

Рудный Е.Б. (с) 1995. Все права защищены.

Evgenii@Rudnyi.Ru

<http://Evgenii.Rudnyi.Ru/>

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Небольшой комментарий, написанный в 2004 году.....	3
Введение.....	3
1. Общая постановка задачи.....	4
1.1. Введение.....	4
1.2. Роль компьютера.....	5
1.3. Термодинамическая модель.....	6
Этапы использования химической термодинамики.....	7
1.4. Общая постановка задачи.....	8
1.5. План курса.....	9
1.6. Вопросы.....	10
2. Математическая задача.....	10
2.1. Закон сохранения массы - формульная матрица.....	10
2.2. Стехиометрия - стехиометрическая матрица.....	12
2.3. Примеры записи формульной матрицы.....	14
2.4. Критерии равновесия.....	16
2.5. Нестехиометрическая и стехиометрическая формулировки.....	18
2.6. Вопросы.....	19
3. Химический потенциал.....	19
3.1. Концентрационная зависимость химического потенциала.....	19
3.2. Зависимость от давления и температуры.....	20
3.3. Пример: Ввод данных для расчета равновесного состава при использовании программы VCS.....	23
3.4. Пример: Моделирование равновесий в растворах.....	23
3.5. Вопросы.....	25
4. Нестехиометрические методы.....	25
4.1. Критерий равновесия - переход к дифференциалам.....	26
4.2. Единственность решения.....	27
4.3. Пример: Расчет равновесного состава при синтезе аммиака.....	28
4.4. Общая запись.....	29
4.5. Метод Ньютона-Рафсона решения системы нелинейных уравнений.....	30
4.6. Вопросы.....	31
5. Стехиометрические методы.....	31

5.1. Запись системы нелинейных уравнений в стехиометрической форме .....	31
5.2. Пример: Расчет равновесного состава при синтезе аммиака .....	33
5.3. Алгоритм расчета равновесного состава VCS (Villars-Cruise-Smith).....	34
5.4. Влияние изменения внешних параметров на равновесный состав .....	35
5.5. Вопросы .....	37
6. Неидеальный ассоциированный раствор и переход к другим внешним условиям.....	37
6.1. Неидеальный ассоциированный раствор.....	37
6.2. Пример: синтез аммиака при высоких давлениях .....	38
6.3. Критерии равновесия при постоянных объеме и давлении.....	39
6.4. Расчет равновесного состава при постоянных объеме и давлении (энтальпии и давлении) .....	40
6.5. Вопросы .....	41
7. Гетерогенные химические реакции с участием чистых веществ. Однокомпонентные системы.....	41
7.1. Приближение "точечная фаза".....	41
7.2. Расчет равновесного состава в системе без растворов - задача линейного программирования.....	42
7.3. Пример: расчет равновесного состава в системе алмаз+графит .....	43
7.4. Однофазные и многофазные таблицы термодинамических свойств .....	44
7.5. Построение диаграммы состояния однокомпонентной системы.....	45
7.6. Вопросы .....	46
8. Гетерогенные химические реакции с участием чистых веществ. Двухкомпонентные системы.....	46
8.1. Пример: расчет равновесного состава при разложении карбоната кальция.....	46
8.2. Правило фаз Гиббса для гетерогенных систем из точечных фаз .....	47
8.3. Диаграмма фазовых состояний.....	48
8.4. Графический способ расчета равновесного состава .....	50
8.5. Открытые системы - диаграмма стабильности фаз.....	50
8.6. Вопросы .....	52
9. Поиск минимума функции нескольких переменных.....	52
9.1. Расчет равновесного состава с участием растворов .....	52
9.2. Методы безусловной минимизации.....	53
9.3. NL - пакет на Бэйсике для безусловной минимизации.....	53
10. Двухкомпонентная система с простой эвтектикой.....	55
10.1. Модели неидеального раствора .....	55
10.2. Пример: расчет равновесного состава в двухкомпонентной системе с простой эвтектикой.....	57
10.3. Графический способ определения равновесного состава в двухкомпонентной системе .....	58
10.4. Расчет ликвидуса и эвтектики.....	59

10.5. Вопросы.....	60
11. Краткое описание программ.....	60
11.1. Программа СНЕТ - CHEmical Thermodynamics.....	60
11.2. Формат файла данных для программы VCS.....	61
11.3. Фортран.....	62
11.4. Бэйсик.....	63
11.5. Подготовка функции пользователя для использования пакета NL.....	64
11.6. Электронные таблицы Quattro Pro.....	65

## **Небольшой комментарий, написанный в 2004 году**

Я читал этот курс для студентов 313 группы Химического ф-та МГУ в 1993-2000 г. Это первый вариант курса, который действовал до 1997 года. Курс был построен на основе книги [2] и подпрограммы VCS, описанной в ней. В дальнейшем я поменял его таким образом, чтобы использовать программу Thermocalc, однако, я так и не записал новые лекции. На моем сайте вы найдете программу нового курса. Данный файл содержит старый вариант, который я перевел в pdf формат. Мне по-прежнему кажется, что это представляет интерес.

## **Введение**

Курс состоит из 14 лекций и 7 занятий в вычислительном практикуме.

В практикуме использовались следующие программы:

- СНЕТ - комплекс программ, объединяющий банк термодинамических данных индивидуальных веществ и программу для расчета равновесного состава (В.С. Люцарев - lvs@comp.chem.msu.su и К.В. Ермаков - ekv@comp.chem.msu.su).
- VCS - подпрограмма для расчета равновесного состава в приближении идеальный ассоциированный раствор + точечные фазы [2].
- F77L - компилятор алгоритмического языка ФОРТРАН. Необходим для работы с подпрограммой VCS.
- QPRO - электронные таблицы. Используются для построения графиков.
- NL - набор подпрограмм на Бэйсике для минимизации функций пользователя [5].
- QBASIC - интегрированная среда для работы с программой на языке Бэйсик.

## **ЛИТЕРАТУРА:**

- 1) Лекции.
- 2) Smith W.R., Missen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. 1982.
- 3) Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. М. МГУ, 1988.
- 4) Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: МГУ, 1987.
- 5) J.C.Nash, M.Walker-Smith. Nonlinear Parameter Estimation - An Integrated System in BASIC. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel 1987, 493 p.
- 6) Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. т.6. Физическая химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ. 1988.
- 7) Любой учебник по Фортрану.
- 8) Любой учебник по Бэйсику.

9) Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978-1982, в 4 томах.

10) Термические константы веществ. М.: ВИНТИ, 1963-1981, в 10 томах.Е.Б.

## 1. Общая постановка задачи

Термины:

Математическая формулировка задачи

Аналитическое решение

Численное решение

Диалоговый режим

Интегрированная среда

Пакетный режим

Библиотека подпрограмм

Термодинамическая модель

Равновесный состав

### 1.1. Введение

Цель настоящего курса - это решение задач химической термодинамики с использованием компьютеров. Предполагается, что вы уже знакомы с химической термодинамикой или ее изучение происходит параллельно. Задачей является не обоснование законов и уравнений термодинамики, а их практическое использование.

Развитие науки привело к тому, что во многих случаях при решении практических задач успешно работает следующая схема

Задача -> математическая модель -> решение

На первом этапе на базе известных законов природы записывается математическая модель, которая представляет из себя математическую задачу (решение системы алгебраических или дифференциальных уравнений, поиск экстремума функции многих переменных и т.д.).

Я.Г. Неуймин. "Обобщенная модель есть специфический объект, создаваемый с целью получения и (или) хранения информации, отражающей свойства, характеристики и связи объекта-оригинала, существенные для задачи, решаемой субъектом".

Математическая модель содержит

- начальные величины,
- эмпирические фундаментальные постоянные,
- неизвестные параметры.

На втором этапе математическая задача решается и находятся неизвестные параметры. Иногда достаточно одного решения при некотором наборе начальных условий, иногда интересуют функциональные зависимости неизвестных параметров от начальных условий.

В настоящее время в большинстве задач невозможно выразить зависимости неизвестных параметров от начальных условий в явном виде и единственным выходом остается численное решение задачи. Это приводит к появлению термина "математическое моделирование", что означает многократное решение задачи при разных начальных условиях с целью построения необходимых функциональных зависимостей в виде таблицы чисел.

Настоящий курс в основном связан со вторым этапом - численным решением задач химической термодинамики. Тем не менее, нужно не забывать про первый этап. Он является наименее формализуемой частью решения задачи и именно здесь необходимо глубокое знание химии, физики, биологии и т.д. Можно привести немало примеров, когда успешно находились решения математических задач, но они имели мало общего с рассматриваемым явлением из-за неточной

записи математической задачи. Однако, есть и обратные примеры, когда для правильно записанной математической задачи находились неправильные решения ввиду недостаточной квалификации исследователя в области численных расчетов.

В этой связи хочется отметить особую роль 13 группы, в которой у вас есть возможность одновременно изучить и химию, и расчетные методы. Я закончил 13 группу и могу сказать, что это очень помогло мне в дальнейшей научной карьере.

## 1.2. Роль компьютера

Задача исследователя - это составить реалистическую математическую модель изучаемого объекта. Записать систему уравнений, которую надо решить, функцию, экстремум которой необходимо найти и т.д. Далее можно применить разработанные математиками методы для решения математической задачи.

К сожалению, далеко не все математические задачи могут быть решены за приемлимое время. Важно найти компромисс, когда выбранные уравнения отражают наиболее существенные моменты с точки зрения исследователя, и, в то же время, их можно решить.

За последние двадцать лет произошло значительное увеличение доступной вычислительной мощности. Современный персональный компьютер дает нам возможность решения задач, которые раньше были просто недоступными. Мир просто изменился прямо на моих глазах.

Я получил возможность пользоваться

- настольным калькулятором в классе "Аккорд" в 1977 году (второй курс Химического ф-та);
- дисплеем, подсоединенным к БЭСМ-6 (этот компьютер занимал целый этаж
- на вычислительном центре университета) в 1979 году (на весь Химический ф-т было только одно рабочее место у дисплея, люди обычно считали через перфокарты);
- личным калькулятором в 1980 году во время выполнения дипломной работы,
- "компьютером" в лаборатории - ВСМ-15 (1 Кб оперативной памяти) в 1981 и ДЗ-28 (32 Кб ОЗУ) в 1982 годах (на обоих нужно было программировать в машинных кодах),
- дисплеем в лаборатории, подсоединенным к миникомпьютеру СМ-4, в 1985 году (внешний диск в несколько мегабайт, сантиметров 50 в диаметре, считался чудом техники),
- персональным компьютером в лаборатории на базе 8086 в 1989 году.

Несмотря на доступность мощных компьютеров и хороших алгоритмов, реализованных в виде программ и подпрограмм, без человека, умеющего квалифицированно ими пользоваться, все это значит не больше, чем кусок металлолома.

Проблемы:

- нужно решить, какую программу использовать,
- можно ли переформулировать задачу, чтобы ее можно было решить с
- имеющейся программой (свести задачу к предыдущей),
- нештатные ситуации. Вроде бы все сделано правильно, но ответа нет.
- Виновата ли программа, виноват ли пользователь.

Имеющиеся программ для численных расчетов можно разделить на два класса. К первому можно отнести программы под управлением меню, или интегрированные среды. При работе с ними пользователь может обладать сравнительно небольшой компьютерной квалификацией, поскольку программа, как говорят, дружелюбна по отношению к пользователю. Однако этот класс программ, как правило, плохо подходит для решения серьезных научных задач. Причина заключается в их ограниченности. Практика показывает, что как только потребуются сделать что-нибудь серьезное, то именно это оказывается невозможным.

Ко второму классу относятся библиотеки подпрограммы, написанные на некотором алгоритмическом языке. Чтобы ими воспользоваться, необходимо написать основную программу, где нужно описать ввод, вывод и обращение к подпрограммам из библиотеки. Для этого требуется существенно большая компьютерная подготовка, но зато можно сделать именно то, что требуется.

Последнее замечание. Неотъемлимое свойство современного компьютерного мира - непрерывные изменения. Если вы хотите удержаться на плаву, то придется много раз менять языки программирования, компьютеры и операционные системы. Важно уметь выделить основное, отделить его от частных конкретностей реализации, и очень важно не потерять способность переучиваться.

### 1.3. Термодинамическая модель

Уравнения термодинамики относятся к термодинамической системе. Следствие: при написании и обсуждении уравнений необходимо помнить к какой системе они относятся. Если записано термодинамическое уравнение, но неизвестно к чему оно относится, то, как правило, очень трудно сказать правильное оно или нет.

Эткинс (метафора): Система - эта часть вселенной, которая нас особенно интересует.

Но, внимание. Системы, к которым будут относиться записываемые уравнения, не реальные, а идеализированными. Здесь уместно введение слова модель.

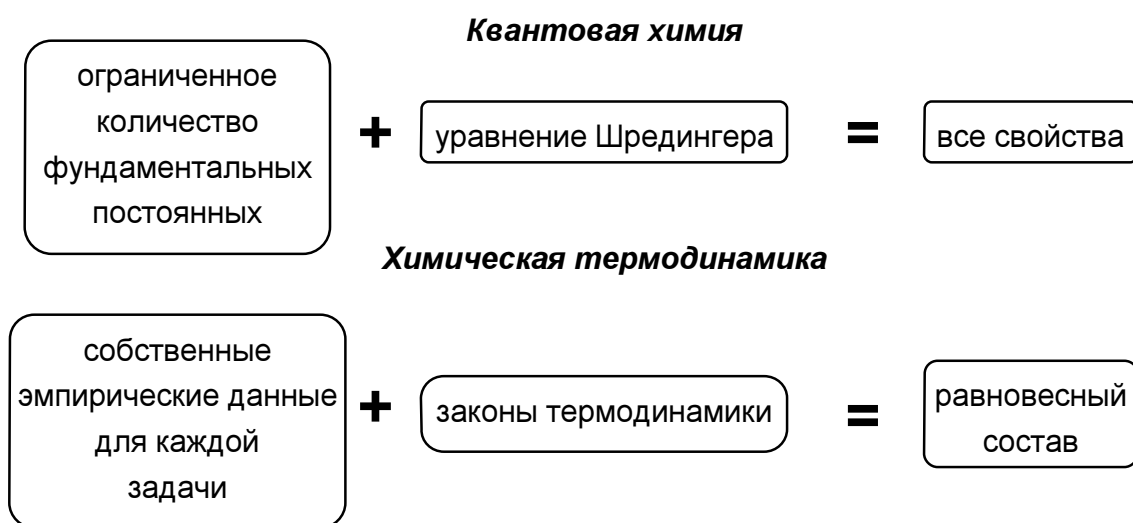
Воронин: Система - это модель реального объекта, отражающая его существенные для термодинамики качественные и количественные признаки.

Насколько хорошо выбранная модель описывает реальный мир? Ответ на этот вопрос требует высокой квалификации исследователя. Связь между термодинамической моделью и внешним миром нельзя формализовать и поручить компьютеру. Но связь между уравнениями и выбранной термодинамической моделью должна быть однозначна и это будет вашей обязанностью для каждого записанного уравнения говорить, что за модель ему соответствует.

Курс физической химии поможет в ответе на вопрос о связи моделей и реального мира. Настоящий курс посвящен численному анализу априорно выбранных термодинамических моделей.

Важная особенность термодинамических моделей связана с тем, что они неизбежно содержат много эмпирических данных. Для прояснения этого момента сравним термодинамические модели с квантовомеханическими.

#### Сравнение квантовомеханических и термодинамических моделей



Квантовая механика:

Несколько фундаментальных + уравнение Шредингера => все свойства, постоянных какие угодно (масса электрона, протона, нейтрона, постоянная Планка и т.д.)

Термодинамика:

Эмпирические данные + законы термодинамики => термодинамическая модель (равновесный состав)

Основное отличие термодинамики от квантовой химии связано с тем, что для каждой задачи будут требовать свои собственные эмпирические данные. В чем же тогда смысл использования термодинамических моделей? Постепенно вы увидите сами, а в нескольких словах это можно выразить диаграммой

*Этапы использования химической термодинамики*

1) Задача

2) термодинамический анализ

3а) термодинамическая модель, содержащая неизвестные эмпирические данные

3б) какие эксперименты необходимо провести, чтобы измерить требуемые эмпирические данные

4) лабораторные эксперименты

5) Численная термодинамическая модель, которая дает количественное описание данного процесса (расчет равновесного состава).

1) Задача

2) термодинамический анализ

3а) термодинамическая модель, содержащая неизвестные эмпирические данные

3б) какие эксперименты необходимо сделать, чтобы измерить требуемые эмпирические данные

4) лабораторные эксперименты

5) Численная термодинамическая модель, которая дает количественное описание данного процесса (расчет равновесного состава).

По мере накопления эмпирические данные табулируются и помещаются в справочники, что иногда позволяет заменить пункт 4 на работу со справочниками.

Существующие термодинамические справочники можно назвать моделью неорганической химии, поскольку при их использовании можно узнать количественные ответы на традиционные вопросы - идет ли реакция, не идет и до какой степени (но только для тех веществ, термодинамические свойства которых известны).

Если вы изучаете новые вещества (например, обладающие высокотемпературной сверхпроводимостью), то их наверняка нет в справочниках. В этом случае необходимы новые термодинамические эксперименты (экспериментальная химическая термодинамика).

