.80	0.0032	0.996	0.12	14.44
-2.0	15.35	41.83	14.31	7.96	0.0027	0.997	0.12	15.30
-2.2	16.16	47.43	15.02	8.09	0.0024	0.997	0.12	16.12
$\ln a_w$ отн. ед.	P_w	P_{HCl}	P_{sum}					
	mm Hg							
-0.1720	19.90	0.00000	19.90					
-0.2	19.45	0.00202	19.45					
-0.3	17.60	0.0184	17.62					
-0.4	15.92	0.0625	15.98					
-0.6	13.03	0.354	13.39					
-0.8	10.67	0.504	11.18					
-1.0	8.74	4.308	13.04					
-1.2	7.15	11.90	19.05					
-1.4	5.85	29.98	35.84					
-1.6	4.79	70.30	75.09					
-1.8	3.92	155.0	158.9					
-2.0	3.21	325.3	328.5					
-2.2	2.63	661.6	664.3					

относительно солей. На обоих рисунках имеется моновариантная линия неполных экстремумов функции P_{sum} (в нашем случае неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{\text{sum}}(m_{\text{HCl}}, m_{\text{соль}})$ или лощина [7, 25, 26]. Эта лощина простирается от точки бинарного азеотропа – Az₁ и вплоть до бинарной подсистемы соль–вода, где складка вырождается, поскольку в бинарных системах зависимость $P_{\text{sum}}(m_{\text{соль}})$ строго монотонная $\frac{dP_{\text{sum}}}{dm_{\text{соль}}} < 0$, и экстремумов со- держать не может, согласно критериям диффузионной устойчивости: [7–9].

5. Четверные системы с 2 летучими компонентами (на примере системы HCl – NaCl – KCl – H₂O) при 25 °C

Продемонстрируем возможность расчета фазовых равновесий в четверной системе с двумя летучими компонентами на примере системы HCl(1) – NaCl(2) – KCl(3) – H₂O при 25 °C.

5.1. Алгоритм расчета диаграмм растворимости

D1) Задаемся значением a_w .

D2) Находим значения m_1^0, m_2^0, m_3^0 в бинарных подсистемах, отвечающих данному a_w . Последнее может быть сделано по экспериментальных данным или по точной термодинамической мо-

Н. А. Чарыков и др.

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар...

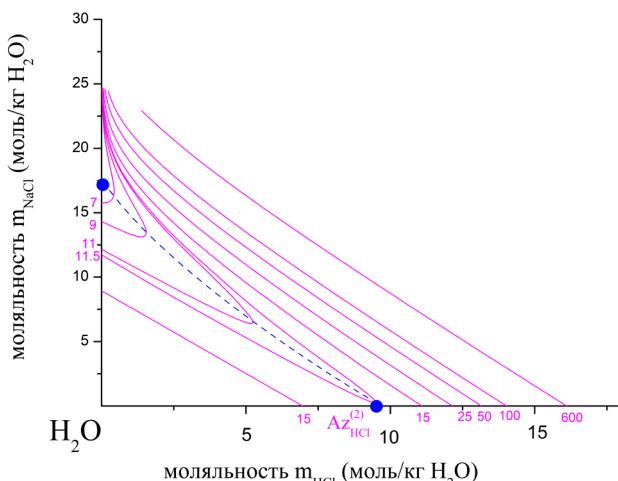


Рис. 7.1. Зависимость общего давления пара летучих компонентов системы $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C – сплошные сиреневые линии – расчет из бинарных подсистем; значения P_{sum} представлены цифрами того же цвета. Пунктирная синяя линия – линия неполных экстремумов функции P_{sum} (в нашем случае неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{sum}(m_{\text{HCl}}, m_{\text{NaCl}})$ или лошина [7, 8]. Синие точки – бинарного азеотропа в подсистеме $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ – снизу и точка вырождения лошины – слева

дели, например К. Питцера. При этом значения m_1^0, m_2^0, m_3^0 могут отвечать как стабильным гомогенным растворам, так и пересыщенным растворам. В последнем случае модельная экстраполяция на пересыщенные растворы является необходимой.

D3) Находим значения активности солевых компонентов в бинарных растворах – a_1^0, a_2^0, a_3^0 опять по экспериментальным данным или по термодинамической модели.

D4) Находим термодинамические потенциалы 2-х твердых фаз $i = 2, 3$ (NaCl, KCl), кристаллизующихся на единственной ветви кристаллизации на диаграмме растворимости четверной системы из данных по растворимости этих солей – $m_i^s : \ln SP_i$.

D5) Применим уравнение (12.3), учитя, что $a_i^{mult} \equiv a_i^s$:

$$\ln Z_i = \ln SP_i - \ln a_i^0 \quad (17.1)$$

и найдем Z_i ($i = 2, 3$) и $Z_1 = 1 - Z_2 - Z_3$.

D6) Найдем теперь точку на моновариантной ветви кристаллизации фаз 2, 3:

$$\ln m_i = \ln Z_i + \ln m_i^0 \quad (i=1, 2, 3). \quad (17.2)$$

Данные расчета диаграммы растворимости четверной системы представлены на рис. 8.1 и в

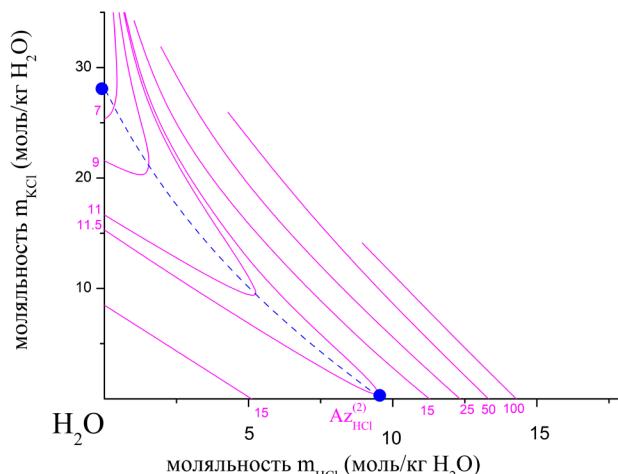


Рис. 7.2. Зависимость общего давления пара летучих компонентов системы $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C – сплошные сиреневые линии – расчет из бинарных подсистем; значения P_{sum} представлены цифрами того же цвета. Пунктирная синяя линия – линия неполных экстремумов функции P_{sum} (в нашем случае неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{sum}(m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}})$ или лошина [7, 8]. Синие точки – бинарного азеотропа в подсистеме $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ – снизу и точка вырождения лошины – слева

таб. 6. Там же для сравнения представлены экспериментальные данные работы [24], которые убедительно согласуются с расчетом.