Но даже и при использовании справочников возникают проблемы. Иногда, но так уж и редко, разные базы данных (справочники) дают разные численные значения для термодинамических свойств одно и того же объекта. Причина связана с недостаточной изученностью и противоречивостью имеющихся экспериментальных данных. Какое число выбрать? Эта проблема не имеет формализованного решения. Для ее решения необходимо быть экспертом в области экспериментальной химической термодинамики.

## 1.4. Общая постановка задачи

Коротко задачу курса можно определить как расчет равновесного состава многофазной и многокомпонентной системы при заданных значениях термодинамических свойств (стадия 5 на диаграмме, представленной выше).

Понятие "равновесие" подробно разбирается в курсе химической термодинамики. Коротко его можно определить как

- независимость от времени
- независимость от истории
- устойчивость к флуктуациям
- независимость от позиции внутри системы
- Итак, термодинамические модели - это равновесные модели. Когда можно применять равновесные модели? Когда имеет смысл сопоставлять равновесный состав с реальным миром (где равновесия, похоже нет)?

1) Велики скорости реакций: двигатель ракеты, высокотемпературные процессы, аналитическая химия (ионные равновесия). Велико время наблюдения: геологические процессы.

2) Расчет равновесного состава можно использовать как ориентир для системы с кинетическими ограничениями:

- степень максимального превращения в химическом реакторе (может и не стоит пытаться получать вещество таким путем, или надо просто подольше подержать, или может быть лучше избежать достижения равновесия),

- максимально возможная ЭДС,

- идеальное разделение (теоретические тарелки в хроматографии).

Сделаем более точные предположения о рассматриваемой системе.

Чаще всего будет рассматриваться закрытая система, когда нет обмена веществом с окружением. Система может состоять из нескольких фаз. Кстати, открытую систему всегда можно представить как подсистему закрытой системы.

Существует следующая терминология, часто встречающаяся в химии. Если превращения происходят внутри одной фазы - это химические равновесия (синтез аммиака). Если есть перенос вещества между фазами - это фазовые равновесия (плавление льда, испарение воды). Возможна комбинация этих явлений - гетерогенные химические реакции (разложение карбоната кальция).

С математической точки зрения разница не такая и большая. В курсе будет рассматриваться общая задача - расчет химических и фазовых равновесий.

Перечислим условия, которые не будут учитываться. Мы будем пренебрегать

- поверхностными эффектами (силы поверхностного натяжения)
- механические деформации (анизотропия в твердых телах)
- внешними полями (невесомость, нет магнитного поля)
- макроскопической кинетической энергией (система покоится)
- ядерными реакциями

Если вам встретилась задача, где эти эффекты важны, то используемые уравнения должны быть немного, а может быть и много, изменены.

Свойства закрытой системы:

- закон сохранения массы, постоянный элементный состав.



- (условия материального баланса),
- закон сохранения заряда.

Задача:

Заданное количество исходных веществ (известен начальный элементный состав) помещается в закрытый сосуд. Необходимо определить равновесный фазовый и химический состав.

В такой формулировке задача не определена однозначно. Необходимо еще задать внешние условия.

Наиболее важным случаем является условие постоянства температуры и давления (сосуд помещен в термостат и закрыт поршнем, который может двигаться и который оказывает постоянное давление на систему). Для химии это достаточно естественный случай, а для математики - одна из наиболее простых задач. Хорошие алгоритмы для расчета равновесного состава разработаны именно для решения этой задачи и реализуют поиск минимума энергии Гиббса системы при данных ограничениях.

Возможны и другие задачи, например:

- постоянные температура и объем (закрытый химический реактор),
- постоянные энтальпия и объем (горение пламени).

В этих случаях проще всего свести задачу к предыдущей.

## 1.5. План курса

Наша задача, в основном, будет связана с минимизацией энергии Гиббса системы при постоянных температуре и давлении. Важно представлять соответствующую математическую задачу - уметь записывать явный вид минимизируемой функции.

Для минимизации энергии Гиббса в большинстве случаев будет использоваться подпрограмма VCS. Отличием ее от других подобных программ является то, что она

- достаточно хорошо документирована,
- позволяет одновременно рассматривать и гомогенные, и гетерогенные системы,
- как показывает мой личный опыт, надежна и эффективна в решении не только учебных, но и научных задач.

Здесь необходимо понять приближения, используемые подпрограммой, чтобы знать в каких случаях ее можно применять, и что можно сделать, когда нужно решить более общую задачу.

Мы начнем со случая гомогенных химических равновесий (рассматриваемая система состоит из одной фазы). На этом примере мы научимся использовать программу СНЕТ вначале на операторском уровне, а затем посмотрим как можно непосредственно обращаться к VCS в более сложных задачах.

Дальнейшим усложнением задачи будет выход за рамки приближения идеальных ассоциированных растворов и переход к случаю других внешних переменных. Мы увидим, что эти задачи можно также решать с использованием подпрограммы VCS, но при этом потребуется организация внешнего итерационного цикла.

Следующий этап - гетерогенные равновесия, когда в системе могут образовываться несколько фаз. Мы увидим к каким отличиям это приводит и в уравнениях, и в результатах. При отсутствии растворов задача становится даже проще, чем для гомогенных равновесий - часто ответ можно получить без процедуры минимизации (диаграмма стабильности фаз). В общем случае, все становится гораздо сложнее, универсальных хороших программ уже нет, и мы закончим тем, как можно найти минимум непосредственно задаваемой функции пользователя (на примере пакета подпрограмм на БЭЙСИКе).

## 1.6. Вопросы

Приведите примеры равновесных, стационарных и нестационарных состояний.

Приведите пример химической проблемы, где расчет равновесного состава может сыграть решающую роль. Попробуйте сформулировать проблему в виде задачи - укажите что дано, и что необходимо найти. Какие термодинамические свойства должны быть известны для решения задачи?

Приведите пример химической проблемы, где расчет равновесного состава будет практически бесполезен.

## 2. Математическая задача

Термины:

Элементный состав

Вектор чисел молей элементов

Химический состав

Вектор чисел молей веществ

Формульная матрица

Формульный вектор

Число линейно независимых компонентов

Число линейно независимых реакций

Стехиометрический вектор

Стехиометрическая матрица

Энергия Гиббса

Химический потенциал

Используемые математические символы:

$b_k$   $k = 1, \dots, M$  элементный состав, числа молей элементов

$\vec{b} = \{b_k\}$  вектор чисел молей элементов

$n_i$   $i = 1, \dots, N$  химический состав, числа молей веществ

$\vec{n} = \{n_i\}$  вектор чисел молей веществ

$a_{ki}$  число атомов  $k$ -ого элемента в  $i$ -ой молекуле

$\mathbf{A} = \{a_{ki}\}$  формульная матрица

$C = \text{rank}(\mathbf{A})$  число линейно независимых компонентов

$R = N - C$  число линейно независимых реакций

$\vec{v}_j$ ,  $j = 1, \dots, R$  стехиометрический вектор

$\mathbf{N} = \{\vec{v}_j\}$  стехиометрическая матрица

### 2.1. Закон сохранения массы - формульная матрица

Цель настоящей лекции - записать математическую задачу, соответствующую нахождению равновесного состава исследуемой системы, в которой протекают химические и фазовые реакции.

При рассмотрении закрытых систем при постановке задачи необходимо задать элементный состав - количества молей элементов, из которых образована система, или начальный химический состав (числа молей веществ, помещаемых в систему). В качестве неизвестных, подлежащих определению, выступают равновесные числа молей веществ (равновесный состав).

Мы начнем с рассмотрения соотношений, следующих из закона сохранения массы:

$$m = \text{const.}$$

В таком виде уравнение малоинформативно. В отсутствие ядерных реакций сохраняется не только общая масса системы, но и количества элементов. Химический состав может меняться, элементный состав должен оставаться постоянным. Соответствующие уравнения между количествами элементов и химических соединений удобнее записывать, если использовать числа молей элементов ( $b_k$ ) и числа молей химических веществ ( $n_j$ ).

Каждое химическое соединение характеризуется химической формулой, которая показывает сколько атомов данного элемента входит в молекулу или формульную единицу вещества. Соответствующие индексы ( $a_{ki}$ ) образуют формульную матрицу, с записи которой должно начинаться решение любой задачи на расчет равновесного состава.

Рассмотрим пример закрытой системы, в которой смешано 10 молей водорода и 10 молей азота с целью синтеза аммиака (известен начальный химический состав, система образована двумя элементами  $M = 2$ ). В системе будут проходить химические реакции, числа молей химических веществ будут меняться. В то же время, числа молей элементов азота и водорода должны быть постоянными

$$b_{\text{H}_2} = 20 \text{ молей и } b_{\text{N}_2} = 20 \text{ молей.}$$

Наш интересуют числа молей  $n_j$  веществ, которые могут образовываться. Они будут внутренними переменными, которые могут меняться в ходе химических реакций.

Обратите внимание, что перед нахождением равновесного состава необходимо перечислить все вещества, которые могут образовываться. Если указаны только элементы, то математическую задачу записать вообще нельзя. Здесь возникает вопрос, а где остановится? Надо ли включить атомарный водород H, атомарный азот N, гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  и т.д. В общем случае ответ - да. Чем больше возможных веществ включено в расчет, тем лучше.

Если не включить в расчет вещество, которое устойчиво при равновесии (в рассматриваемом примере аммиак, молекулярные водород или азот), то полученное решение будет явно неправильным. С этой точки зрения, проще включить все, что есть - решение покажет, каких веществ будет мало, а каких много.

Естественно, при выборе веществ можно опираться на химическую интуицию. В нашем примере она должна подсказать, что включение в расчет трех веществ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ , должно быть достаточным. Но с другой стороны, представьте, что вам нужно рассчитать равновесный состав системы из азота и водорода при 2000 K и 100000 атм. Здесь с химической интуицией, наверно, будет сложнее, а в ходе математического решения новых веществ возникнуть не может.

Тем не менее, необходимо помнить про то, что нельзя просто перечислить вообще все соединения и молекулы, какие придут в голову. Причина заключается в том, что для расчета равновесного состава нужно знать термодинамические свойства включенных веществ. Обычно можно положиться на термодинамические справочники: если химического соединения там нет (например,  $\text{NH}_5$ ), то данное соединение, скорее всего, неустойчиво (оно не встречалось в проведенных экспериментах). Но, конечно, всегда можно попасть в такую ситуацию, где термодинамические данные просто отсутствуют, поскольку необходимые эксперименты не проводились.

В нашем примере оставим только четыре вещества  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Включение гидразина противоречит химической интуиции, но оно необходимо, чтобы несколько усложнить пример.

Итак, конечная формульная матрица в примере и соответствующая связь между числами молей элементов и химических соединений показаны ниже

$$\begin{matrix} & \text{H}_2\text{N}_2 & \text{NH}_3 & \text{N}_2\text{H}_4 \\ \text{H} & (2 & 0 & 3 & 4) \\ \text{N} & (0 & 2 & 1 & 2) \end{matrix} \quad (\text{ex. 1})$$

Балансовые соотношения выглядят так

$$\begin{aligned} b_{\text{H}} &= 2n_{\text{H}_2} + 3n_{\text{NH}_3} + 4n_{\text{N}_2\text{H}_4} \\ b_{\text{N}} &= 2n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + 2n_{\text{N}_2\text{H}_4} \end{aligned} \quad (\text{ex. 2})$$

В общем виде уравнения связи записываются для каждого элемента уравнением (1)

$$\sum_i a_{ki} n_i = b_k \quad (2.1)$$

где суммарное число молей элемента рассчитывается суммированием чисел молей элемента, входящих в каждое вещество. Часто уравнения в таком виде называют балансовыми. Матричная запись балансовых соотношений представлена уравнением (2).

$$\mathbf{A} \vec{n} = \vec{b} \quad (2.2)$$

Это и есть закон сохранения массы для химической системы без протекания ядерных реакций.

Следует отметить, что если в реакциях участвуют заряженные частицы, закон сохранения массы нужно дополнить законом сохранения заряда. Это достигается естественным образом при добавления электрона к химическим элементам.

Уравнения 2.1 и 2.2 задают  $M$  ограничений на  $N$  неизвестных, следующих не из термодинамики, а из общей химии. С математической стороны говорят, что  $N$  переменных не являются независимыми и между ними есть уравнения связи.

Важной характеристикой системы является ранг формульной матрицы

$$C = \text{rank}(\mathbf{A}).$$

Будем называть его числом линейно независимых компонентов

$$C \leq M.$$

Если число независимых компонентов меньше числа элементов, это означает, что некоторые из балансовых уравнений линейно зависимы между собой и их, без уменьшения общности, можно исключить из рассмотрения.

## 2.2. Стехиометрия - стехиометрическая матрица

Балансовые соотношения 2.1 и 2.2 полностью выражают закон сохранения массы. Поскольку при их записи химические реакции не использованы, то это означает, что расчет равновесного состава можно провести без рассмотрения химических реакций вообще. Это согласуется с утверждением, что равновесный состав не зависит от пути его достижения.

Иногда удобно переписать уравнения 2.1 и 2.2 с участием химических реакций. Причиной может быть химические соображения (без химических реакций невозможно ввести константу равновесия) или математические (всегда полезно иметь несколько эквивалентных выражений).

Уравнения 2.1 и 2.2 представляют из себя систему линейных уравнений -  $C$  линейно независимых уравнений с  $N$  неизвестными. Давайте запишем решение этой системы в общем виде. Число возможных линейно независимых решений зависит от величины

$$R = N - C$$

которую будем называть числом линейно независимых реакций. В примере с аммиаком  $R = 4 - 2 = 2$ .

Если  $R = 0$ , то это означает, что в рассматриваемой системе химические реакции невозможны.

$$R = 0, N = C = \text{rang}(A)$$

В этом случае, собственно говоря, решать и ничего. Решение единственно ( $N$  уравнений с  $N$  неизвестными) или решения вообще нет. В последнем случае говорят, что вектор элементного состава несовместим с формульной матрицей.

При написании программ нужно помнить про этот случай,  $R = 0$ . Так, в в подпрограмме VCS такой вариант не предусмотрен - программа просто вылетает (не хватает оператора if для соответствующей проверки).

Наиболее химический случай - это  $R > 0$ . В этом случае система уравнений 2.1 недоопределена. Имеется бесконечное число решений, из которых только одно соответствует равновесному составу. Для нахождения этого единственного решения только закона сохранения массы недостаточно и необходимо будет обратиться к законам термодинамики.

Запишем все возможные решения в явном виде. Для этого начнем с решений однородной системы уравнений (2.3)

$$A \vec{v}_j = \vec{0}, \quad \vec{v}_j \neq \vec{0} \quad (2.3)$$

Будем называть решения однородной системы уравнений 2.3 стехиометрическими векторами. Среди возможных решений только  $R = N - C$  являются линейно независимыми.

В нашей примере возможно ввести два линейно независимых стехиометрических вектора и они показаны на рисунке

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 3 & 4 \\ 0 & 2 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -3 \\ -1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 2 & 0 & 3 & 4 \\ 0 & 2 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{ex. 3})$$

Решения однородной системы названы стехиометрическими векторами, поскольку это и есть привычные нам химические реакции. Давайте это увидим. Перепишем уравнение для первого стехиометрического вектора в виде

$$-3 \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} - 1 \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} + 0 \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{ex. 4})$$

Теперь осталось заменить формульные вектора на названия соответствующих химических веществ. Результат



Аналогичная реакция для второго стехиометрического вектора имеет вид



В общем виде мы имеем уравнение 2.4.

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0 \quad (2.4)$$

Итак, решения однородной системы уравнений 2.3 и есть общепринятые химические реакции. Стехиометрические вектора состоят из стехиометрических коэффициентов, где для продуктов записываются положительные величины, а для реагентов - отрицательные.

Если мы знаем решение однородной системы уравнений, то можно записать все решения исходной системы 2.2 в виде уравнения 2.5

$$\vec{n} = \vec{n}_o + \sum_j \xi_j \vec{v}_j \quad (2.5)$$

где  $n_o$  - любое решение системы уравнений 2.2 (вектор начального химического состава), а однородные решения умножаются на произвольные числа. Последние (обозначены греческими буквами  $\xi$ ) будем называть химическими переменными.

В нашем примере протекает две химических реакции и уравнение 2.5 принимает вид

$$\begin{pmatrix} n_{H_2} \\ n_{N_2} \\ n_{NH_3} \\ n_{N_2H_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{o,H_2} \\ n_{o,N_2} \\ n_{o,NH_3} \\ n_{o,N_2H_4} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -3 \\ -1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} \xi_1 + \begin{pmatrix} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \xi_2 \quad (\text{ex. 5})$$

Обратите внимание на размерность: компоненты формульной матрицы  $a_{ki}$  и стехиометрические коэффициенты  $v_{ij}$  безразмерны, а химические переменные имеют размерность чисел молей.

Еще одно определение - полная стехиометрическая матрица  $N$  - это все независимые стехиометрические вектора вместе взятые. Формульная и стехиометрическая матрицы связаны уравнением 2.7

$$A n = A n_o + \sum_j \xi_j A v_j \quad (2.6)$$

$$A N = 0 \quad (2.7)$$

Ранг стехиометрической матрицы равен  $R$ .

Введение химических реакций дает возможность преобразования набора неизвестных. Уравнения 2.5 позволяют вместо  $N$  зависимых между собой чисел молей химических веществ ввести  $R$  независимых химических переменных. Во-первых, количество неизвестных уменьшается, во-вторых, с независимыми переменными проще работать. В-третьих, при этом получены химические реакции, без которых трудно представить себе химическую термодинамику.

Помимо системы уравнений 2.2 на искомые числа молей химических веществ наложено еще одно ограничение. Оно достаточно очевидно, но важно не забыть про него при нахождении решения. Все числа молей должны быть неотрицательны

$$n_i \geq 0$$

Это приводит к тому, что для химических переменных существует область допустимых значений - химические переменные могут меняться только в ограниченной области значений.

### 2.3. Примеры записи формульной матрицы

Формульная матрица полностью задает все возможные превращения в системе. Именно формульная матрица определяет линейно-независимый набор реакций (матрица  $N$ ), которые могут протекать в системе.

Существуют формальные алгоритмы построения стехиометрической матрицы из формульной (алгоритм Смита и Миссена). При их использовании можно формально уравнять окислительно-

восстановительные реакции, не думая про степени окисления. Мы не будем рассматривать алгоритмы, а ограничимся только двумя примерами.

Первый пример связан с системой, в которой могут образовываться фосфаты натрия из оксида натрия и оксида фосфора и формульная матрица имеет вид

	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaPO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Na	2	0	1	3	4
P	0	2	1	1	2
O	1	5	3	4	7

Формальный анализ матрицы показал бы, что ее ранг равен двум. Один из способов формального анализа является аналог процедуры Гаусса-Жордана построение правой треугольной матрицы. В треугольной матрице ранг равен количеству ненулевых диагональных элементов. В ходе процедуры нужно вычитать строки друг из друга и, если необходимо (появился ноль на диагонали), переставлять строки.

Неформально это проще увидеть из химических соображений. Можно записать три линейно независимых химических реакции (образование каждого фосфата из оксидов), а значит

$$R = N - C, 3 = 5 - C$$

$$C = 2$$

Если, как в примере число независимых компонентов меньше числа элементов, то в конкретных расчетах можно упростить вид формульной матрицы, уменьшив число строк до числа независимых компонентов.

Для этого вместо элементов можно записать независимые компоненты, в качестве которых в нашем примере можно взять оксиды. Тогда матрица примет вид

	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaPO <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Na <sub>2</sub> O	1	0	0.5	1.5	2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	1	0.5	0.5	1

Такая формульная матрица проще, чем предыдущая с математической точки зрения и имеет более наглядный химический смысл. Она подчеркивает, что в ходе превращений соотношения между кислородом и натрием, кислородом и фосфором не меняются.

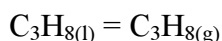
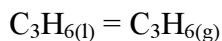
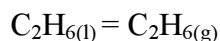
Второй пример связан с процессами испарения трех углеводородов. Предположим требуется дать термодинамическое описание системы, состоящей из жидкой и газовой фазы, в которых присутствуют C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. С первого взгляда формульная матрица могла бы иметь такой вид

	C <sub>2</sub> H <sub>6(ж)</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6(г)</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6(ж)</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6(г)</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8(ж)</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8(г)</sub>
C	2	2	3	3	3	3
H	6	6	6	6	8	8

Ранг матрицы равен числу элементов, но здесь возникает следующая проблема. В такой системе возможно четыре линейно независимых реакции

$$R = N - C, 4 = 6 - 2$$

Это означает, что в дополнение к процессам испарения



будет добавляться и химическая реакция, например



Проблема в том, что последняя реакция кинетически заторможена и не происходит при испарении углеводородов. Для учета этого необходимо увеличение числа строк формульной матрицы - увеличение числа независимых компонентов. Это оказывается возможным, ниже приведен вариант формульной матрицы, учитывающий только процессы испарения без химических реакций

	$C_2H_6(ж)$	$C_2H_6(г)$	$C_3H_6(ж)$	$C_3H_6(г)$	$C_3H_8(ж)$	$C_3H_8(г)$
$C_2H_6(ж)$	1	1	0	0	0	0
$C_3H_6(ж)$	0	0	1	1	0	0
$C_3H_8(ж)$	0	0	0	0	1	1

## 2.4. Критерии равновесия

Итак, закона сохранения массы для определения равновесного состава недостаточно. Число неизвестных  $N$  больше числа уравнений баланса  $C$ . Не хватает  $R = N - C$  уравнений.

На помощь приходят законы термодинамики, и, прежде всего, - второй закон. При самопроизвольных превращениях энтропия изолированной системы возрастает, следовательно, при равновесии энтропия изолированной системы будет максимальна.

$$S \rightarrow \max, U, V = \text{const}$$

Для неизолированной системы можно, опираясь на второй закон термодинамики, вывести другие, более удобные на практике формулировки.

$$U \rightarrow \min, S, V = \text{const}$$

$$H \rightarrow \min, S, p = \text{const}$$

$$A \rightarrow \min, V, T = \text{const}$$

$$G \rightarrow \min, p, T = \text{const}$$

Мы будем работать, в основном, с последней записью. Как уже говорилось, условие постоянства температуры и давления достаточно хорошо подходит к химическим задачам и приводит к более простому математическому решению.

Следующий рисунок дает качественное представление о стоящей задаче.



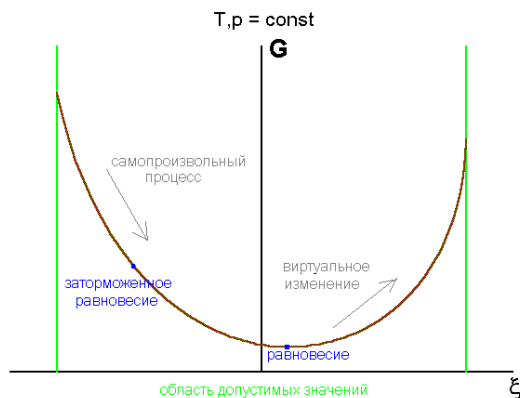


Рис. 2.1.

Температуры, давление и количества молей элементов в системе постоянны. Минимум энергии Гиббса ищется в пространстве химических переменных (на рисунке предстален график для случая протекания только одной химической реакции, в реальности должна быть многомерная картина).

Химические переменные могут меняться в некоторой области допустимых значений, связанной с неотрицательностью чисел молей химических веществ. Одна точка - минимум энергии Гиббса - является равновесным состоянием. Все остальные точки соответствуют неравновесным состояниям.

Как рассчитать энергию Гиббса для неравновесных состояний? Для этого вводится понятие заторможенного равновесия. Представим себе, что реакция кинетически заторможена и может протекать только в присутствии катализатора. Тогда можно реализовать любую точку на кривой, изображенной на рис. 2.1, вынув в подходящий момент катализатор. Без катализатора установится термическое и механическое равновесия и для такого состояния вполне можно рассчитать энергию Гиббса по законам равновесной термодинамики.

Другая логическая проблема связана с тем, что химические переменные самопроизвольно меняются (в присутствии катализатора в приведенном примере) только в сторону достижения равновесия. Как может химическая переменная изменяться после достижения химического равновесия? Для ответа на этот вопрос вводится понятие виртуального (кажущего) изменения. Это означает, что в математической задаче будет ищется минимум относительно всех гипотетических, а не реальных, перемещений из положения равновесия. Если виртуальный переход в любое соседнее состояние приводит к увеличению энергии Гиббса, то это и означает, что мы находимся в состоянии равновесия. Единственное условие - виртуальные изменения должны подчиняться внешним ограничениям, они не должны нарушать уравнение материального баланса и постоянство внешних переменных.

Одна из трудностей, возникающих при изучении термодинамики, это отсутствие наглядного ответа на вопросы - что такое энтропия? что такое энергия Гиббса? Одно из решений, которое полезно использовать на первом этапе изучения термодинамики, дает операционализм.

Согласно философскому энциклопедическому словарю, 1983 г. (если отбросить некоторую прямолинейность, то он не так уж и плох), операционализм это

"Субъективно-идеалистическое направление в методологии и философии науки, сводящее теоретическое знание к эмпирическим процедурам измерения."

"Смысл того или иного понятия синонимичен соответствующему множеству операций."

Как и любая философия, операционализм не может объяснить все. Но он очень полезен при изучении термодинамики. Мне кажется, что направление операционализма и сложилось под влиянием термодинамики.

Смысл операционализма в том, что вопрос типа

- что такое энергия Гиббса?

считается тождественным

- как можно измерить энергия Гиббса?

Если в голове держится набор экспериментов, из которых рассчитана данное значение энергии Гиббса одного моля воды, то это и есть все, что можно сказать про энергию Гиббса воды.

Возможно такая точка зрения покажется ущербной, но она очень хорошо работает в термодинамике. Это тот минимум, который необходим для понимания термодинамики - глядя на численные значения термодинамических свойств нужно представлять себе откуда они взялись. После этого можно предложить свои варианты ответа на вопрос, что такое энергия Гиббса, но только после этого.

## 2.5. Нестехиометрическая и стехиометрическая формулировки

Для постановки математической задачи необходим явный вид энергии Гиббса как функции чисел молей химических веществ.

Энергия Гиббса гетерогенной системы задается уравнением (2.8)

$$G = \sum_{\alpha} G_{\alpha} \quad (2.8)$$

Оно достаточно очевидно.

Для каждой фазы выполняется уравнение (2.9)

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (2.9)$$

Это уравнение является точным термодинамическим соотношением и следствием аддитивности (экстенсивности) энергии Гиббса. Оно получается при использовании теоремы Эйлера для однородных функций первого порядка.

В уравнение 2.9 входят химические потенциалы веществ, составляющих данную фазу. Это, ни в коем случае, не константы, а функции температуры, давления и чисел молей

$$\mu = \mu(T, p, n_i) = \mu(T, p, x_i) \quad (2.10)$$

В отличие от энергии Гиббса химические потенциалы - это интенсивные величины. Они зависят только от состава фазы, но не от ее количества. Поэтому иногда обсуждение удобно проводить в новых переменные - число молей фазы  $n$  и состав фазы  $x_i$

$$x_i = n_i/n, \quad n = \sum_i n_i \quad (2.11)$$

Для простоты, чтобы избежать множества индексов, пока ограничимся случаем расчета равновесного состава в гомогенной химической системе. Тогда, уравнение (2.12)

$$\begin{aligned} \min_{n_i} \sum_i n_i \cdot \mu_i(n_i) \\ \vec{A} \vec{n} = \vec{b} \\ n_i \geq 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

дает окончательную математическую задачу для нахождения равновесного состава. При записи уравнения не использованы представления о химических реакциях, поэтому такая запись математической задачи и соответствующие алгоритмы нахождения минимума (2.12) называются нестехиометрическими.

Задача (2.12) называется условной минимизацией, поскольку минимум по числам молей ищется при ограничениях, задаваемых уравнениями материального баланса.

Можно решить уравнения материального баланса (см. уравнение 2.5) и перейти от набора чисел молей к набору химических переменных. При подстановке (2.5) в (2.12) получается стехиометрическая формулировка задачи расчета равновесного состава

$$\min_{\xi_j} \sum_i n_{o,i} \cdot \mu_i(\xi_j) + \sum_j \xi_j \cdot \Delta_r \mu_j(\xi_j) \quad (2.13)$$

$$\xi_j \in \text{о.д.з.}$$

Задача (2.13) относится можно отнести к безусловной минимизации, поскольку химические переменные независимы между собой. Единственным отличием является то, что химические переменные должны находиться в области допустимых значений. Алгоритмы нахождения минимума (2.13) называют стехиометрическими.

Естественно, что задачи (2.12) и (2.13) должны приводить к одному результату. Это две разные записи одного и того же явления.

В стехиометрической формулировке появилось выражение  $\sum_i \nu_{ij} \mu_i$  которое в (2.13) обозначено как  $\Delta_r \mu_j$ . По историческим причинам эта величина часто обозначается как  $\Delta_r G_j$

$$\Delta_r \mu_j = \sum_i \nu_{ij} \mu_i = \Delta_r G_j \quad (2.14)$$

и называется энергия Гиббса химической реакции. Это источник постоянной путаницы при изучении химической термодинамики, поскольку, на самом деле, энергия Гиббса химической реакции в уравнении (2.14) имеет довольно мало общего с энергией Гиббса системы в уравнении (2.9).

## 2.6. Вопросы

Могут ли в формульной матрице присутствовать одинаковые формульные вектора? Если да, то приведите примеры.

Покажите, что для произвольно взятой системы число линейно независимых реакций  $R$  неотрицательно.

Приведите пример химической системы, в которой  $R = 0$ , а уравнения 2.1 не имеет решения.

Проверьте, что уравнение 2.5 является решением системы уравнений 2.2 (см. уравнение 2.6).

Запишите область допустимых значений для химических переменных, введенных в примерах ex 1 – 5 (уравнения 2.3 и 2.5).

Запишите математическую задачу для расчета равновесного состава в примере с синтезом аммиака в нестехиометрической и стехиометрической формулировке.

## 3. Химический потенциал

Термины:

Стандартное состояние

Стандартный химический потенциал

Энергия Гиббса образования

Энтальпия образования

Идеальный ассоциированный раствор

### 3.1. Концентрационная зависимость химического потенциала

Для окончательной постановки математической задачи необходимо подставить в уравнения (2.12) и (2.13) конкретные выражения для химических потенциалов всех составляющих веществ. Сразу же отметим, что невозможно измерить абсолютное значение внутренней энергии, а

следовательно, и энергии Гиббса, и химического потенциала. Измерению доступны только разности перечисленных термодинамических величин. Это не вызывает принципиальных трудностей, поскольку значения химических переменных, отвечающих равновесию, зависят не от абсолютной величины энергии Гиббса системы, а только от разности химических потенциалов веществ. Последнее утверждение можно обосновать в рамках стехиометрической формулировки (уравнение 2.13).

В практической работе выбираются уровни отсчета. Когда необходимо привести численное значение химического потенциала, то приводят разницу между значением химического потенциала при данных условиях и заранее выбранным уровнем отсчета.

Вначале рассмотрим концентрационную зависимость химического потенциала, поскольку именно она будет участвовать в процессе расчета равновесного состава при постоянных температуре и давлении.

Уравнение (3.1)

$$\mu_i = \mu_i(T, p, n_1, \dots, n_N) = \mu_i(T, p, x_1, \dots, x_N) = \mu_i(T, p, x_1, \dots, x_{N-1}) \quad (3.1)$$

напоминает, что химический потенциал есть функция температуры, давления и чисел молей, но он не зависит от общего числа молей фазы при постоянном составе. Для измерения концентраций N компонентного раствора достаточно N-1 переменных, поскольку существует уравнение, связывающее все N концентраций (сумма мольных долей равна единице, например).

Без уменьшения общности химический потенциал можно представить уравнением (3.2)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + \Delta_{\text{mix}}\mu_i(T, p, x_1, \dots, x_{N-1}) \quad (3.2)$$

где выбрано некоторое стандартное состояние. Удобно в качестве такового, если это возможно, взять чистое вещество при данных температуре и давлении.

В задачах (2.12) и (2.13) температура и давление - это постоянные величины, поэтому величин  $\mu_i^*$  будут играть роль эмпирических констант (способы их расчета будут обсуждены ниже). Зависимость от состава (слагаемое  $\Delta_{\text{mix}}\mu_i$ ) нужно записать в явном виде.

Одна из наиболее часто встречающихся моделей концентрационной зависимости химического потенциала - это идеальный ассоциированный раствор

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln (n_i/n) \quad (3.3)$$

Слово ассоциированный подчеркивает, что в фазе могут протекать химические реакции. Особенностью этой модели является то, что концентрационная зависимость не содержит новых эмпирических констант по сравнению со стандартным состоянием.

Модель идеального ассоциированного раствора подходит не всегда и в общем случае вводят новые функции - активности (коэффициенты активности). Эти функции необходимо иметь в явном виде перед расчетом равновесного состава. Специальный раздел экспериментальной химической термодинамики (измерение активности) посвящен экспериментальному определению концентрационной зависимости химического потенциала.

### 3.2. Зависимость от давления и температуры

Для чистого вещества химический потенциал равен мольной энергии Гиббса

$$\mu^* = G_m^* = G/n \quad (3.4)$$

для которой можно использовать обычные термодинамические соотношения

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (3.5)$$

Расчет численных значений для химического потенциала  $\mu_i^*$  обычно проводится в два этапа. Первый этап связан с выбором стандартного давления

$$p^0 = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} \quad (\text{старое значение } 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}) \quad (3.6)$$

и отсчете химического потенциала чистого вещества от состояния со стандартным давлением при данной температуре. Состояние вещества при давлении  $p^0$  называется стандартным состоянием. Чтобы отличить его от стандартного состояния при давлении  $p$  и  $T$  введем специальный символ  $^\circ$ .

- $\mu_i^*$  - чистое вещество при данных температуре и давлении
- $\mu_i^\circ$  - чистое вещество при данной температуре и стандартном давлении

Зависимость химического потенциала от давления при данной температуре определяется уравнением

$$(\partial\mu/\partial p)_T = V_m \quad (3.7)$$

Для его использования нужно знать уравнение состояния.