5.2. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий твердое тело₁ – твердое тело₂ – жидкость – пар

Проведем теперь расчет парциальных давлений летучих компонентов – растворителя (W) и HCl над насыщенными растворами в системе $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Реализуется следующий алгоритм.

E1) Задаемся значением a_W и рассчитаем $\ln P_W = \ln a_W + \ln P_W^{(0)}$.

E2) Рассчитаем $\ln a_{\text{HCl}}^0, Z_{\text{HCl}}$ (см. Алгоритм 5.1) и $P_{\text{HCl}} = a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{HCl}}^m$.

E3) Рассчитаем общее давление летучих компонентов системы: $P_{sum} = P_W + P_{\text{HCl}}$.

E4) При этом состав раствора по-прежнему задается уравнением (17.2).

Рассчитанные данные по давлениям над насыщенными растворами в обеих системах представлены на рис. 8.2 и в табл. 6. Как видно из рис. 8.2 в системе реализуется отрицательный по P_T псевдоazeотроп с минимумом общего давления – P_{Az3} .

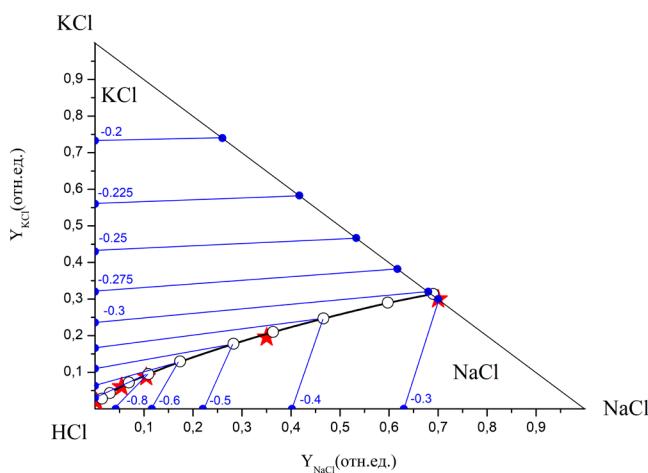


Рис. 8.1. Диаграмма растворимости системы KCl – NaCl – HCl – H₂O при 25 °C (полые кружки и линии – расчет, красные звезды – экспериментальные данные [25], синие линии – расчетные изоактиваты воды, значения ln a_w представлены голубым цветом)

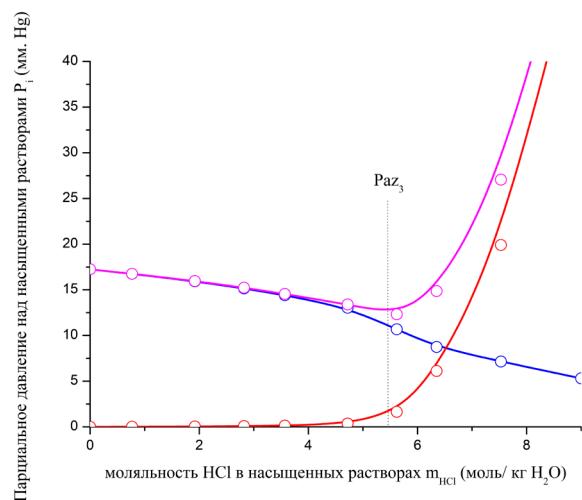


Рис. 8.2. Зависимость парциальных давлений P_{H_2O} (голубые линии и кружки), P_{HCl} (красные линии и кружки), и суммарного давления P_{sum} (фиолетовые линии и кружки) в системе KCl – NaCl – HCl – H₂O при 25 °C – расчет из бинарных подсистем

Таблица 6. Растворимость, парциальные и общее давление в насыщенных растворах системы NaCl – KCl – HCl – H₂O при 25 °C

$\ln a_w$ отн. ед.	m_{NaCl}^0	m_{KCl}^0	m_{HCl}^0	$\ln a_{NaCl}^0$	$\ln a_{KCl}^0$	Z_{NaCl}	Z_{KCl}	Z_{HCl}	m_{NaCl}	m_{KCl}	m_{HCl}
	моль/кг H ₂ O			отн. ед.					моль/кг H ₂ O		
-0.32	6.69	8.14	5.18	3.94	3.37	0.728	0.272	0.000	5.00	2.28	0,00
-0.35	7.11	8.76	5.49	4.19	3.57	0.582	0.229	0.187	414	2.01	0.77
-0.40	7.78	9.75	5.99	4.56	3.87	0.402	0.170	0.427	3.13	1.66	1.92
-0.45	8.41	10.72	6.45	4.90	4.14	0.286	0.130	0.583	2.40	1.39	2.82
-0.50	9.01	11.66	6.89	5.22	4.39	0.208	0.101	0.690	1.87	1.18	3.57
-0.60	10.12	13.48	7.70	5.80	4.83	0.116	0.065	0.818	1.17	0.87	4.72
-0.80	11.12	15.24	9.14	6.32	5.22	0.069	0.044	0.886	0.77	0.67	5.62
-1.00	12.05	16.97	10.41	6.81	5.56	0.042	0.031	0.926	0.51	0.53	6.35
-1.20	13.74	20.37	11.55	7.67	6.16	0.017	0.017	0.964	0.24	0.35	7.53
$\ln a_w$ отн. ед.	P_W	P_{HCl}	P_{sum}								
	mm Hg										
-0.32	17.25	0.000	17.25								
-0.35	16.74	0.0090	16.75								
-0.40	15.92	0.033	15.96								
-0.45	15.15	0.073	15.22								
-0.50	14.41	0.134	14.54								
-0.60	13.03	0.359	13.39								
-0.80	10.66	1.64	12.31								
-1.00	8.74	6.11	14.85								
-1.20	7.15	19.90	27.06								

6. Топологический изоморфизм диаграмм n -фазного равновесия в n -компонентных системах с двумя летучими компонентами в сокращенных концентрационных пространствах

В этом разделе рассмотрим топологический изоморфизм диаграмм фазовых равновесий в многокомпонентных многофазных системах, содержащих сразу два летучих компонента в моновариантных многокомпонентных многофазных системах. Ранее многие частные случаи систем такого или близкого типа рассматривались (см., например, обзорную работу [27]).

6.1. Топологический изоморфизм диаграмм трехфазного равновесия в трехкомпонентных системах с двумя летучими компонентами

Рассмотрим трехфазное равновесие (твердая фаза – нелетучий компонент 3 (*s*) – пар, состоящий из двух летучих компонентов 1 – летучая кислота 2 – растворитель (*v*) – жидкий раствор, состоящий из всех 1, 2, 3 компонентов в тройной системе при постоянной температуре $T = \text{const}$. Рассмотрим, например, систему: HCl(1) – H₂O(2) – NaCl(3). Введем неполный потенциал Гиббса:

$$G^{[3]} = G - \mu_3 n_3 = \sum_{i=1}^2 \mu_i n_i, \quad (18)$$

где μ_i и n_i – химический потенциал и число молей *i*-го летучего компонента.

Рассмотрим трехкомпонентную гетерогенную систему и введем скалярную величину $y_1^{(i)}$, где $y_1^{(i)}$ – мольная доля 1-го компонента (в *i*-ой фазе) в сокращенном по 3-му компоненту концентрационном пространстве. Это так называемые индексы Йенеке:

$$y_1 = n_1 / \sum_{j=1}^2 n_j. \quad (19)$$

Независимыми характеристическими параметрами состояния неполного потенциала (18) являются: температура – T , давление – P , индекс Йенеке – y_1 , химический потенциал 3-го компонента в твердой фазе – μ_3 . Уравнение смещения двухфазного (α – β) равновесия описывается следующей системой дифференциальных обобщенных уравнений ва-дер-Ваальса:

$$(y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) G_{11}^{[3](\alpha)} dy_1^{(\alpha)} = S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} dT - V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} dP + n_3^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} d\mu_3, \quad (20)$$

$$(y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) G_{11}^{[3](\beta)} dy_1^{(\beta)} = S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} dT - V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} dP + n_3^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} d\mu_3, \quad (21)$$

где:

$$\begin{aligned} S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} &= \left[S^{[3](\beta)} - S^{[w](\alpha)} + (y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) \nabla S^{[3](\alpha)} \right] \\ S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} &= \left[S^{[3](\alpha)} - S^{[3](\beta)} + (y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) \nabla S^{[3](\beta)} \right] \\ V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} &= \left[V^{[3](\beta)} - V^{[3](\alpha)} + (y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) \nabla V^{[3](\alpha)} \right], \\ V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} &= \left[V^{[3](\alpha)} - V^{[3](\beta)} + (y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) \nabla V^{[3](\beta)} \right], \\ n_w^{[3](\alpha \rightarrow \beta)} &= \left[n_w^{[3](\beta)} - n_w^{[3](\alpha)} + (y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)}) \nabla n_3^{(3)(\alpha)} \right] \\ n_w^{[3](\beta \rightarrow \alpha)} &= \left[n_w^{[3](\alpha)} - n_w^{[3](\beta)} + (y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)}) \nabla n_3^{(3)(\beta)} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

где $V^{[3](\tau)}$, $S^{[3](\tau)}$ и $n_w^{[3](\tau)}$ – молярный объем, энтропия и числа молей 3-го компонента фазы τ , рассчитанных без учета числа молей соли (на 1 моль летучих компонентов). Функции $\nabla V^{[3](\tau)}$, $\nabla S^{[3](\tau)}$, $\nabla n_w^{[3](\tau)}$ – концентрационные градиенты соответствующих функций в сокращенном концентрационном пространстве, $(\partial V^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)})_{T,P,\mu_3^{(\tau)}}$, $(\partial S^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)})_{T,P,\mu_3^{(\tau)}}$, $(\partial n_w^{[3](\tau)} / \partial y_1^{(\tau)})_{T,P,\mu_3^{(\tau)}}$, соответственно; $y_1^{(\tau)}$ – параметр, характеризующий положение фигутивной точки фазы τ в сокращенном концентрационном пространстве; $dy_1^{(\tau)}$ характеризует смещение $y_1^{(\tau)}$ при смещении двухфазного равновесия; $G_{11}^{[3](\tau)}$ определяется как:

$$G_{11}^{[3](\alpha)} = \left(\frac{\partial^2 G^{[1](\alpha)}}{\partial y_1^{(\alpha)2}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\alpha)}} \quad (23)$$

и

$$G_{11}^{[3](\beta)} = \left(\frac{\partial^2 G^{[1](\beta)}}{\partial y_1^{(\beta)2}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\beta)}}. \quad (24)$$

Согласно критериям диффузационной устойчивости по критерию Сильвестра для положительно определенных квадратичных форм справедливо, что:

$$G_{11}^{[3](\tau)} > 0. \quad (25)$$

Параметры $S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_w^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$ по физическому смыслу это энтропия, объем и числа молей 3-го компонента при изотермо-изобарическом-изопотенциальном (по 3-му компоненту) образовании 1 моля фазы β из бесконечно большой массы фазы α , и наобо-

рот, в сокращенном по 3-му компоненту концентрационном пространстве.