Для конденсированных веществ пренебрегают их молярным объемом по сравнению с объемом газовой фазы и получают уравнение

$$\mu^*(T, p) \approx \mu^\circ(T, p^0) \quad (3.8)$$

которое говорит, что в первом приближении химический потенциал веществ в конденсированном состоянии не зависит от давления.

Для газов чаще всего используют приближение идеального газа, в рамках которого зависимость химического потенциала от давления описывается уравнением (3.9)

$$\mu^*(T, p) = \mu^\circ(T, p^0) + RT \ln(p/p^0) \quad (3.9)$$

В рамках уравнений (3.8) и (3.9) не требуется дополнительной эмпирической информации о зависимости химического потенциала от давления и, обычно, в справочниках приводят только температурную зависимость термодинамических свойств вещества при стандартном давлении  $p^0$ .

Уравнения (3.8) и (3.9) запрограммированы внутри подпрограммы VCS.

Для более точных расчетов вместо уравнений (3.8) и (3.9) необходимо использовать экспериментальные данные по уравнению состояния используемых веществ и точное уравнение (3.7) непосредственно.

Пока были введены стандартные состояния, которые позволяют отсчитывать химический потенциал конкретного вещества от некоторого состояния этого же вещества. Перейдем к сравнению стандартных химических потенциалов разных веществ между собой.

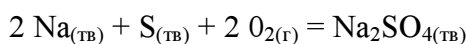
Определение:

Энергия Гиббса образования - это изменение энергии Гиббса в реакции образования данного вещества из простых веществ в наиболее устойчивой модификации при данных температуре и давлении. Предполагается, что и реагенты, и продукты находятся в одинаковых условиях (одинаковые температура и давление).

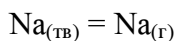
Аналогичное определение для энтальпии образования, энтропии образования, теплоемкости образования и т.д.

Примеры:

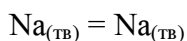
реакция образования сульфата натрия при комнатной температуре



реакция образования газофазного натрия при комнатной температуре



реакция образования твердого натрия при комнатной температуре



Поскольку энергия Гиббса образования является разностью энергий Гиббса продуктов и реагентов, то ее можно измерять экспериментально, или рассчитывать из экспериментально измеренных величин.

Часто стандартный химический потенциал из уравнений (3.8) и (3.9) приравнивают мольной стандартной энергии Гиббса образования этого вещества

$$\mu^0 \equiv \Delta_f G^0 \quad (3.10)$$

Это позволяет ввести конкретные численные значения, которые, благодаря тому что отсчитаны от одного и того же уровня (простые вещества при данной температуре), правильно воспроизводят требуемые разности химических потенциалов при минимизации суммарной энергии Гиббса системы (уравнения 2.12 и 2.13).

Однако, расчет температурной зависимости энергий Гиббса образования затруднен тем обстоятельством, что с температурой меняется не только энергия Гиббса данного вещества, но и энергия Гиббса простых веществ. Другой трудностью является то, что согласно определению при разных температурах в качестве точек отсчета должны использоваться разные модификации простых веществ (на примере натрия: до температуры плавления отсчет от твердого натрия, после - от жидкого, а после температуры кипения - от газофазного). Это приводит к тому, что не во всех справочниках приведены температурные зависимости мольных энергий Гиббса образования.

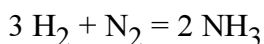
Другой возможностью является выбор за уровень отсчета состояний простых веществ при фиксированной температуре (обычно 0 К или 298.15 К)

$$\mu^0 \equiv \Delta_f H^0(0 \text{ К}) - T\Phi^0 \quad (3.11)$$

Это сильно упрощает расчет температурной зависимости химического потенциала, которая совпадает с температурной зависимостью мольной энергии Гиббса данного вещества.

Именно последний вариант - (уравнение 3.11) - используется в программе СНЕТ при расчете равновесного состава с помощью программы VCS.

Приведем пример приписывания численных значений стандартному химическому потенциалу согласно уравнениям (3.10) и (3.11).



	$\Delta_f G^0(1000 \text{ К})$	$\Delta_f H^0(0 \text{ К})$	$\Phi^0$	$\mu^0(3.10)$	$\mu^0(3.11)$
	кДж/моль	кДж/моль	Дж/К/моль	кДж/моль	кДж/моль
$\text{H}_2$	0.	0.	136.957	0	-136.957
$\text{N}_2$	0.	0.	197.927	0.	-197.927
$\text{NH}_3$	61.787	-38.950	203.663	61.787	-242.613

$$\Delta_r \mu_j = \sum_i \nu_{ij} \mu_i$$

$$123.574$$

$$123.572$$

Разные уравнения приводят к разным наборам численным значений, которые, тем не менее, приводят к одинаковым значениям энергий Гиббса реакций (небольшое отличие связано с погрешностями округления).

### 3.3. Пример: Ввод данных для расчета равновесного состава при использовании программы VCS

Программа VCS.EXE, входящая в комплекс программ СНЕТ, является отдельно стоящим модулем, который может быть использован непосредственно. Формат команды

```
vcs ИМЯ_ФАЙЛА_ДААННЫХ ИМЯ_ФАЙЛА_РЕЗУЛЬТАТОВ nul
```

Качественно рассмотрим его структуру на примере расчета равновесного состава при синтезе аммиака.

```
*****
1
4 2 0 0 1 -1
N2          2          1 -5.8463649051E+01
N2          2          1 -8.8732932569E+01
NH3         3 1        1 -1.2735753000E+02
N2H4        4 2        1 -1.4585828313E+00
3.000E+00 1.000E+00
500.00 2.000E+00
Н N
Расчет по данным, подготовленным программой СНЕТ
*****
```

Файл состоит из строк, на которых задаются

- информация о системе - число веществ и число элементов
- информация о веществах - формульный вектор и значение стандартного химического потенциала (рассчитано по уравнению 3.11)
- количества молей элементов 3 Н и 1 N
- температура и давление 500 К и 2 атм

В том или ином виде такая информация необходима для любой задачи расчета равновесного состава.

### 3.4. Пример: Моделирование равновесий в растворах

Рассмотрим пример, который близок ко второму практическому заданию.

Задача:

моделирование титрования щелочью КОН одномолярного раствора одноосновной кислоты НА (возьмем 1 моль НА и 1000 г/(18 г/моль) = 55.6 моля H<sub>2</sub>O). Для простоты принимается, что щелочь добавляется в сухом виде, x = 0, ..., 2 моля КОН (очень не химическое приближение - не надо так делать на практике).



	H <sup>+</sup>	A <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	НА	H <sub>2</sub> O	<i>b<sub>k</sub></i>
Н	1	0	1	0	1	2	112.2+x

A	0	1	0	0	1	0	1
O	0	0	1	0	0	1	55.6+x
K	0	0	0	1	0	0	x
e	-1	1	1	-1	0	0	0
$\mu_i^0/RT$	0	0	0	0	$\ln K_1$	$\ln K_w$	

Известны константы равновесия реакций. Необходимо рассчитать равновесные концентрации как функции количества добавленной щелочи.

В качестве переменных возьмем равновесные числа молей HA, H<sup>+</sup>, A<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> (щелочь диссоциирует полностью). Итак, N = 6. Число элементов H, A, O, K и e, который необходим для учета закона сохранения заряда, M = 5. Число независимых компонентов меньше числа элементов и равно C = rank(A) = 4. Число линейно независимых реакций R = N - C = 2.

Формульная матрица и начальные числа элементов показаны выше.

Как уже говорилось, выбор численных значений стандартных химических потенциалов неоднозначен. Самое главное, выбранные числа должны воспроизводить исходные значения констант равновесия

$$\Delta_r \mu^0 = \sum_i \nu_{ij} \mu_i^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (3.12)$$

Одно из возможных решений представлено выше.

При использовании программы VCS возникает проблема размерности концентрации. Все расчеты в VCS проводятся в моляльных долях, а константы равновесия даны в моляльностях.

Пусть, n молей B растворено в m кг воды. Тогда моляльность раствора

$$m_B(\text{моль/кг}) = n_B/m_{H_2O} = 1000 n_B / m_{H_2O} (\text{г}) = (1000/M_{H_2O}) n_B/n_{H_2O}$$

$$1000/M_{H_2O} = 55.6$$

$$m_B(\text{моль/кг}) = 55.6 n_B/n_{H_2O}$$

К сожалению, m обозначает и массу, и моляльность.

В разбавленных водных растворах можно приближенно записать, что n

$$n = \sum_i n_i \sim n(H_2O)$$

$$x_B = n_B/n \sim n_B/n_{H_2O}$$

$$m_B(\text{моль/кг}) = 55.6 x_B$$

где ~ означает приближенно.

Используем последнюю формулу для пересчета констант равновесия из моляльностей в моляльные доли:

$$\ln K_1 = \ln(1.75e-5/55.6) = -14.97$$

$$\ln K_w = \ln(1e-14/55.6/55.6) = -40.27$$

Файл EXAMPLE1.DAT показывает, как можно было бы составить задание для программы VCS для расчета равновесного состава в задаче. В реальной практике лучше использовать файл EXAMPLE.DAT. Его отличие заключается в том, что так явно учтена линейная зависимость строк формульной матрицы - исключена линейно зависимая строка.



В принципе, программа VCS должна сама определять ранг формульной матрицы и самостоятельно справляться со случаями, когда ранг формульной матрицы меньше числа элементов. Но, к сожалению, не всегда это получается хорошо.

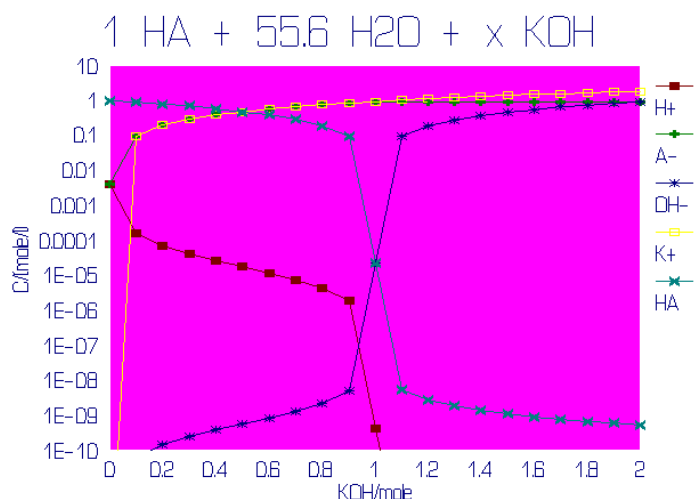


Рисунок показывает, что можно получить в конце - график зависимости равновесных концентраций в моляльностях от величины добавки щелочи.

Для построения подобных графиков использование программы VCS не очень удобно - нужно составить много файлов с исходными данными, провести расчеты и выписать результаты каждого расчета в сводную таблицу. Однако этот процесс можно автоматизировать, если воспользоваться не откомпилированной версией программы VCS, а непосредственно фортрановской подпрограммой.

### 3.5. Вопросы

Докажите, что равновесный состав не зависит от выбора системы сравнения (уровня отсчета химического потенциала).

Докажите, что для чистого вещества химический потенциал равен мольной энергии Гиббса (уравнение 3.4).

Докажите уравнение (3.7) и выведите уравнения (3.8) для конденсированного вещества и уравнение (3.9) для идеального газа.

Приведите примеры, когда уравнения (3.8) и (3.9) лучше не использовать.

Обсудите возможность использования энергий Гиббса сгорания и энергий Гиббса атомизации вместо энергий Гиббса образования.

Почему в константе ионизации воды концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  меряются в моляльностях, а концентрация воды в мольных долях?

## 4. Нестехиометрические методы

Термины:

Выпуклое множество

Выпуклая функция

Условие выпуклости

Итерационные методы

Начальное приближение

Шаг итерации

Критерий останова

## 4.1. Критерий равновесия - переход к дифференциалам

Уравнение

$$\min_{n_i} G = \sum_i n_i \cdot \{ \mu_i^* + RT \ln(n_i/n) \}$$

$$\vec{A} \vec{n} = \vec{b}$$

$$n_i \geq 0$$
(4.1)

представляет из себя запись математической задачи для расчета равновесного состава гомогенной системы в приближении идеального ассоциированного раствора. Уравнение содержит:

- **Неизвестные:**  $n_i$  - равновесные числа молей веществ, подлежащие определению.
- **Начальные условия:**  $T$ ,  $p$ ,  $b_k$  - температура, давление и числа молей элементов задают начальные условия. Как правило, требуется несколько расчетов при разных начальных условиях.
- **Эмпирические константы:**  $R$ ,  $\mu_i^*$  - газовая постоянная и значения химических потенциалов веществ в стандартном состоянии при данных давлении и температуре.  $\mu_i^*$  - это константы в текущем расчете, но их значения зависят от начальных условий.

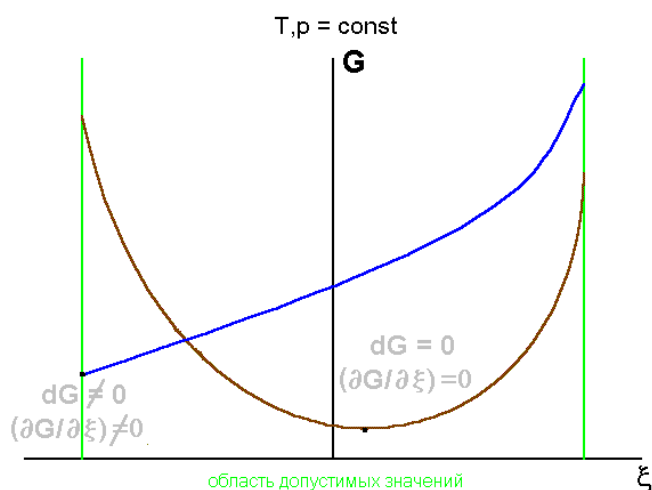
Как уже говорилось, запись задачи расчета равновесного состава в виде уравнения (4.1) называется нестехиометрической, поскольку при этом не используется введение химических реакций. Можно сказать, что нестехиометрические методы - это химическая термодинамика без химических реакций в явном виде.

Для гомогенных систем обычно используют методы поиска минимуму (4.1), основанные на дифференциальном критерии минимума:

точка минимума является стационарной точкой, где дифференциал  $dG$  и все первые частные производные по независимым переменным ( $\partial G / \partial x_i$ ) равны нулю

$$dG = 0, \quad \partial G / \partial x_i = 0$$

Однако необходимо помнить, что в общем случае для точки минимума такое утверждение может и не выполняться. На рисунке



показаны два случая достижения минимума. Первый из них (коричневая кривая) находится в соответствии со сказанным выше, а второй (синяя кривая) представляет случай, когда в точке минимума ни дифференциал, ни частные производные не равны нулю.

В химической термодинамике второй случай является обычным в гетерогенных системах, когда часто при достижении равновесного состава одна или несколько фаз пропадают (экстремум на краю области допустимых значений).

Итак, в общем виде, критерий равновесия в дифференциальной форме должен быть записан как

$$dG \geq 0, T, p, b_k = \text{const}$$

Смысл знака больше или равно заключается в утверждении, что при любых бесконечно малых виртуальных изменениях от положения равновесия энергия Гиббса системы может оставаться стационарной или увеличиваться.

Тем не менее, можно показать, что для гомогенных систем (случай одного раствора) равновесный состав всегда будет находиться внутри области допустимых значений и в настоящем разделе будет использован дифференциальный критерий равновесия в виде строгого равенства

$$dG = 0, \partial G / \partial x_i = 0$$

## 4.2. Единственность решения

Другой вопрос, появляющийся при поиске минимума (4.1), связан с числом возможных локальных минимумов в области допустимых значений. Для идеального ассоциированного раствора решение единственно - существует только один экстремум (глобальный минимум) в области допустимых значений. Насколько я знаю, единственность решения впервые была показана академиком Зельдовичем в 30-40х годах.

Современный подход к доказательству единственности минимума в задаче (4.1) связан с условиями выпуклости функции на выпуклом множестве.

Если функция является выпуклой и определена на выпуклом множестве, то она обладает единственным минимумом, который является глобальным.

Множество является выпуклым, если все точки на отрезке, соединяющем две произвольные точки множества, также принадлежат множеству. Примеры: прямая, круг, квадрат.

Примеры невыпуклых множеств: окружность, звезда.

Уравнения (4.2) и (4.3)

$$\begin{aligned} \Xi = \{ \vec{n}_i \} & \text{ - выпуклое множество,} \\ \text{т.е. для любых допустимых } \vec{n}_i, \vec{n}_j & \text{ и } 0 \leq \lambda \leq 1 \\ \vec{n} = \lambda \vec{n}_i + (1 - \lambda) \vec{n}_j & \in \Xi \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} G(\vec{n}) & \text{ - выпуклая функция,} \\ \text{т.е. для любых допустимых } \vec{n}_i, \vec{n}_j & \text{ и } 0 \leq \lambda \leq 1 \\ G\{\lambda \vec{n}_i + (1 - \lambda) \vec{n}_j\} & \leq \lambda G(\vec{n}_i) + (1 - \lambda) G(\vec{n}_j) \end{aligned} \quad (4.3)$$

дают формальные определения выпуклого множества и выпуклой функции и утверждают, что все возможные наборы чисел молей веществ, удовлетворяющие условиям материального баланса и неотрицательности чисел молей, являются выпуклым множеством, а энергия Гиббса в уравнении (4.1) - выпуклой функцией.