Примем теперь, что α -фаза – это жидкий раствор (l), β -фаза – пар (v), $\alpha \rightarrow \beta$ равновесие это (l)–(v), $dT = 0$, $d\mu_3 = 0$. Последнее справедливо, поскольку стандартный химический потенциал твердой фазы (s), μ_3 , может зависеть только от температуры. Таким образом, мы фактически рассматриваем трехфазное равновесие (l)–(v)–(s). Перепишем систему дифференциальных уравнений (20, 21):

$$(y_1^{(l)} - y_1^{(v)})G_{11}^{[3](l)}dy_1^{(l)} = -V^{[3](l \rightarrow v)}dP \quad (26)$$

$$(y_1^{(v)} - y_1^{(l)})G_{11}^{[3](v)}dy_1^{(v)} = -V^{[3](v \rightarrow l)}dP. \quad (27)$$

Естественно нельзя записать подобное уравнение в условиях $dP = 0$, $dT \neq 0$, поскольку в этих условиях $d\mu_3 \neq 0$, и уравнения типа (26, 27) должны дополняться соответствующими членами.

По физическому смыслу $V^{[3](l \rightarrow v)} > 0$, $V^{[3](v \rightarrow l)} < 0$, и мы можем сразу сформулировать три аналога законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома.

I правило.

При движении вдоль ветви кристаллизации нелетучего компонента на изотермической диаграмме растворимости тройной системы общее давление паров над насыщенными растворами увеличивается (уменьшается) с увеличением индекса Йенеке того летучего компонента (исключая нелетучий компонент), содержание которого в тройной системе пара больше (меньше), чем в растворе:

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}} > (<) 0, \quad 5A; 8 \quad y_1^{(v)} > (<) y_1^{(l)}. \quad (28.1)$$

II правило.

При движении вдоль ветви кристаллизации нелетучего компонента на изотермической диаграмме растворимости тройной системы в сокращенном (исключая нелетучий компонент) концентрационном пространстве, общее давление летучих компонентов проходит через экстремум, если составы сосуществующих фаз в сокращенном концентрационном пространстве – индексы Йенеке, совпадают. Таким точки будем называть псевдоазотропами – P_{Az} .

$$\left[dP / dy_1^{(l)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}} = 0, \quad 5A; 8 \quad y_1^{(v)} = y_1^{(l)}. \quad (28.2)$$

III правило.

Поделим уравнение (26) на уравнение (27) и получаем:

$$\begin{aligned} \left[dy_1^{(l)} / dy_1^{(v)} \right]_{T, \mu_3^{(v)}} &= \\ &= - \left[G_{11}^{[3](v)} / G_{11}^{[3](l)} \right] \left[V^{[3](l \rightarrow v)} / V^{[3](v \rightarrow l)} \right] > 0. \end{aligned} \quad (28.3)$$

При движении вдоль ветви кристаллизации нелетучего компонента на изотермической диаграмме растворимости тройной системы в сокращенном (исключая нелетучий компонент) концентрационном пространстве, индексы Йенеке в равновесных жидкой и паровой фазам изменяются симбатно.

6.2. Топологический изоморфизм диаграмм четырехфазного равновесия в четырехкомпонентных системах с двумя летучими компонентами

Рассмотрим четырехфазное равновесие (твердый нелетучий компонент 3 (s_1) – твердый нелетучий компонент 4 (s_2) – пар, состоящий из 2 х летучих компонентов 1 – летучая кислота 2 и растворитель (v) – жидкий раствор, состоящий из всех компонентов 1, 2, 3, 4 четырерной системы при $T = \text{const}$. Например, рассмотрим систему: HCl(1) – H₂O(2) – NaCl(3) – KCl(4). Снова введем неполный потенциал Гиббса:

$$G^{[3,4]} = G - \mu_3 n_3 - \mu_4 n_4 = \sum_{i=1}^2 \mu_i n_i. \quad (29)$$

Рассмотрим четырехкомпонентную гетерогенную систему и введем скаляр состава в дважды сокращенном концентрационном пространстве $y_1^{(i)}$, где $y_1^{(i)}$ мольная доля 1-ого компонента (в i -ой фазе) в дважды сокращенном концентрационном пространстве (без учета 3 и 4 компонентов). Индексы Йенеке в этом случае снова задаются соотношением:

$$y_1 = n_1 / \sum_{j=1}^2 n_j. \quad (30)$$

Характеристические параметры неполного потенциала Гиббса (29) это: температура – T , давление – P , индекс Йенеке – y_1 , химические потенциал солей – μ_3 , μ_4 . Уравнение смещения двухфазного (α – β) равновесия описывается системой дифференциальных уравнений Вандер-Вальса:

$$(y_1^{(\alpha)} - y_1^{(\beta)})G_{11}^{[3,4](\alpha)}dy_1^{(\alpha)} = S^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}dT - \\ - V^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}dP + n_3^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}d\mu_3 + n_4^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}d\mu_4, \quad (31)$$

$$(y_1^{(\beta)} - y_1^{(\alpha)})G_{11}^{[3,4](\beta)}dy_1^{(\beta)} = S^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}dT - \\ - V^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}dP + n_3^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}d\mu_3 + n_4^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}d\mu_4, \quad (32)$$

Н.А. Чарыков и др.

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар...

где параметры: $G_{11}^{[3,4](\tau)}$, $S^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $S^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$, $V^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $V^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_3^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $n_4^{[3,4](\alpha \rightarrow \beta)}$, $n_3^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_4^{[3,4](\beta \rightarrow \alpha)}$ имеют смысл, полностью аналогичный смыслу параметров в уравнениях (22) за одним дополнением – необходимостью фиксации $\mu_4^{(\tau)}$ при взятии соответствующих производных:

$$\left(\frac{\partial V^{[3](\tau)}}{\partial y_1^{(\tau)}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)}}, \left(\frac{\partial S^{[3](\tau)}}{\partial y_1^{(\tau)}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)}}, \\ \left(\frac{\partial n_w^{[3]}}{\partial y_1^{(\tau)}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)}}, G_{11}^{[3](\tau)} = \left(\frac{\partial^2 G^{[1](\tau)}}{\partial y_1^{(\tau)2}} \right)_{T,P,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)}}.$$

Параметры $S^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $S^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $V^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$, $V^{[3](\beta \rightarrow \alpha)}$, $n_w^{[3](\alpha \rightarrow \beta)}$ имеют смысл изменения энтропии, объема, чисел молей компонентов (3, 4) при изотермо-изобарическом-изоптенциальном (по 3-му и 4-му компонентам) образовании 1 моля фазы β из бесконечно большой массы фазы α , и наоборот, в сокращенном по 3-му и 4-му компонентам концентрационном пространстве.

Примем снова, что α -фаза – это жидкий раствор (l), β -фаза – пар (v), $\alpha \rightarrow \beta$ равновесие это $(l)-(v)$, $dT = 0$, $d\mu_3 = d\mu_4 = 0$. Последнее справедливо, поскольку стандартные химические потенциалы компонентов в твердой фазе (s_1 , s_2) μ_3 и μ_4 зависят только от температуры. Таким образом, фактически мы рассматриваем четырехфазное равновесие $(l)-(v)-(s_1)-(s_2)$. Перепишем теперь уравнения (31, 32) в наших условиях, тогда уравнения (26, 27) снова могут быть легко получены.

Значит, мы можем снова сформулировать три аналога законов Гиббса–Коновалова или правил Гиббса–Розебома, которые будут справедливы в дважды сокращенном концентрационном пространстве:

$$\left[\frac{dP}{dy_1^{(l)}} \right]_{T,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)}} > (<)0, \text{ если } y_1^{(v)} > (<)y_1^{(l)}; \quad (33.1)$$

$$\left[\frac{dP}{dy_1^{(l)}} \right]_{T,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)}} = 0, \text{ если } y_1^{(v)} = y_1^{(l)}; \quad (33.2)$$

$$\left[\frac{dP}{dy_1^{(l)}} \right]_{T,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)}} = - \left[G_{11}^{[3](v)} / G_{11}^{[3](v)} \right] \left[V^{[3](l \rightarrow v)} / V^{[3](v \rightarrow l)} \right] > 0. \quad (33.3)$$

Словесные же формулировки всех трех аналогов аналогичны формулировкам из предыдущего раздела 6.1 с той только разницей, что везде следует читать: “При движении вдоль ветви **совместной** кристаллизации (**n-2**) нелетучих компонентов на изотермической диаграмме растворимости **n-компонентной** системы в (**n-2**) сокращенном (исключая (**n-2**) нелетучих компонента) концентрационном пространстве...”.

щенном (исключая оба нелетучих компонента) концентрационном пространстве...”.

6.3. Топологический изоморфизм диаграмм *n*-фазного равновесия в *n*-компонентных системах с двумя летучими компонентами

Естественно распространить установленные аналоги трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома на *n*-фазные гетерогенные системы в *n*-компонентных системах с двумя летучими компонентами. Рассмотрим фазовое равновесие (твердый чистый нелетучий компонент 3 (s_1) – твердый чистый нелетучий компонент 4 (s_2) – твердый чистый нелетучий компонент *n* (s_{n-2}) – пар, состоящий из двух летучих компонентов 1 – летучая кислота и 2 – растворитель (v) – жидкий раствор, состоящий из всех 1, 2, 3...*n* компонентов при $T = \text{const}$. В этом случае мы переходим в (*n*-2)-раз сокращенное концентрационное пространство и снова можем получить 3 аналога законов Гиббса–Коновалова или правил Гиббса–Розебома, которые буду справедливы в (*n*-2)-раз сокращенном концентрационном пространстве:

$$\left[\frac{dP}{dy_1^{(l)}} \right]_{T,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)},\dots,\mu_n^{(\tau)}} > (<)0, \text{ если } y_1^{(v)} > (<)y_1^{(l)}; \quad (34.1)$$

$$\left[\frac{dP}{dy_1^{(l)}} \right]_{T,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)},\dots,\mu_n^{(\tau)}} = 0, \text{ если } y_1^{(v)} = y_1^{(l)}; \quad (34.2)$$

$$\left[\frac{dP}{dy_1^{(l)}} \right]_{T,\mu_3^{(\tau)},\mu_4^{(\tau)},\dots,\mu_n^{(\tau)}} = - \left[G_{11}^{[3](v)} / G_{11}^{[3](v)} \right] \left[V^{[3](l \rightarrow v)} / V^{[3](v \rightarrow l)} \right] > 0. \quad (34.3)$$

Словесные же формулировки всех трех аналогов аналогичны формулировкам из раздела 6.1 с той только разницей, что везде следует читать: “При движении вдоль ветви **совместной** кристаллизации (**n-2**) нелетучих компонентов на изотермической диаграмме растворимости **n-компонентной** системы в (**n-2**) сокращенном (исключая (**n-2**) нелетучих компонента) концентрационном пространстве...”.

6.4. Топологический изоморфизм диаграмм *n*-фазного равновесия в *n*-компонентных системах с двумя летучими компонентами с участием кристаллосольватов (кристаллогидратов) твердых компонентов постоянного состава

До сих пор мы предполагали, что все твердые фазы постоянного состава, с которыми пар и жидкий раствор находятся в равновесии, являются чистыми компонентами солевого типа. Предположим, что в системе кристаллизуются

Н.А. Чарыков и др.

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар...

кристаллы-сольваты (кристаллогидраты) твердых соединений постоянного состава, и давайте спросим себя, являются ли они действительными аналогами трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома в виде (34.1–34.3). Мы можем определенно дать положительный ответ на этот вопрос, если будем рассматривать не отдельные соли как самостоятельные компоненты системы, а сами кристаллогидраты или соединения постоянного состава. Это всегда возможно сделать, поскольку выбор независимых компонентов или переменных состава многокомпонентной системы произвольный, неизменным является только количество независимых компонентов. Естественно, законы будут справедливы в пространстве концентраций, уменьшенном за счет этих новых компонентов. Например, на ветви кристаллизации кристаллогидрата $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{LiCl}(3)$ справедливы все аналоги трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома (28.1–28.3), если пересчитать индексы Йенеке на новые компоненты системы: $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}(3)$. В этом случае мольные доли в новом наборе переменных $n_i^{(\text{new})}$ элементарно рассчитываются через мольные доли в старом наборе переменных $n_i^{(\text{old})}$: $n_{\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{LiCl}}^{(\text{old})}$, $n_{\text{HCl}}^{(\text{new})} = n_{\text{HCl}}^{(\text{old})}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{old})} - n_{\text{LiCl}}^{(\text{old})}$. Другой пример: на ветви совместной кристаллизации соединения $\text{MgCl}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot12\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрата $\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{MgCl}_2(3) - \text{CaCl}_2(4)$ справедливы аналоги уста-