Условие выпуклости функции многих переменных задается условием Куна-Такера: если квадратичной форма из вторых производных функции

$$Q = \sum_{ij} (\partial^2 G / \partial n_i \partial n_j) dn_i dn_j > 0 \quad (4.4)$$

положительно определена, то функция является выпуклой.

Пользуясь критерием Куна-Такера можно показать, что энергия Гиббса для идеального ассоциированного раствора будет выпуклой функцией при заданных ограничениях - существует только один равновесный химический состав в идеальном ассоциированном растворе.

### 4.3. Пример: Расчет равновесного состава при синтезе аммиака

Рассмотрим расчет равновесного состава на примере синтеза аммиака, обсуждавшегося в разделе 2.

Для данного примера задача (4.1) принимает вид

$$\begin{aligned} \min_{n_i} \quad G &= \mu_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2} + \mu_{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} + \mu_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3} + \mu_{\text{N}_2\text{H}_4} n_{\text{N}_2\text{H}_4} \\ 2n_{\text{H}_2} + 3n_{\text{NH}_3} + 4n_{\text{N}_2\text{H}_4} &= b_{\text{H}} \\ 2n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + 2n_{\text{N}_2\text{H}_4} &= b_{\text{N}} \\ n_i &> 0 \end{aligned} \quad (\text{ex. 1})$$

Математически задача называется поиск условного минимума функции 4 переменных (числа молей  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) при двух ограничениях (условия материального баланса по водороду и азоту). Для нахождения минимума применяют метод неопределенных множителей Лагранжа, в рамках которого доказывается, что минимум (ex. 1) достигается одновременно с минимумом

$$\begin{aligned} \min_{n_i, \lambda_i} f &= \mu_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2} + \mu_{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} + \mu_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3} + \mu_{\text{N}_2\text{H}_4} n_{\text{N}_2\text{H}_4} + \\ &+ \lambda_{\text{H}} (b_{\text{H}} - 2n_{\text{H}_2} - 3n_{\text{NH}_3} - 4n_{\text{N}_2\text{H}_4}) + \\ &+ \lambda_{\text{N}} (b_{\text{N}} - 2n_{\text{N}_2} - n_{\text{NH}_3} - 2n_{\text{N}_2\text{H}_4}) \end{aligned} \quad (\text{ex. 2})$$

Минимизируемая функция  $f$  (ex. 2) зависит от шести переменных (четыре числа молей и два неопределенных множителя). Задача (ex. 2) в отличие от задачи (ex. 1) уже является безусловной минимизацией и для поиска минимума (ex. 2) приравняем производные  $f$  по всем шести переменным нулю.

В результате получена нелинейная система из шести уравнений с шестью неизвестными

$$\begin{aligned} \partial f / \partial n_{\text{H}_2} = 0 &\Rightarrow \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^* + RT \ln(n_{\text{H}_2} / n) = 2\lambda_{\text{H}} \\ \partial f / \partial n_{\text{N}_2} = 0 &\Rightarrow \mu_{\text{N}_2} = \mu_{\text{N}_2}^* + RT \ln(n_{\text{N}_2} / n) = 2\lambda_{\text{N}} \\ \partial f / \partial n_{\text{NH}_3} = 0 &\Rightarrow \mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_3}^* + RT \ln(n_{\text{NH}_3} / n) = 3\lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{N}} \\ \partial f / \partial n_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 &\Rightarrow \mu_{\text{N}_2\text{H}_4} = \mu_{\text{N}_2\text{H}_4}^* + RT \ln(n_{\text{N}_2\text{H}_4} / n) = 4\lambda_{\text{H}} + 2\lambda_{\text{N}} \\ \partial f / \partial \lambda_{\text{H}} = 0 &\Rightarrow 2n_{\text{H}_2} + 3n_{\text{NH}_3} + 4n_{\text{N}_2\text{H}_4} = b_{\text{H}} \\ \partial f / \partial \lambda_{\text{N}} = 0 &\Rightarrow 2n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} + 2n_{\text{N}_2\text{H}_4} = b_{\text{N}} \end{aligned} \quad (\text{ex. 3})$$

решение которой даст значения переменных, при которых  $f$ , а следовательно и  $G$ , достигает минимума.

При взятии производных по числу молей полезным является уравнение (4.6), которое является определением химического потенциала.

В общем случае решение системы уравнений (ex. 3) производится численно (см. метод Ньютона-Рафсона ниже). Перед проведением численного расчета полезно уменьшить размерность системы уравнений - чем меньше размерность системы, тем более вероятен положительный исход численного расчета. В случае идеального ассоциированного раствора это всегда возможно.

Структура системы уравнений (ex. 3) такова, что можно сравнительно легко выразить отношения  $n_i/n$  через неизвестные множители Лагранжа и затем подставить их в уравнения

материального баланса. Результат - сведение системы уравнений из шести уравнений с шестью неизвестными к системе уравнений из двух уравнений с двумя неизвестными.

Рассмотрим этапы уменьшения размерности системы уравнений (ex. 3):

$$\begin{array}{c} \text{новые переменные} \\ z_H = \exp(\lambda_H/RT), z_N = \exp(\lambda_N/RT) \end{array} \quad (\text{ex. 4})$$

$$\begin{array}{c} \text{новые константы} \\ \sigma_{H_2} = \exp(-\mu_{H_2}^*/RT), \sigma_{N_2} = \exp(-\mu_{N_2}^*/RT) \\ \sigma_{NH_3} = \exp(-\mu_{NH_3}^*/RT), \sigma_{N_2H_4} = \exp(-\mu_{N_2H_4}^*/RT) \end{array} \quad (\text{ex. 5})$$

$$\begin{array}{c} n_{H_2}/n = \sigma_{H_2} z_H^2, \quad n_{N_2}/n = \sigma_{N_2} z_N^2 \\ n_{NH_3}/n = \sigma_{NH_3} z_H^3 z_N, \quad n_{N_2H_4}/n = \sigma_{N_2H_4} z_H^4 z_N^2 \end{array} \quad (\text{ex. 6})$$

$$\begin{array}{c} (2\sigma_{H_2} z_H^2 + 3\sigma_{NH_3} z_H^3 z_N + 4\sigma_{N_2H_4} z_H^4 z_N^2)n = b_H \\ (2\sigma_{N_2} z_N^2 + \sigma_{NH_3} z_H^3 z_N + 2\sigma_{N_2H_4} z_H^4 z_N^2)n = b_N \\ \sigma_{N_2} z_N^2 + \sigma_{NH_3} z_H^3 z_N + \sigma_{N_2H_4} z_H^4 z_N^2 = 1 \end{array} \quad (\text{ex. 7})$$

Для удобства обозначения сделана замена переменных (ex. 4) и переобозначены химические потенциалы чистых веществ (ex. 5). В новых обозначениях отношения  $n_i/n$ , выраженные из производных по числу молей, принимают вид (ex. 6).

Подстановка (ex. 6) в уравнения материального баланса и условие  $n = \sum_i n_i$  дает систему из трех уравнений с тремя неизвестными (два неопределенных множителя Лагранжа и суммарное число молей). Исключение общего числа молей очевидно и, в конце, получается система из двух уравнений с двумя неизвестными множителями Лагранжа. После нахождения множителей Лагранжа уравнения (ex. 6) дадут искомый равновесный состав.

#### 4.4. Общая запись

Запишем нестехиометрический метод расчета равновесного состава гомогенной системы в общем виде.

После введения неопределенных множителей Лагранжа задача (4.1) принимает вид задачи

$$\min_{n_i} f = \sum_i n_i \cdot \left\{ \mu_i^* + RT \ln(n_i/n) \right\} + \sum_k \lambda_k (b_k - \sum_i a_{ki} n_i) \quad (4.5)$$

При взятии производных по числу молей полезно иметь в виду уравнение

$$\left( \partial G / \partial n_i \right)_{T, p, n_j} = \mu_i \quad (4.6)$$

которое является определением химического потенциала.

Система нелинейный уравнений размерности  $N + C$  (число веществ + число линейно независимых уравнений материального баланса), полученная после приравнивания производных нулю, представлена уравнениями

$$\begin{array}{c} \partial f / \partial n_i = 0 \Rightarrow \mu_i = \mu_i^* + RT \ln(n_i/n) = \sum_k a_{ki} \lambda_k \\ \partial f / \partial \lambda_k = 0 \Rightarrow \sum_i a_{ki} n_i = b_k \end{array} \quad (4.7)$$

Система уравнений (4.7) позволяет дать интерпретацию неопределенных множителей Лагранжа, как химических потенциалов элементов (подумайте, почему).

Для идеального ассоциированного раствора можно уменьшить число уравнений с  $N + C$  до  $C$ . Для удобства вводятся новые переменные

$$z_k = \exp(\lambda_k/RT) \quad (4.8)$$

и новые обозначения для химических потенциалов чистых веществ

$$\sigma_i = \exp(-\mu_i^*/RT) \quad (4.9)$$

В новых обозначениях верны уравнения

$$n_i/n = \sigma_i \prod_l z_l^{a_{li}} \quad (4.10)$$

для отношений  $n_i/n$ . При подстановке (4.10) в уравнения материального баланса получаются система  $C$  уравнений с  $C + 1$  неизвестным

$$n \sum_l a_{kl} \sigma_l \prod_l z_l^{a_{li}} = b_k \quad (4.11)$$

( $C$  неизвестных множителей Лагранжа и неизвестное общее число молей  $n$ ). Еще одно уравнение

$$\sum_l \sigma_l \prod_l z_l^{a_{li}} = 1 \quad (4.12)$$

следует из условия, что  $n = \sum_i n_i$ .

Суммарное число молей можно исключить в явном виде и тогда (4.11) и (4.12) приведут к системе уравнений из  $C$  уравнений с  $C$  неизвестными.

#### 4.5. Метод Ньютона-Рафсона решения системы нелинейных уравнений

Одним из наиболее часто используемых методом решения системы нелинейных уравнений является метод Ньютона-Рафсона. Систему нелинейных уравнений в общем виде можно записать в виде

$$\vec{g}_j(\vec{x}) = 0 \quad (4.13)$$

Любое численное решение системы уравнений начинается с выбора начального приближения. Затем делается итерация

$$\vec{x}^{(m+1)} = \vec{x}^{(m)} + \omega \delta \vec{x} \quad (4.14)$$

когда из старого получают новое приближение к решению путем прибавления приращения  $\delta \vec{x}$ . Итерации продолжают до достижения сходимости.

Для расчета приращения в методе Ньютона-Рафсона предлагается приравнять разложение уравнений в ряд в точке старого приближения, ограничившись только первым членом, к нулю

$$\vec{g}_j(\vec{x}^{(m)}) + \sum_j (\partial \vec{g}_j / \partial x_j) \delta x_j^{(m)} = 0 \quad (4.15)$$

Уравнения (4.15) представляют из себя систему линейных уравнений

$$\sum_j (\partial \vec{g}_j / \partial x_j) \delta x_j^{(m)} = -\vec{g}_j(\vec{x}^{(m)}) \quad (4.16)$$

решение которых дает значения приращений переменных для получения нового набора значений.

Таким образом, решение системы нелинейных уравнений сводится к последовательному решению системы линейных уравнений. Если начальное приближение находится вблизи корня, то метод Ньютона-Рафсона (в случае задачи 4.11-4.12) гарантирует быструю сходимость. К сожалению, если начальное приближение выбрано неудачно, то сходимость не гарантируется вообще.

Для окончания процесса итераций существует несколько критериев останова

1) когда значения переменных после очередной итерации меняются на величину меньше заданной

$$\| \vec{x}^{(m+1)} - \vec{x}^{(m)} \| < \varepsilon \quad (4.17)$$

2) когда значения самих нелинейных уравнения после итерации отличаются от нуля менее, чем на заранее заданную величину

$$\sum_j |g_j(\vec{x}^{(m+1)})| < \delta \quad (4.18)$$

3) когда выполнено более чем заданное число итераций

$$m < M \quad (4.19)$$

Обычно используются все критерии останова вместе.

Вся специфика задачи расчета равновесного состава заключается в расчете производных в уравнениях (4.16). Для идеального ассоциированного раствора такие производные взять, записать в аналитическом виде и запрограммировать сравнительно несложно.

## 4.6. Вопросы

Докажите, что в случае идеального ассоциированного раствора равновесный состав всегда находится внутри области допустимых значений – случай  $n_i = 0$  для одного из веществ при равновесии невозможен.

Докажите, что все возможные наборы чисел молей веществ, удовлетворяющие условиям материального баланса и неотрицательности чисел молей, являются выпуклым множеством (уравнение 4.2).

Докажите, что энергия Гиббса идеального ассоциированного раствора является выпуклой функцией (уравнение 4.3). Используйте условие Куна-Такера (уравнение 4.4).

Убедитесь, что приравнивание производных функции (ex. 2) к нулю действительно приводит к системе уравнений (ex. 3).

Можно ли аналитически решить систему уравнений (ex. 7)? Если да, то напишите решение.

Напишите программу для решения системы уравнений (ex. 7) методом Ньютона-Рафсона.

## 5. Стехиометрические методы

Термины:

Константа равновесия

### 5.1. Запись системы нелинейных уравнений в стехиометрической форме

Рассмотрим альтернативный метод расчета равновесного состава, основанный на использовании химических реакций в явном виде. Как было показано ранее, задача минимизации энергии Гиббса системы (уравнение 2.12) может быть записана в виде (2.13). Необходимо отметить, что обе формулировки задачи - нестехиометрическая (2.12) и стехиометрическая (2.13) - являются эквивалентными. Так, выпуклость энергии Гиббса идеального ассоциированного

раствора и единственность решения не зависит от вида записи задачи. Отличие между (2.12) и (2.13) связано только со способом решения одной и той же задачи, имеющей одно и то же решение.

Переход к стехиометрической формулировке осуществляется при замене  $N$  чисел молей веществ на  $R$  химических переменных в соответствии с уравнением (2.5). Перепишем это уравнение без использования векторной записи

$$n_i = n_{o,i} + \sum_j v_{ij} \xi_j \quad (5.1)$$

Тогда выражение для химического потенциала в рамках модели идеального ассоциированного раствора (уравнение 3.4) примет вид

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln (n_i/n) = \mu_i^* + RT \ln \frac{n_{o,i} + \sum_j v_{ij} \xi_j}{\sum_i n_{o,i} + \sum_j (\sum_i v_{ij}) \xi_j} \quad (5.2)$$

При вычислении суммарного числа молей  $n$ , стоящего в знаменателе, появилась сумма, которую можно обозначить

$$\Delta_r v_j = \sum_i v_{ij} \quad (5.3)$$

и которая показывает изменение общего числа молей в  $j$ -ой химической реакции.

Перед нахождением решения, обратим внимания на одну особенность задачи расчета равновесного состава. При подстановке уравнения (3.2) в (2.13) получается

$$\min_{\xi_j} G = \sum_i n_{o,i} \cdot \mu_i^* + \sum_i n_{o,i} \cdot \Delta_{mix} \mu_i(\xi_j) + \sum_j \xi_j \cdot \left[ \sum_i v_{ij} \mu_i(\xi_j) \right] \quad (5.4)$$

$\xi_j \in \text{О.Д.З.}$

из которого следует важный вывод. Для расчета равновесного состава не требуется знание абсолютных значений химических потенциалов чистых веществ ( $\mu_i^*$ ). Абсолютные значения  $\mu_i^*$  входят только в первое слагаемое в уравнении (5.4). Первое слагаемое является константой в ходе минимизации и, таким образом, не влияет на положение минимума, а только на его абсолютное значение. В другие слагаемые в (5.4) входят разности между химическими потенциалами веществ, которые можно и нужно экспериментально определять.

Задача (5.4) является задачей безусловной оптимизации (введение неопределенных множителей Лагранжа не требуется) и для нахождения минимума приравняем производные энергии Гиббса системы по всем химическим переменным

$$(\partial G / \partial \xi_j)_{T, p, \xi_l} = [\sum_i v_{ij} \mu_i] \quad (5.5)$$

нулю.

Следует отметить, что непосредственное взятие производных (5.5) является не такой простой задачей - необходимо помнить про уравнения Гиббса-Дюгема. Более простым является путь вывода (5.5) не из (5.4), а из дифференциала общей энергии Гиббса. (Интересно, что производные 5.5 имеют такой же вид, если бы при взятии производных 5.4 мы забыли про зависимость химического потенциала от химических переменных).

Итак, равновесное состояние в идеальном ассоциированном растворе должно удовлетворять системе нелинейных уравнений

$$\sum_j v_{ij} \mu_j = 0, \quad j = 1, \dots, R \quad (5.6)$$



решение которой и будет математической задачей расчета равновесного состава в стехиометрической формулировке.