новленных законов (28.1–28.3), если пересчитать мольные доли компонентов на $\text{HCl}(1) - \text{H}_2\text{O}(2) - \text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}(3) - \text{MgCl}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot12\text{H}_2\text{O}(4)$. Перерасчет осуществляется по соотношениям: $n_{\text{MgCl}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot12\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}$, $n_{\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{MgCl}_2}^{(\text{old})} - n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}$, $n_{\text{HCl}}^{(\text{new})} = n_{\text{HCl}}^{(\text{old})}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{new})} = n_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{old})} - 6[n_{\text{MgCl}_2}^{(\text{old})} + n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}] - 12n_{\text{CaCl}_2}^{(\text{old})}$.

6.5. Примеры выполнимости установленных аналогов трех законов Гиббса–Коновалова или трех правил Гиббса–Розебома в тройных и четверных системах

На рис. 9.1–9.3 нами представлены примеры выполнения установленных выше трёх аналогов законов Гиббса–Коновалова или трёх правил Гиббса–Розебома в тройных и четверных системах

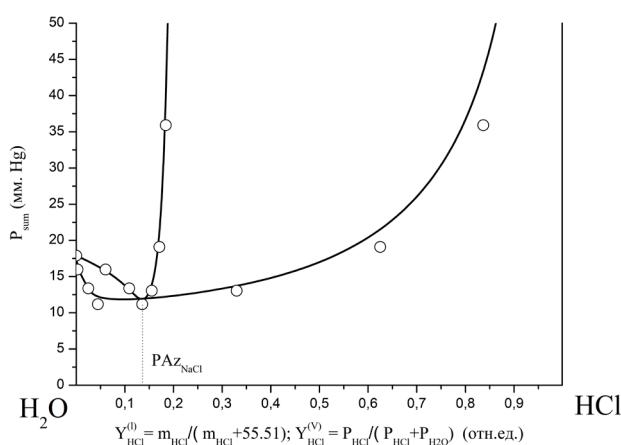


Рис. 9.1. Диаграмма жидкость пар в тройной системе $\text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в переменных: суммарное давление пара летучих компонентов – индекс Йенеке HCl ; P_{AzNaCl} – точка песевдоазеотропа при движении по ветви кристаллизации NaCl

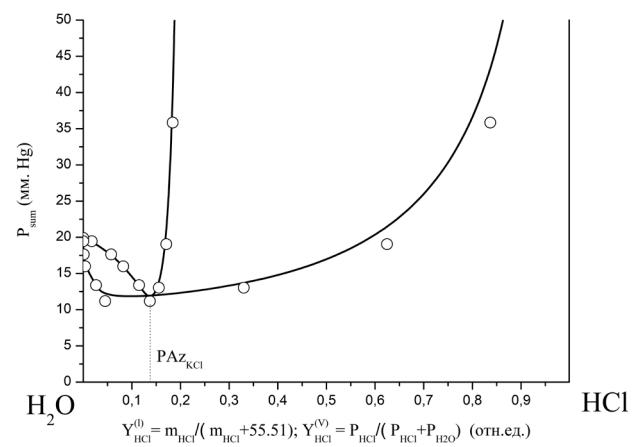


Рис. 9.2. Диаграмма жидкость пар в тройной системе $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в переменных: суммарное давление пара летучих компонентов – индекс Йенеке HCl ; P_{AzKCl} – точка песевдоазеотропа при движении по ветви кристаллизации KCl

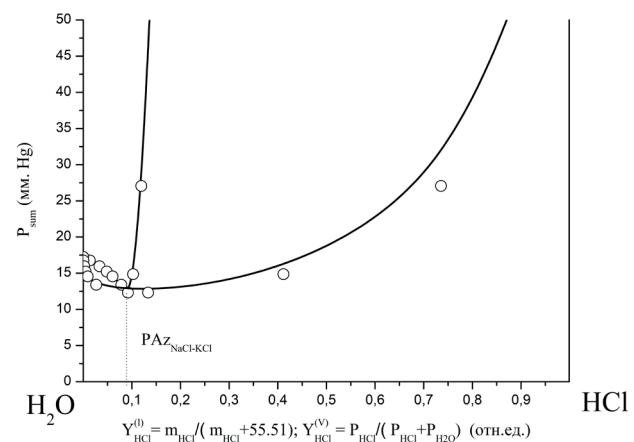


Рис. 9.3. Диаграмма жидкость пар в четверной системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в переменных суммарное давление парам летучих компонентов – индекс HCl ; $P_{\text{AzNaCl-KCl}}$ – точка песевдоазеотропа при движении по ветви совместной кристаллизации NaCl и KCl

Н. А. Чарыков и др.

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар...