При подстановке выражения для химических потенциалов (5.2) система уравнений (5.6) принимает вид

$$\sum_i \nu_{ij} \mu_i^* = -RT \ln K_{x,j} = -RT \ln \prod_i \left\{ \frac{n_{o,i} + \sum_l \nu_{il} \xi_l}{\sum_i n_{o,i} + \sum_l (\sum_i \nu_{il}) \xi_l} \right\}^{\nu_{ij}} \quad (5.7)$$

где все химические потенциалы чистых веществ перенесены в правую часть, а концентрационные зависимости химических потенциалов в левую. Поскольку при нахождении равновесного состава химические потенциалы чистых веществ в задаче (5.4) являются постоянными (их алгебраическая сумма - это тоже константа), то это приводит к появлению констант равновесия. Таким образом, для нахождения R неизвестных химических переменных используют условия постоянства R констант равновесия химических реакций.

Константа равновесия в (5.7) выражена через мольные доли. Возможна запись констант равновесия через парциальные давления или через молярности. Не следует их путать между собой.

## 5.2. Пример: Расчет равновесного состава при синтезе аммиака

Рассмотрим как выглядят формулы из предыдущего раздела на примере синтеза аммиака.

Уравнение

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= n_{o,\text{H}_2} - 3\xi_1 - 2\xi_2 \\ n_{\text{N}_2} &= n_{o,\text{N}_2} - \xi_1 - \xi_2 \\ n_{\text{NH}_3} &= n_{o,\text{NH}_3} + 2\xi_1 \\ n_{\text{N}_2\text{H}_4} &= n_{o,\text{N}_2\text{H}_4} + \xi_2 \end{aligned} \quad (\text{ex. 1})$$

дает связь между числами молей и двумя химическими переменными (см. также раздел 2).

Зависимость химического потенциала от химических переменных на примере водорода представлена уравнением

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^* + RT \ln \frac{n_{o,\text{H}_2} - 3\xi_1 - 2\xi_2}{n_o - 2\xi_1 - 2\xi_2} \quad (\text{ex. 2})$$

$n_o$  в этом уравнении обозначает сумму начальных чисел молей всех веществ.

Математическая задача поиска минимума для расчета равновесного состава при синтезе аммиака

$$\begin{aligned} \min_{\xi_j} G &= \mu_{\text{H}_2} n_{o,\text{H}_2} + \mu_{\text{N}_2} n_{o,\text{N}_2} + \mu_{\text{NH}_3} n_{o,\text{NH}_3} + \mu_{\text{N}_2\text{H}_4} n_{o,\text{N}_2\text{H}_4} + \\ &+ \xi_1 (2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2}) + \xi_2 (\mu_{\text{N}_2\text{H}_4} - 2\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2}) \end{aligned} \quad (\text{ex. 3})$$

как уже говорилось, является задачей безусловной минимизации по двум независимым химическим переменным. Для полной записи математической задачи следует вместо символов химических потенциалов в (ex. 3) подставить их выражения типа (ex. 2).

При приравнивании производных энергии Гиббса по химическим переменным нулю получается система из двух нелинейных уравнений

$$\begin{aligned} \partial G / \partial \xi_1 &= 0 \Rightarrow 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2} = 0 \\ \partial G / \partial \xi_2 &= 0 \Rightarrow \mu_{\text{N}_2\text{H}_4} - 2\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2} = 0 \end{aligned} \quad (\text{ex. 4})$$

решение которой эквивалентно поиску минимума (ex. 3).

Первое уравнение из (ex. 4) переписано в развернутом виде

$$\begin{aligned} 2\mu_{\text{NH}_3}^* - 3\mu_{\text{H}_2}^* - \mu_{\text{N}_2}^* &= -RT \ln K_{x,1} = \\ &= -RT \ln \frac{(n_{o,\text{NH}_3} + 2\xi_1)^2 (n_o - 2\xi_1 - 2\xi_2)^2}{(n_{o,\text{H}_2} - 3\xi_1 - 2\xi_2)^3 (n_{o,\text{N}_2} - \xi_1 - \xi_2)} \end{aligned} \quad (\text{ex. 5})$$

где постоянные химические потенциалы чистых веществ перенесены в правую часть, а концентрационные зависимости в левую. Обратите внимание, что алгебраическая сумма химических потенциалов чистых веществ можно связать с константой равновесия первой реакции.

### 5.3. Алгоритм расчета равновесного состава VCS (Villars-Cruise-Smith)

В обоих случаях стехиометрической и нестехиометрической формулировок расчет равновесного состава сводится к решению системы нелинейных уравнений. С точки зрения численного решения системы нелинейных уравнений, чем меньше размерность системы, тем лучше. Меньшее количество уравнений приводит к меньшим затратам на одну итерацию (решение системы линейных уравнений - уравнение 4.16).

В нестехиометрической формулировке получается система из  $S$  уравнений, а в стехиометрической формулировке - из  $R$  уравнений. Обычно число независимых реакций больше чем число уравнений материального баланса и может показаться, что нестехиометрический подход в общем случае лучше.

Тем не менее, подпрограмма VCS для расчета равновесного состава использует стехиометрический подход, т.е. в ней решается система из  $R$  нелинейных уравнений.

Во-первых, с точки зрения общей задачи расчета равновесного состава гетерогенной системы стехиометрический подход предпочтительнее. Здесь существенно проще обрабатывается случай, когда минимум энергии Гиббса достигается на краю области допустимых значений (см. рисунок выше), когда в решаемой системе могут присутствовать уравнения в виде неравенств.

Во-вторых, в рамках алгоритма VCS (название дано по именам ученых, предложивших алгоритм, Villars-Cruise-Smith) удалось избежать решения системы линейных уравнений (см. 4.16) на каждой итерации для нахождения шага приращения по параметрам.

Это достигается следующим образом. Существует свобода в выборе набора химических уравнений. Конечное решение не зависит от того, какие реакции выбраны, однако с точки зрения вычислительного процесса выбор реакций совсем не безразличен.

Авторам алгоритма удалось показать, что существует такой выбор реакций (оптимальный базис), когда матрица производных, необходимая для решения системы линейных уравнений (4.16) близка к диагональной (диагональные элементы много больше недиагональных). Тогда было предложено не находить точное решение системы уравнений (4.16), а использовать приближенное решение при аппроксимации недиагональных членов нулями. Это существенно сокращает время на одну итерацию при некотором увеличении числа итераций, что дает существенный суммарный выигрыш во времени.

В дополнение требуется проверка на оптимальность базиса. Если после некоторой итерации обнаруживается, что базис неоптимален, то ищется новый. В листинге программы VCS сообщается число проведенных итераций и число использованных оптимальных базисов.

Подобный подходы, когда матрица производных, необходимая для решения системы нелинейных уравнений (4.16) не рассчитывается точно, а находится приближенно, получили название квазиньютоновские методы.

В подпрограмме VCS специальное внимание также уделено решению следующих проблем

- Автоматический выбор такого начального приближения, который гарантирует сходимость при расчете равновесного состава.
- Автоматически отслеживаются вещества, которые образуются в незначительных количествах. Если количество вещества становится менее  $1e-30$  моля, то такое вещество выбрасывается из расчета. Это необходимо для предотвращения аварийных ситуаций, связанных с особенностями представления вещественных чисел в компьютере.
- Автоматически отслеживаются возникновение и исчезновение фаз в гетерогенных системах.

#### 5.4. Влияние изменения внешних параметров на равновесный состав

Как изменится равновесный состав, если немного изменить внешние условия? Для ответа на этот вопрос в химии существует принцип Ле Шателье. Следует отметить, что в настоящее время при наличии достаточно мощных компьютеров для ответа на вопрос "Как изменится?" часто проще провести два численных расчета и просто сравнить результаты. Тем не менее, рассмотрим каким образом можно получить ответ на подобные вопросы при анализе математической задачи.

Как уже говорилось, величины входящие в выражение для энергии Гиббса системы

$$G(n_i; T, b_k, p, \mu_i^*) \quad (5.8)$$

$$T', b_k', p', \mu_i^{*'} \quad \longrightarrow \quad n_i' \quad (5.9)$$

$$T'', b_k'', p'', \mu_i^{*''} \quad \longrightarrow \quad n_i'' \quad (5.10)$$

можно подразделить на неизвестные (равновесные числа молей) и начальные условия (температура, давление, суммарные числа молей элементов). Помимо этого необходимы эмпирические данные - значения химических потенциалов чистых веществ. Эмпирические данные отличаются от начальных условий тем, что мы можем изменять начальные условия, но не эмпирические данные, которые являются свойствами самой природы. Тем не менее, с математической точки зрения эмпирические данные и начальные условия близки между собой - это то, что мы должны задать для расчета равновесного состава. Будем называть начальные условия и эмпирические данные одним словом - параметры.

С этой точки зрения два набора параметров приводят к двум разным решениям (двум равновесным составам уравнения (5.9) и (5.10)) и возникает вопрос, как изменятся значения неизвестных чисел молей при изменении параметров задачи.

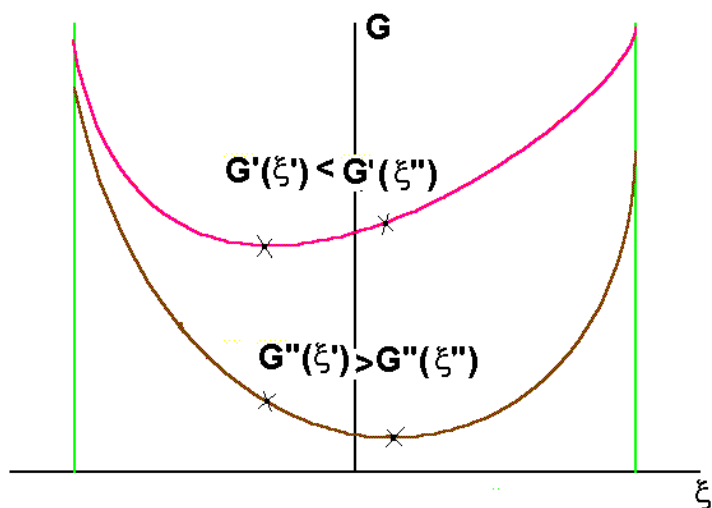
Для упрощения задачи будем считать, что температура и суммарные числа молей элементов остаются без изменения. Состояния ' и '' отличаются только разным давлением и разными значениями химических потенциалов чистых веществ. Давление в явном виде не присутствует в выражении химического потенциала в модели идеального ассоциированного раствора (уравнение 3.3), поэтому в последующих формулах будет записано, что энергия Гиббса системы зависит только от неизвестных чисел молей и значений химических потенциалов чистых веществ.

Решение задачи начинается с записи двух неравенств

$$G(n_i'; \mu_i^{*'}) \leq G(n_i''; \mu_i^{*'}) \quad (5.11)$$

$$G(n_i''; \mu_i^{*''}) \leq G(n_i'; \mu_i^{*''}) \quad (5.12)$$

смысл которых поясняется на рисунке



Неравенство (5.11) говорит, что решение задачи  $n'$  при первом наборе параметров  $\mu_i'$  приводит к минимальному значению энергии Гиббса системы. Если при первом наборе параметров в энергию Гиббса подставить числа молей из второго решения  $n''$ , то энергия Гиббса должна увеличиться. То же самое можно сказать про неравенство (5.12), которое относится к решению  $n''$  при втором наборе параметров  $\mu_i''$ .

Из неравенство (5.11) и (5.12) непосредственно следует неравенство

$$G(n_i'; \mu_i^*) + G(n_i''; \mu_i^*) - G(n_i''; \mu_i^*) - G(n_i'; \mu_i^*) \leq 0 \quad (5.13)$$

которое и будет использовано для ответа на вопрос об изменении параметров.

Уравнения

$$G(n_i'; \mu_i^*) = \sum_i n_i' (\mu_i^* + RT \ln (n_i'/n')) \quad (5.14)$$

$$G(n_i''; \mu_i^*) = \sum_i n_i'' (\mu_i^* + RT \ln (n_i''/n'')) \quad (5.15)$$

$$G(n_i''; \mu_i^*) = \sum_i n_i'' (\mu_i^* + RT \ln (n_i''/n')) \quad (5.16)$$

$$G(n_i'; \mu_i^*) = \sum_i n_i' (\mu_i^* + RT \ln (n_i'/n')) \quad (5.17)$$

дают выражения для энергии Гиббса идеального ассоциированного раствора. При подставлении их в неравенство (5.13) получается конечное неравенство

$$\sum_i (n_i' \mu_i^* + n_i'' \mu_i^* - n_i'' \mu_i^* - n_i' \mu_i^*) = \sum_i (n_i' - n_i'') (\mu_i^* - \mu_i^*) \leq 0 \quad (5.18)$$

Покажем использование неравенства (5.18) на двух примерах.

1) Пусть при переходе от состояния  $'$  к  $''$  изменится химический потенциал только одного  $i$ -ого чистого вещества. Тогда получаем неравенство

$$(n_i' - n_i'') (\mu_i^* - \mu_i^*) \leq 0 \quad (5.19)$$

которое говорит, что если увеличить химический потенциал только одного чистого вещества, то равновесное число молей этого вещества уменьшится (и наоборот). Еще одно напоминание, что решение напрямую зависит от значений стандартных химических потенциалов. Какие значения подставить, такое решение и получится.

2) Возьмем газовый раствор и пусть при переходе от состояния  $'$  к  $''$  изменится общее давление. В этом случае все химические потенциалы чистых веществ изменятся в соответствии с уравнением (3.9) на рисунке NOTES031.GIF и мы получим неравенство

$$(n' - n'') \ln (p'/p'') \leq 0 \quad (5.20)$$

где под  $n'$  и  $n''$  обозначены суммарные числа молей газового раствора при равновесии в состояниях  $'$  и  $''$ . Увеличение давления приводит к тому, что суммарное число молей должно возрасти. Это может быть, если равновесие сдвинется в сторону меньшего количества веществ в реакции в полном соответствии с правилом Ле Шателье.

## 5.5. Вопросы

Докажите справедливость уравнения (5.5).

Напишите программу для расчета равновесного состава при синтезе аммиака путем решения системы нелинейных уравнений (ex. 4).

## 6. Неидеальный ассоциированный раствор и переход к другим внешним условиям

Термины:

Активность

Коэффициент активности

Фугитивность

Парциальная фугитивность

### 6.1. Неидеальный ассоциированный раствор

Подпрограмма VCS дает возможность численного расчета равновесного состава при постоянных температуре и давлении в идеальном ассоциированном растворе, когда концентрационная зависимость химического потенциала задается уравнением (3.3). На практике встречаются задачи, где необходимо рассчитать равновесный состав при других внешних условиях и когда уравнение (3.3) не выполняется.

Рассмотрим задачу расчета равновесного состава в неидеальном ассоциированном растворе. Слово "ассоциированный" опять подразумевает, что число линейно независимых реакций,  $R$ , больше нуля.

В общем случае, концентрационная зависимость химического потенциала имеет более сложный вид, чем уравнение (3.3). В этом случае принято использование новой функции, активности, которая определяется уравнением

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i(T, p, x_1, \dots, x_N) \quad (6.1)$$

Использование активности удобно тем, что, во-первых, для этой функции можно определить абсолютное значение (это разница химических потенциалов), во-вторых, ее область определения простирается от нуля до единицы.

Уравнение

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i(T, p, x_1, \dots, x_N) \quad (6.2)$$

коэффициент активности, функцию которую часто используется вместо активности. Уравнение (6.2), как будет показано ниже, удобно использовать при расчете равновесного состава в неидеальных растворах посредством подпрограммы VCS.

Для расчета равновесного состава активность, или коэффициент активности, должна быть известна как функция температуры, давления и состава. Определению активности посвящен целый раздел экспериментальной химической термодинамики.

В принципе, расчет равновесного состава в неидеальных системах) можно провести при использовании общих алгоритмов минимизации (см. задачи 2.12 и 2.13). Однако, с практической

точки зрения часто проще свести задачу расчета равновесного состава в неидеальных системах к расчету равновесного состава в идеальных системах.

К сожалению, последний путь не всегда возможен. Ограничение связано не с величинами коэффициента активности, а с выпуклостью энергии Гиббса системы. В неидеальных растворах возможна ситуация, когда энергия Гиббса системы становится невыпуклой, что физически означает возникновение эффекта расслаивания фазы (явление расслаивания будет рассмотрено через несколько лекций). Ниже предполагается, что расслаивание не происходит.

## 6.2. Пример: синтез аммиака при высоких давлениях

Рассмотрим синтез аммиака при больших давлениях. Для простоты оставим в системе только три вещества - водород, азот и аммиак. При больших давлениях газы уже не подчиняются уравнению состояния идеального газа. Необходимо использовать другие уравнения. В качестве пример рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = RT/(V - b) - a/V, \quad V = V_m \quad (6.3)$$

В уравнении (6.3) и ниже символом  $V$  обозначен мольный объем газа.

Предполагается, что для каждого газа - водорода, азота и аммиака известны коэффициенты  $a$  и  $b$ . Для раствора неидеальных газов вводят обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса, где коэффициенты  $a$  и  $b$  являются функциями состава раствора и рассчитываются из коэффициентов отдельных газов

$$a = (\sum_i x_i \sqrt{a_i})^2 \quad (6.4)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (6.5)$$

Если принять, что газовый раствор подчиняется уравнениям (6.3)-(6.5), то без каких-либо дальнейших приближений можно показать, что выполняются уравнения

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p + RT \ln x_i + RT \ln \phi_i \quad (6.6)$$

$$\ln \phi_i = b_i/(V - b) - \ln \{z(1 - b/V)\} - 2\sqrt{aa_i}/RTV \quad (6.7)$$

$$z = pV/RT = V/(V - b) - a/RTV \quad (6.8)$$

Последние уравнения можно вывести при использовании уравнения (3.7) и (4.6).