вил Гиббса-Розебома на моновариантных кривых трехфазного равновесия в тройных системах ($\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ и $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$ при 25°C) и четверной системе ($\text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ при 25°C). В первом случае рассмотрение проведено при реализации трехфазных равновесий ($s-l-v$), во втором случае четырехфазных равновесий (s_1-s_2-l-v). В первом случае рассмотрение проводится в единожды сокращенном (по NaCl), а во втором случае в дважды сокращенном (по NaCl и KCl) концентрационном пространстве. В обоих случае в качестве переменных состава выступают индексы Йенеке летучих компонентов системы – Y_{HCl} , Y_w . Из рис. 9.1–9.3 хорошо видно, что эти три системы полностью удовлетворяют установленным выше аналогам законов и правил. Во всех системах имеется по одной точке псевдоazeотропа – P_{Azj} (индекс j соответствует твердой(ым) фазе(ам), относительно которых рассматриваемый раствор насыщен). P_{Azj} отвечают минимуму $P_{\text{sum}} = P_w + P_{\text{HCl}}$. Понятно также, что все диаграммы ограничены сверху условием закипания раствора при $P_{\text{sum}} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$

7. Тройные системы с тремя летучими компонентами (пример – система $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C)

Для демонстрации возможности расчет фазовых диаграмм в тройных системах с тремя летучими компонентами нами выбрана система $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Естественно для подобных систем, в которых в рассматриваемых условиях невозможно образование твердых фаз, существует единственный тип диа-

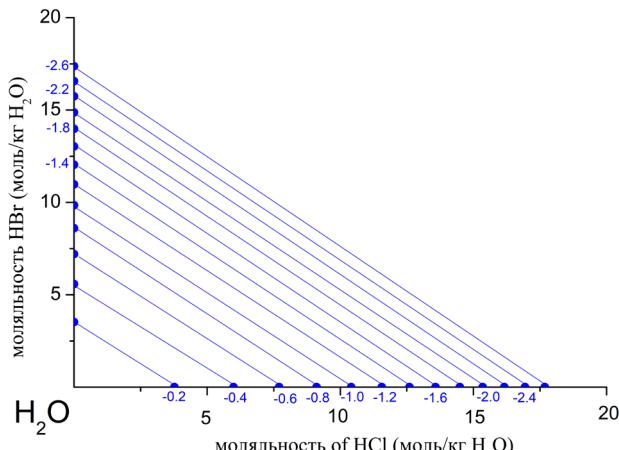


Рис. 10.1. Изоактиваты H_2O в тройной системе $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , значения $\ln a_w$ представлены голубым цветом

грамм фазовых равновесий, на котором мы и остановимся ниже.

7.1. Алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар в ненасыщенных растворах

F1) Зададимся определенным значением a_w

F2) Построение прямых изоактиват воды, отвечающих $P_w = P_w^{(0)}$ ($a_w = \text{const}$) из данных по бинарным подсистемам тривиально, см. рис. 10.1.

F3) Построение криволинейных изоактиват или изobar парциальных давлений $P_{\text{HCl}} = \text{const}$ сводится к решению уравнений типа: $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H},\text{HCl}}^m = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением Z_{HCl} и соответствующих составов растворов ($m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}}$) – см. (13) и последующим объединением решений в непрерывную гладкую кривую.

F4) Построение криволинейных изоактиват или изobar парциальных давлений $P_{\text{HBr}} = \text{const}$ абсолютно аналогично: $a_{\text{HBr}}^0 Z_{\text{HBr}} K_{\text{H},\text{HBr}}^m = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением Z_{HBr} и соответствующих составов растворов ($m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}}$) – см. (13).

F5) Построение криволинейных изobar суммарных давлений летучих компонентов $P_{\text{sum}} = \text{const}$ также сводится к решению уравнений типа: $a_{\text{HCl}}^0 Z_{\text{HCl}} K_{\text{H},\text{HCl}}^m + a_{\text{HBr}}^0 (1 - Z_{\text{HCl}}) K_{\text{H},\text{HBr}}^m + P_w = \text{const}$ при разных значениях a_w с нахождением соответствующих Z_{HCl} и составов растворов ($m_{\text{HCl}}, m_{\text{KCl}}$)

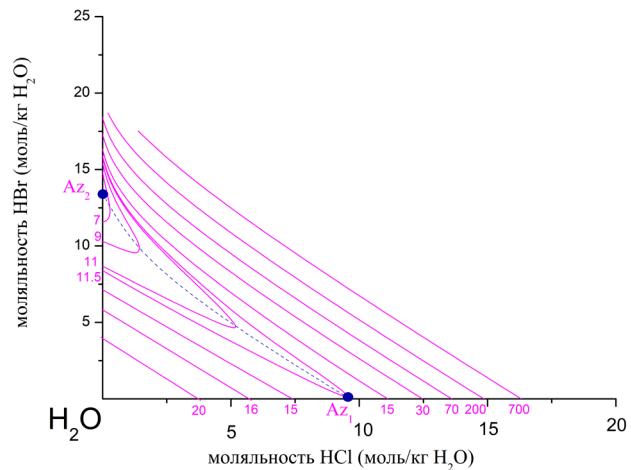


Рис. 10.2. Линии равных суммарных давлений летучих компонентов в тройной системе $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , значения P_{sum} в мм.рт.ст. представлены фиолетовым цветом. Пунктирная синяя линия – линия неполных экстремумов функции P_{sum} , т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{\text{sum}}(m_{\text{HCl}}, m_{\text{HBr}})$ или лощина [7, 8]; синие точки – бинарные азеотропы в подсистемах $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HBr} - \text{H}_2\text{O}$

и объединением решений в непрерывную гладкую кривую. Семейства последних кривых – изобар общего давления в рассматриваемой тройной системе представлены на рис. 10.2. На обоих рисунках имеется моновариантная линия неполных экстремумов функции P_{sum} (неполных минимумов), т. е. отрицательная складка на поверхности $P_{sum}(m_{HCl}, m_{\text{соль}})$ или лошина [7, 26, 27]. Эта лошина простирается от точки одного бинарного азеотропа – Az_1 и вплоть до точки другого бинарного азеотропа – Az_2 , см. рис. 10.2.