Величина  $\phi_i$  в уравнении (6.6) называется коэффициентом парциальной фугитивности. Для описания газовых растворов вместо активностей принято использовать фугитивности, и соответственно, вместо коэффициентов активности, коэффициенты фугитивности.

Структура уравнения (6.6) позволяет предложить следующий путь расчета равновесного состава с использованием подпрограммы VCS. Перепишем (6.6) в виде

$$\mu_i = (\mu_i^\circ + RT \ln p + RT \ln \phi_i) + RT \ln x_i \quad (6.9)$$

Если парциальный коэффициент фугитивности объединить с стандартным химическим потенциалом, то получим выражение не отличающееся от уравнения (3.3). Конечно, то, что стоит вместо стандартного химического потенциала, уже является функцией состава.

Тогда, можно использовать итерации. На первом шаге, решим задачу в пренебрежении неидеальности

$$\mu_i^{*(0)} = \mu_i^\circ + RT \ln p \longrightarrow x_i^{(0)} \longrightarrow \phi_i^{(0)} \quad (6.10)$$

Это даст некоторый состав, для которого по уравнениям (6.7)-(6.8) рассчитаем коэффициенты активности. Затем будем повторять итерации

$$\mu_i^{*(m+1)} = \mu_i^o + RT \ln p + RT \ln \phi_i^{(m)} \longrightarrow x_i^{(m+1)} \longrightarrow \phi_i^{(m+1)} \quad (6.11)$$

до сходимости. К сожалению, как уже говорилось, не всегда данный процесс сходится.

Ниже приведены наброски программы на Фортране для реализации итерационной схемы (6.10)-(6.11)

```

      IMPLICIT REAL *8 (A-H,O-Z) COMMON/STOICH/SC(15,111), FE(112), FF(112), W(112),
DNG(112),
      1 DNL(112), WT(112), DG(112), DS(112), FEL(112),
      2 GA(15), GAI(15), TG1, TL1, TG, TL, DTG, DTL, BM(112,15),
      3 T, P, TING, TINL, IF, IEST, DA(112), IND(112), SP(3,112),
      4 IC(112), IR(112), SI(112), M, N, NC, NR, MR, NE
      COMMON /MY/ NS1, NL1, ICE, E(15)
      DIMENSION a(3), b(3), g(3)
C   величины коэффициентов а и b
      DATA a /0.24, 1.39, 4.17/ DATA b /0.026, 0.039, 0.037/
      DIMENSION R(3), must(3)
      R = 0.082
      MAXIT = 100
      OPEN (1, 'example2.dat')
      OPEN (2, 'vcs.lst')
      OPEN (3, 'example2.lst')
C   расчет равновесного состава в приближении идеального ассоциированного С раствора
      CALL VCS(1,1,0,MAXIT)
      DO i = 1, 3
         must(i) = FF(i)
      END DO
C   начало итераций
1     DO i = 1, 3
         Res(i) = WT(i)
      END DO
      at = 0.
      bt = 0.
      DO i = 1, 3
         at = at + x(i)*sqrt(a(i))
         bt = bt + x(i)*b(i)
      END DO
      at = at**2
C   расчет объема
      V = R*T/p
2     V1 = V
      z = V/(V - bt) - at/R/T/V
      V = R*T*z/p
      IF (abs(V1 - V) .GT. 1e-6*V) GO TO 2
C   расчет новых "стандартных" химических потенциалов
      DO i = 1, 3
         g(i) = b(i)/(V-bt) - log(z*(1-bt/V)) - 2.*sqrt(at*a(i))/R/T/V
         FF(i) = must(i) + g(i)
      END DO
      CALL VCS(0,1,0,MAXIT)
      Error = 0.
      DO i = 1, 3
         Error = Error + ABS(WT(i) - Res(i))
      END DO
      IF (Error .GT. 1e-5) GO TO 1
C   печать результатов
C   ....
      END

```

### 6.3. Критерии равновесия при постоянных объеме и давлении

Рассмотрим теперь расчет равновесного состава при внешних переменных, отличающихся от температуры и давления. Решаемая до сих пор задача представлена схемой

$$T, p, b_k \longrightarrow n_i \quad (6.12)$$

При постоянных температуре и объеме задача превращается в

$$T, V, b_k \longrightarrow n_i \quad (6.13)$$

Может даже показаться, что такая задача более часто встречается в химии, чем (6.12). Аналогично можно записать для постоянных энтальпии и давления (адиабатическое сгорание пламени)

$$H, p, b_k \longrightarrow n_i \quad (6.14)$$

Спросим себя, а где объем и энтальпия в (6.12)? Любая система занимает какой-то объем и обладает энтальпией. В (6.12) объем и энтальпию можно определить после нахождения равновесного состава по уравнениям

$$V = \sum_i n_i V'_i = \sum_i n_i V_i^* \quad (6.15)$$

$$H = \sum_i n_i H'_i = \sum_i n_i H_i^* \quad (6.16)$$

где последние равенства верны только для идеального ассоциированного раствора. Главное, что при нахождении решения общий объем и энтальпия не входили в рассматриваемые уравнения в явном виде (см. 3.3, где химический потенциал записан как функция неизвестных мольных долей и заданных давления и температуры).

При других внешних переменных ситуация меняется. Давление и/или температура при использовании (3.3) становятся неизвестными и подлежащими определению наряду с равновесным составом.

С изменением внешних условий также меняется критерий равновесия. Например, при постоянных температуре и объеме надо искать минимум энергии Гельмгольца (современное обозначение согласно рекомендациям ИЮПАК - A, но в большинстве учебников можно встретить старое обозначение - F). По-прежнему, будем рассматривать расчет равновесного состава в гомогенной системе.

В рамках стехиометрического подхода дифференциал энергии Гельмгольца

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.17)$$

превращается в

$$dA = -SdT - pdV + \sum_j (\sum_i \nu_{ij} \mu_i) d\xi_j \quad (6.18)$$

Тогда, при равновесии - минимуме энергии Гельмгольца - производные по химическим переменным должны равняться нулю

$$(\partial A / \partial \xi_j)_{TV\xi_l} = \sum_i \nu_{ij} \mu_i = 0 \quad (6.19)$$

#### 6.4. Расчет равновесного состава при постоянных объеме и давлении (энтальпии и давлении)

Внешне, конечный результат очень похож на систему уравнений (5.5). Отличие заключается в том, что в системе уравнений (5.5) давление известно, а в (6.19) - нет. Это означает, что необходимо дополнительное условие, в качестве которого нужно использовать уравнение (6.15).



Тем не менее, для решения системы уравнений (6.19) можно использовать подпрограмму VCS при применении итерационного процесса.

Выберем некоторое давление в качестве начального приближения и рассчитаем равновесный состав

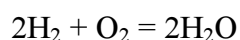
$$p^{(0)} \longrightarrow n_i^{(0)} \longrightarrow V^{(0)} \quad (6.20)$$

Рассчитанный объем будет, скорее всего, отличаться от заданного. Тогда, изменим давление и начнем итерации

$$p^{(m+1)} = p^{(m)} + \delta p^{(m)} \longrightarrow n_i^{(m+1)} \longrightarrow V^{(m+1)} \quad (6.21)$$

до сходимости.

Аналогичное рассмотрение можно провести для случая адиабатического горения пламени, например водородная горелка



В этом случается сохраняется общая энтальпия системы и давление.

Для поиска равновесного состава необходимо максимизировать энтропию  $S(H, p, n_i)$ .

Получающаяся система уравнений будет похожа на (6.19), только в выражении химических потенциалов в качестве неизвестных будет присутствовать температура наряду с числами молей.

## 6.5. Вопросы

Почему активность, определенная уравнением (6.1), не может быть больше единицы?

Выведите уравнения (6.6)-(6.8) из уравнений (6.3)-(6.5).

Отладьте программу для расчета равновесного состава при синтезе аммиака при высоких давлениях.

Напишите программу для расчета равновесного состава при адиабатическом сгорании водородо-кислородной смеси.

## 7. Гетерогенные химические реакции с участием чистых веществ. Однокомпонентные системы

Термины:

Чистое вещество

Точечная фаза (линейная фаза)

Виртуальная фаза

Область гомогенности

Параметр стабильности

Энантиотропный переход

Монотропный переход

### 7.1. Приближение "точечная фаза"

Энергия Гиббса гетерогенной системы рассчитывается по уравнению (2.8), где энергию Гиббса каждой фазы можно вычислить по уравнению (2.9). Начнем рассмотрение гетерогенных систем с крайнего случая, когда все фазы, способные образовываться в системе, будут являться чистыми веществами, или более точно, стехиометрическими фазами.

Давайте еще раз посмотрим на отличие между раствором и чистым веществом и в качестве примера возьмем двухкомпонентную смесь железо + сера, при низких температурах, когда расплав не образуется. В системе возможно образование нового соединения - сульфида железа FeS. Можно ли считать его чистым веществом?

Без всякого сомнения сульфид железа является новой фазой, но является ли состав этой фазы постоянным? Вообще говоря, нет. Если добавить немного серы к сульфиду железа, то она растворится в сульфиде железа. Система остается однофазной внутри области гомогенности фазы, хотя при этом отношение числа атомов железа к сере меняется (состав фазы). Это отражается в записи химической формулы  $Fe_{1-x}S$  или  $FeS_{1+x}$ . В этом отношении сульфид железа похож на раствор. Однако после определенного предела, когда  $x$  достигнет величины несколько процентов, сера перестанет растворяться в сульфиде железа и получится двухфазная система, которую будет состоять из серы и насыщенного раствора серы в сульфиде железа.

Аналогичная ситуация происходит с чистыми серой и железом. При добавлении небольшого количества серы к чистому железу образуется твердый раствор - однофазная система  $FeS_x$  и только после того, как  $x$  достигнет некоторого конечного значения дальнейшее добавление серы приведет к появлению сульфида железа.

С этой точки зрения можно утверждать, что все вещества вещества обладают некоторой областью гомогенности. Другой вопрос, область гомогенности может быть шириной в несколько процентов, а может быть в десятитысячные доли процента (например, поваренная соль обладает очень узкой областью гомогенности, растворимость хлора в NaCl очень мала).

При пренебрежении областью гомогенности получается новая термодинамическая модель - "точечная" или "линейная" фаза. Какой величиной области гомогенности можно пренебречь зависит от характера задачи. Рассмотрим расчет равновесного состава в приближении когда все фазы в системе можно считать точечными.

Приближение точечных фаз приводит к тому, что химический потенциал фазы становится функцией только температуры и давления

$$\mu_i = \mu_i(T, p) = \mu_i^* = \text{const} \quad (7.1)$$

Химический потенциал не зависит от состава фазы, поскольку состав точечной фазы по определению не может измениться. Состав всей системы может измениться только за счет изменения количества молей фазы, а, как уже говорилось, химический потенциал не зависит от величины количества молей фазы.

## 7.2. Расчет равновесного состава в системе без растворов - задача линейного программирования

Итак, задача расчета равновесного состава в системе, состоящей из точечных фаз, записывается в виде

$$\begin{aligned} \min_{n_i} \quad & G = \sum_i n_i \cdot \mu_i^* \\ & \vec{A} \vec{n} = \vec{b} \\ & n_i \geq 0 \end{aligned} \quad (7.2)$$

Отличие (7.2) от (2.12) заключается в том, что химические потенциалы в (7.12) при постоянных температуре и давлении - это константы, и, образом, целевая функция становится линейной относительно неизвестных равновесных чисел молей. Задача (7.2) является канонической записью оптимизационной проблемы, называемой линейным программированием. Для нахождения минимума (7.2) существуют хорошо разработанные алгоритмы линейного программирования, которые, в отличие от нахождения минимума (2.12), не требуют задания начального приближения.

Однако, при нахождении минимума (7.2) появляются трудности понятийного характера. Привычное утверждение, что в точке минимума производные равны нулю уже больше не является правильным. Физически это следует из того, что функция (7.2) является многомерной плоскостью (где точка минимума на плоскости?) и с необходимостью минимум (7.2) находится на краю области допустимых значений (см. рисунок в разделе 4).

Данное утверждение будет более наглядным, если перейти к стехиометрической формулировке

$$\min_{\xi_j} G = \sum_i n_{o,i} \cdot \mu_i^* + \sum_j \xi_j \cdot \sum_i (v_{ij} \mu_i^*) \quad (7.3)$$

$$\xi_j \in \text{О.Д.З}$$

Производная энергии Гиббса по химической переменной будет по-прежнему (сравни с уравнением 5.5 и 5.6) равна алгебраической сумме химических потенциалов в данной химической реакции,

$$(\partial G / \partial \xi_j)_{T, p, \xi_l} = (\sum_i v_{ij} \mu_i^*) = \text{const} \neq 0 \quad (7.4)$$

но эта величина уже зависит только от температуры и давления и не зависит от химических переменных. Таким образом, производная энергии Гиббса системы по химической переменной при постоянных температуре и давлении - это константа, которая в общем случае не равняется нулю.

Химическая переменная будет изменяться в сторону понижения суммарной энергии Гиббса до границы ее области допустимых значений, где пропадет одна из возможных фаз (реакция идет полностью до конца, 100% теоретический выход). В результате, в гетерогенной системе алгебраическая сумма химических потенциалов при равновесии может не равняться нулю.

Программа VCS включает в себя решение задачи (7.2) и (7.3), как частный случай.

### 7.3. Пример: расчет равновесного состава в системе алмаз+графит

Рассмотрим расчет равновесного состава в простейшем случае гетерогенной реакции - фазовом переходе. Пусть система состоит из алмаза и графита и необходимо предсказать равновесный состав при заданных температуре и давлении. Энергия Гиббса системы задается уравнением

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (\text{ex. 1})$$

Реакция фазового перехода может быть записана

$$B_1 = B_2 \quad (\text{ex. 2})$$

Числа молей графита и алмаза зависят от значения химической переменной уравнения

$$n_1 = n_{o,1} - \xi \geq 0 \quad (\text{ex. 3})$$

$$n_2 = n_{o,2} + \xi \geq 0 \quad (\text{ex. 4})$$

Условия неотрицательности чисел молей приводит к области допустимых значений для химической переменной

$$-n_{o,2} \leq \xi \leq n_{o,1} \quad (\text{ex. 5})$$

Тогда, энергия Гиббса системы есть функция химической переменной уравнение

$$G = \mu_1 n_{o,1} + \mu_2 n_{o,2} + (\mu_2 - \mu_1) \xi \quad (\text{ex. 6})$$

Разница химических потенциалов  $(\mu_2 - \mu_1)$  - это константа и в зависимости от ее знака мы имеем три случая. Если производная энергии Гиббса системы по химической переменной положительна, то минимум находится на левом краю области допустимых решений

$$\mu_2 - \mu_1 \geq 0 \quad \longrightarrow \quad \xi = -n_{o,2} \quad (\text{ex. 7})$$

Фазовая реакция протекает полностью в сторону исходного вещества.

Если производная энергии Гиббса системы по химической переменной отрицательна, то минимум находится на правом краю области допустимых решений

$$\mu_2 - \mu_1 \leq 0 \quad \longrightarrow \quad \xi = n_{o,1} \quad (\text{ex. 8})$$

Фазовая реакция протекает полностью в сторону продукта.

Если производная энергии Гиббса системы по химической переменной равна нулю, то система находится в безразличном равновесии

$$\mu_2 - \mu_1 = 0 \quad \longrightarrow \quad \xi \in \text{о.д.з} \quad (\text{ex. 9})$$

Изменение химической переменной не изменяет значение общей энергии Гиббса системы - две фазы сосуществуют между собой.

Данный результат легко обобщить на произвольное число фаз однокомпонентной системы - при данных температуре и давлении при равновесии будет находиться фаза с минимальным значением химического потенциала.

#### 7.4. Однофазные и многофазные таблицы термодинамических свойств

Фазу, которая может образовываться в данной системе, но отсутствует в состоянии равновесия, иногда называют виртуальной (возможной). Обратите внимание, что даже при отсутствии фазы в состоянии равновесия говорят об ее химическом потенциале.

Химический потенциал виртуальной фазы иногда соответствует реальному метастабильному состоянию (химический потенциал переохлажденной жидкости, пересыщенного пара), а иногда гипотетическому (химический потенциал перегретого кристалла).

При табуляции термодинамических свойств возможно два пути. В первом, в одной таблице содержатся термодинамические свойства только одной фазы. При некоторых температурах они будут соответствовать равновесному состоянию, а при других - метастабильному или гипотетическому состоянию виртуальной фазы. Такие таблицы получили название однофазных.

Одна таблица может содержать термодинамические свойства нескольких фаз одного вещества, для каждой фазы в своем температурном интервале устойчивости. При низких температурах приводятся термодинамические свойства кристалла, при высоких - термодинамические свойства жидкости. Такие таблицы называются многофазными.

Величина разницы химических потенциалов разных фазовых состояний одного вещества при данных температуре и давлении называется параметром стабильности и играет важное значение при расчете фазовых диаграмм. Если даны однофазные таблицы, то расчет параметра стабильности не составляет труда (например, графит и алмаз).