8. Заключение

В работе представлен алгоритм расчета диаграмм фазовых равновесий жидкость-пар в многокомпонентных квазипростых системах, подчиняющихся правилу Здановского исключительно из данных по бинарным подсистемам. Применение алгоритма продемонстрировано на примере трех- и четырехкомпонентных водно-электролитных систем с одним, двумя и тремя летучими компонентами. Наблюдается хорошее согласие расчета с имеющимися экспериментальными данными. Сформулированы и доказаны аналоги законов Гиббса–Коновалова и правил Гиббса–Розебома при движении состава растворов по моновариантным линиям п-фазных равновесий в п-компонентных системах при постоянстве температуры.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Здановский А. Б. Закономерности в изменении свойств смешанных растворов. *Труды соляной лаборатории. АН СССР.* 1936;6: 1–70.
2. Рязанов М. А. Избранные главы теории растворов. Сыктывкар: СГУ; 1997. с. 1–205.
3. Микулин Г. И. Термодинамика смешанных растворов сильных электролитов. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия; 1968. 202–231.
4. Чарыкова М. В., Чарыков Н. А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука; 2003. с. 1–261.
5. Филиппов В. К. Системы, подчиняющиеся правилу Здановского. *Вестник ЛГУ. Серия: Физика и Химия.* 1977;3: 98–105.
6. Charykov N. A., Rumyantsev A. V., Keskinov V. A., Letenko D. G., Charykova M. V. Universal algorithm for calculation of liquid-vapor diagrams of quasi-simple multicomponent systems. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 2024;69(11): 4089–4097. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00307>
7. Сторонкин А. В. *Термодинамика гетерогенных систем.* Кн. 1. Ч. I, II. Л.: ЛГУ; 1967. 467 с.
8. Сторонкин А. В. *Термодинамика гетерогенных систем.* Кн. 2. Ч. III. Л.: ЛГУ; 1969. 270 с.
9. Мюнстер А. *Химическая термодинамика.* М.: Наука; 1971. 340 с.
10. Коржинский Д. С. *Теоретические основы анализа парагенезисов минералов.* М: Наука; 1973. 288 с.
11. Филиппов В. К. О связи между химическими потенциалами, давлением, температурой и составом в многокомпонентных многофазных системах. В сборнике трудов: *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений* / Под ред. А. В. Сторонкина и В. Т. Жарова. Ленинград: ЛГУ; 1973. Вып. 2. с. 20–36.
12. Филиппов В. К. Об условиях равновесия и устойчивости гетерогенных систем. В сборнике трудов: *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений* / Под ред. В. К. Филиппова. Ленинград: ЛГУ; 1992. Вып. 9. с. 6–33.
13. Стромберг А. Г. Семченко Д. П. *Физическая химия.* М.: Высшая школа; 2001. 529 с.
14. Pitzer K. S., Kim J. J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society.* 1974;96: 5701–5707. <https://doi.org/10.1021/ja00825a004>
15. Рабинович В. А., Хавин З. Я. *Краткий химический справочник.* Изд. 2-е, испр. и доп. Л: Химия; 1978. с. 285. Режим доступа: <http://es.niv.ru/doc/dictionary/chemical-manual/articles/660/parcialnye-davleniya-hcl-i-h2o.htm>
16. *Справочник химика.* Изд. 2-е, доп. / Под ред. Б. П. Никольского. Т. 3. М., Л.: Химия. 1964. с. 339.
17. Резник Ф. Я. Техника изопиesticкого определения давления пара растворов электролитов. В: *Вопросы физической химии растворов электролитов* / Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия. 1968. с. 222–239.
18. *Справочник по растворимости солевых систем.* 1975. Л.: Химия. Т. II-1. 552 с.
19. *Справочник по растворимости солевых систем.* 1973. Л.: Химия. Т. I-2. 568–1069 с.
20. *Справочник по растворимости солевых систем.* 1973. Л.: Химия. Т. I-1. 567 с.
21. Eusseltova J. Solubility of lithium nitrate in solutions of lithium halides. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly.* 2005;136(9): 1567–1572. <https://doi.org/10.1007/s00706-005-0345-4>
22. Armstrong H., Eyre J., Paddison W. Studies of the processes operative in solutions. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.* 1907;79: 570 and 1911;84: 128.
23. Сторонкин А. В., Маркузин Н. П. Исследование давления пара над насыщенными и ненасыщенными растворами хлорида калия в соляной кислоте. *Журнал физической химии.* 1955;29(1): 110–119.
24. *Справочник. Экспериментальные данные по растворимости многокомпонентных систем. Т. 2. Четырехкомпонентные и более сложные системы.* Кн. 1, 2. / Под ред. А. Д. Пельша. Л: Химия. 1975. 1063 с.

Н. А. Чарыков и др.

Универсальный алгоритм расчета фазовых равновесий жидкость – пар...

25. Ефимов Н. В., Розендорн Э. Р. *Линейная алгебра и многомерная геометрия*. Изд. 5. 2023. 552 с.

26. *Многомерная геометрия: учеб. пособие* / Под. ред. О. В. Якунина. Пенза: Изд-во ПГУ; 2013. 156 с.

27. Charykov N. A., Rumyantsev A. V., Semenov K. N., ... Blokhin A. A. Topological isomorphism of liquid-vapor, fusibility, and solubility diagrams. Analogues of Gibbs-Konovalov and Gibbs-Roozeboom laws for solubility diagrams. Processes. 2023;11(5): 1405. <https://doi.org/10.3390/pr11051405>

Информация об авторах

Чарыков Николай Александрович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4744-7083>
nchar'ykov@yandex.ru

Румянцев Алексей Вадимович, д. х. н., заведующий кафедрой инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3985-2086>
radioecology_dept@technolog.edu.ru

Кескинов Виктор Анатольевич, к. х. н., в. н. с. Центра “Веритас”, Казахстанский государственный технический университет (Усть-Каменогорск, Республика Казахстан).

<https://orcid.org/0000-0003-3227-122X>
keskinov@mail.ru

Семенов Константин Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. И. П. Павлова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2239-2044>
knsemenov@gmail.com

Герман Валерия Павловна, аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

ila02010@mail.ru

Куленова Наталья Анатольевна, к. х. н., заведующая Центра “Веритас”, Казахстанский государственный технический университет (Усть-Каменогорск, Республика Казахстан).

<https://orcid.org/0000-0002-7063-4899>
3007kulenova53@gmail.com

Чарыкова Марина Валентиновна, д. г.-м. н., профессор, заведующая кафедрой геохимии геологического факультета, Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8311-0325>
m-char@yandex.ru

Кескинова Мария Викторовна, ассистент кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8359-9594>
keskinova88@mail.ru

Аришинов Михаил Юрьевич, аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

ila02010@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2024; одобрена после рецензирования 24.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.