В случае многофазных таблиц расчет параметра стабильности представляет некоторую проблему. Согласно определению энергии Гиббса, параметр стабильности может быть рассчитан по

$$\mu_2^* - \mu_2^* = \Delta\phi.n.H - T\Delta\phi.n.S \quad (7.5)$$

Энтальпия фазового перехода - это экспериментально измеряемая величина, а для расчета энтропии фазового перехода можно воспользоваться

$$\Delta_{\phi.n.} H - T_{\phi.n.} \Delta_{\phi.n.} S = 0 \quad (7.6)$$

которое говорит, что в точке фазового перехода фазы сосуществуют и их химические потенциалы равны. Тогда в приближении независимости энтальпии фазового перехода от температуры ( $\Delta_{\phi.n.} C_p = 0$ ) получаем

$$\mu_2^* - \mu_2^* \approx \Delta_{\phi.n.} H (1 - T/T_{\phi.n.}) \quad (7.7)$$

Если известны данные по теплоемкостям обеих фаз, то уравнение (7.7) можно уточнить, включив зависимость энтальпии фазового перехода от температуры.

Проблема экстраполяции параметра стабильности.

## 7.5. Построение диаграммы состояния однокомпонентной системы

Расчет равновесного состава однокомпонентной системы, как показано выше, сводящийся к сравнению химических потенциалов разных фазовых состояний, выглядит достаточно тривиальной задачей. Это позволяет поставить задачу расчета полной диаграммы состояния (координаты p-T).

Расчет равновесного состава соответствует одной точке на диаграмме состояния. При равновесии остается фаза с минимальным значением химического потенциала. Поскольку химический потенциал зависит от температуры и давления, то в разных областях фазовой диаграммы при равновесии будут оставаться разные фазы. Тогда расчет фазовой диаграммы сводится к расчету линий фазовых равновесий между двумя фазами. При смещении в сторону от линии фазового равновесия при равновесии остается одна из фаз.

Важно не путать два термина - равновесное состояние системы и линия фазового равновесия. Каждой точке на фазовой диаграмме соответствует равновесное состояние системы. Но если в большинстве случаев при равновесии остается только одна фаза, то на линии фазового равновесия могут сосуществовать две фазы.

В рамках простейших приближений, абсолютно твердое тело или идеальный газ в совокупности с  $\Delta_{\phi.n.} C_p = 0$ , получают простые аналитические выражения для линий фазовых равновесий.

Начнем со случая фазового равновесия двух конденсированных фаз, например, графит-алмаз или лед-вода. Разумно предположить, что молярные объемы конденсированных фаз не зависят от температуры и давления. Тогда разница химических потенциалов двух фаз как функция давления дается

$$\Delta_{\phi.n.} \mu(p) = \Delta_{\phi.n.} \mu^0 + (p - p^0) \Delta_{\phi.n.} V = 0 \quad (7.8)$$

Равенство нулю достигается при некотором давлении, которое и будет соответствовать линии фазового равновесия. В предположении о равенстве теплоемкостей конденсированных фаз, энтальпия и энтропия фазового перехода будут константами, что дает

$$(p - p^0) = -\Delta_{\phi.n.} H^0 / \Delta_{\phi.n.} V + T \Delta_{\phi.n.} S^0 / \Delta_{\phi.n.} V \quad (7.9)$$

которое в явном виде задает линию фазового равновесия между двумя конденсированными фазами.

Следует отметить, что приближение используемое в СНЕТ, пренебрежение объемом конденсированных фаз,  $\Delta_{\phi.n.} V = 0$ , не позволяет рассчитывать зависимость линии фазового равновесия от давления. В рамках программ СНЕТ и VCS химические потенциалы

конденсированных фаз не меняются при изменении общего давления, а следовательно общее давление не повлияет на равновесие между конденсированными фазами.

Уравнение

$$\Delta_{\phi.n.} \mu(p) = \Delta_{\phi.n.} \mu^0 + RT \ln(p/p^0) = 0 \quad (7.10)$$

позволяет рассчитать давление насыщенного пара для фазового перехода конденсированная фаза - пар. Здесь принято, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, а мольный объем конденсированной фазы пренебрежимо мал по сравнению с мольным объемом пара.

Если в уравнение (7.10) подставить произвольное общее давление, то величина  $\Delta_{\phi.n.} \mu$  не будет равна нулю и при равновесии останется одна фаза - конденсированная фаза полностью испарится или газ полностью сконденсируется. Только при одном давлении, называемом давлением насыщенного пара, когда  $\Delta_{\phi.n.} \mu = 0$ , пар и конденсированная фаза сосуществуют.

Температурная зависимость давления насыщенного пара является линией фазового равновесия и задается уравнением

$$R \ln(p/p^0) = -\Delta_{\phi.n.} H^0/T + \Delta_{\phi.n.} S^0 \quad (7.11)$$

## 7.6. Вопросы

Предложите способ расчета равновесного состава системы, в которой может образовываться алмаз, графит, жидкий углерод и твердый фуллерен  $C_{60}$ . Химические потенциалы всех фаз считать известными.

Перепишите уравнение (7.7) для параметра стабильности в предположении  $\Delta_{\phi.n.} C_p = \text{const}$ .

Рассчитайте линию фазового равновесия между графитом и алмазом.

## 8. Гетерогенные химические реакции с участием чистых веществ. Двухкомпонентные системы

Термины:

Диаграмма фазовых состояний

Сечение и проекция диаграммы

Висячая фаза

Подвижный компонент

Диаграмма стабильности фаз

### 8.1. Пример: расчет равновесного состава при разложении карбоната кальция

Рассмотрим систему в которой могут присутствовать три фазы  $CaCO_3$ ,  $CaO$  и  $CO_2$ . Система является двухкомпонентной - ранг формульной матрицы равен двум,  $C = 2$ . В системе может протекать одна химическая реакция уравнение



Энергия Гиббса системы задается уравнением

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 \quad (\text{ex. 2})$$

в котором все химические потенциалы являются константами при данных температуре и давлении.

После введения химической переменных

$$n_1 = n_{o,1} - \xi \geq 0 \quad (\text{ex. 3})$$

$$n_2 = n_{o,2} + \xi \geq 0 \quad (\text{ex. 4})$$

$$n_3 = n_{o,3} + \xi \geq 0 \quad (\text{ex. 5})$$

с областью допустимых значений

$$-\min(n_{o,2}, n_{o,3}) \leq \xi \leq n_{o,1} \quad (\text{ex. 6})$$

энергия Гиббса принимает вид

$$G = \mu_1 n_{o,1} + \mu_2 n_{o,3} + \mu_2 n_{o,3} + (\mu_2 + \mu_3 - \mu_1)\xi \quad (\text{ex. 7})$$

Разница химических потенциалов ( $\Delta G$  химической реакции) не зависит от значения химической переменной и возможны три случая.

$$\mu_2 + \mu_3 - \mu_1 \geq 0 \quad \longrightarrow \quad \xi = -\min(n_{o,2}, n_{o,3}) \quad (\text{ex. 8})$$

Минимум энергии Гиббса системы достигается на левом краю области допустимых значений. Карбонат кальция устойчив, при равновесии пропадает либо оксид кальция, либо оксид углерода.

$$\mu_2 + \mu_3 - \mu_1 \leq 0 \quad \longrightarrow \quad \xi = n_{o,1} \quad (\text{ex. 9})$$

Минимум энергии Гиббса системы достигается на правом краю области допустимых значений. Карбонат кальция неустойчив и полностью разлагается при равновесии.

$$\mu_2 + \mu_3 - \mu_1 = 0 \quad \longrightarrow \quad \xi \in \text{о.д.з} \quad (\text{ex. 10})$$

Три фазы сосуществует. Данное состояние можно назвать химическим равновесием. Термин химическое равновесие означает, что в конечном равновесном состоянии присутствуют все вещества, входящие в реакцию. Следует отметить, что все три случая приводят к равновесному состоянию в соответствии с аксиоматикой термодинамики. Разница между ними лишь в том, что в первых двух случаях одна из фаз при равновесии не присутствует - реакцию проходит полностью в прямом или обратном направлении.

Итак, как уже отмечалось, фазовые и химические реакции описываются практически одинаковыми уравнениями – сравни с уравнениями из предыдущего раздела.

## 8.2. Правило фаз Гиббса для гетерогенных систем из точечных фаз

Рассмотрение расчета равновесного состава в гетерогенных системах показывает, что при равновесии полностью пропадает одна или несколько фаз. Возникает вопрос, а сколько точечных фаз могут сосуществовать при равновесии? Ответ дается правилом фаз Гиббса. Рассмотрим его частный вывод для нашего случая - системы, состоящей только из точечных фаз.

Будем называть число степеней свободы  $F$  число независимых интенсивных переменных, которые можно менять без изменения числа находящихся в системе фаз.

В нашем случае максимальное число степеней свободы равно двум, когда между точечными фазами, находящимися при равновесии, невозможно протекание химической реакции и можно независимо менять температуру и давление. Это возможно в случае когда число точечных фаз при равновесии  $N$  равно рангу формульной матрицы  $C$  (компонентности системы),  $R = N - C = 0$ . Все остальные интенсивные переменные будут функциями температуры и давления.

Если между точечными фазами, оставшимися при равновесии, может протекать химическая реакция, то это уменьшает число степеней свободы. Независимое изменение температуры или давления приведет к тому, что алгебраическая сумма химических потенциалов перестанет быть равной нулю и одна из фаз исчезнет.

В случае одной независимой химической реакции получим моновариантное равновесие - температура и давление должны изменяться взаимосвязано, чтобы число фаз не изменилось.

В случае двух независимых химических реакций получим нуль-вариантное равновесие. Возможно только одно состояние, когда все данные фазы будут существовать при равновесии.

Уравнение

$$F = 2 - R = 2 - (N - C) = N + 2 - C \quad (8.1)$$

дает математическое выражение правилу фаз Гиббса, а уравнение

$$F \geq 0 \quad \longrightarrow \quad N \leq C + 2 \quad (8.2)$$

показывает максимально возможное число точечных фаз, которые могут одновременно находиться при равновесии.

Пример - трехкомпонентная система из оксидов кальция, алюминия и кремния ( $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ). Число минералов (точечных фаз), которые могут образовываться составляет больше пятнадцати (алюминаты кальция, алюмосиликаты кальция, силикаты кальция). Однако, согласно правилу фаз Гиббса, при равновесии может существовать не более пяти фаз.

### 8.3. Диаграмма фазовых состояний

Простота расчета равновесного состава в системе из точечных фаз позволяет в ряде случаев сравнительно просто строить диаграммы фазовых состояний. Принцип остается таким же, как и в случае однокомпонентных систем - рассчитаем линии химического равновесия.

Наиболее простым, и в то же время интересным, является случай присутствия газовой фазы. Предполагается, что газовая фаза состоит из одного вида молекул и ее тоже можно считать точечной фазой. Тогда зависимость алгебраической суммы химических потенциалов в химической реакции от давления будет выглядеть следующим образом

$$\Delta_r \mu(p) = \Delta_r \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \quad (8.3)$$

где для газовой фазы использовано уравнение состояния идеального газа, а мольными объемами конденсированных фаз пренебрегли по сравнению с мольным объемом газовой.

На линии химического равновесия  $\Delta_r \mu$  должно быть равно нулю

$$\Delta_r \mu(p) = 0 = \Delta_r \mu^0 + RT \ln(p_{x.p.}/p^0) \quad (8.4)$$

что приводит к искомому уравнению для линии химического равновесия

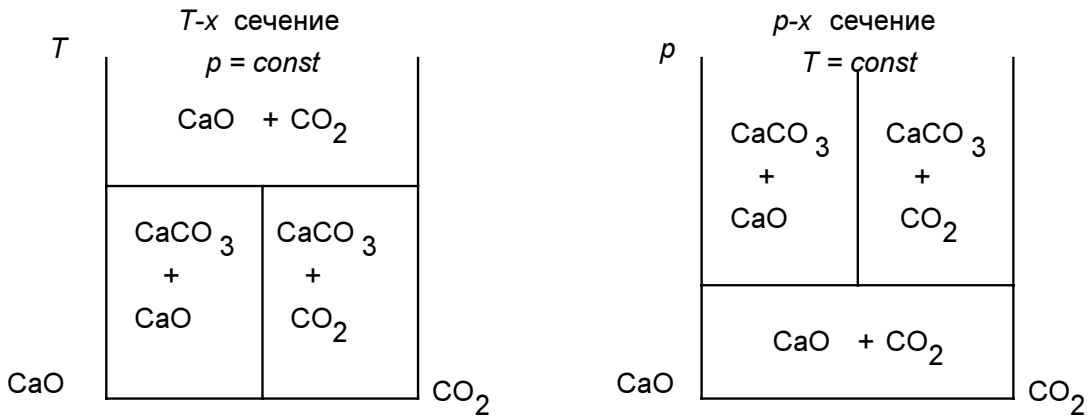
$$R \ln(p_{x.p.}/p^0) = -\Delta_r H^0/T + \Delta_r S^0 \quad (8.5)$$

Рассмотрим принципы построения диаграммы состояния на примере системы  $\text{CaO}-\text{CO}_2$ , где нет образования растворов.

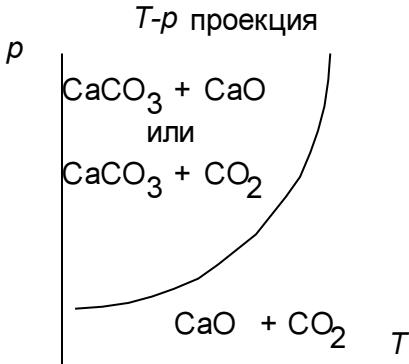
Состояние двухкомпонентной системы задается тремя переменными  $p$ ,  $T$  и  $x$  (брутто-состав). Работать с трехмерными изображениями сложно, и обычно используются сечения или проекции.

Два рисунка





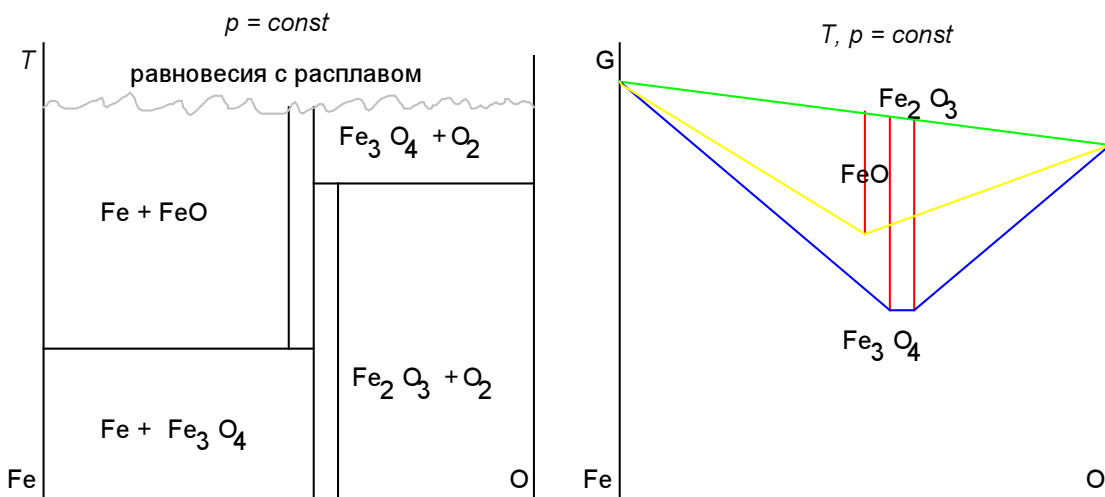
показывают T-x и p-x сечения диаграммы состояния CaO-CO<sub>2</sub>, а нижний рисунок



дает p-T проекцию. Их вид достаточно тривиален. Все что требуется для их построения - это решить уравнение типа (8.5) при данных условиях.

На примере системы Fe-O (в пренебрежении областью гомогенности оксидов, возможно образование фаз Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>) рассмотрим более сложную диаграмму состояния. В данной системе возможно образование расплава при высоких температурах. Равновесия с расплавом не могут быть рассмотрены в приближении точечных фаз и часть диаграммы при высоких температурах пока не рассматривается.

Вид фазовой диаграммы (см. левый рисунок)



стал сложнее, чем с случае CaO-CO<sub>2</sub> из-за увеличения число возможных фаз. Обратите внимание, что FeO стабилен при высоких температурах и неустойчив при низких (висячая фаза). По-прежнему, для расчета субсолидной части фазовой диаграммы необходимо рассчитать только характеристические точки, но возникает вопрос, для каких реакций требуется вычисление Δ<sub>r</sub>μ.

Вид диаграммы Fe-O (см. левый рисунок выше) подсказывает, что требуемыми реакциями являются



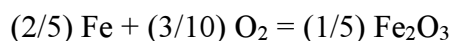
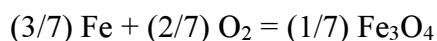
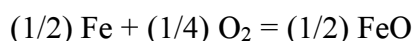
Однако, как получить такую информацию, когда фазовая диаграмма еще не построена?

#### 8.4. Графический способ расчета равновесного состава

При равновесии энергия Гиббса системы минимальна. Тогда, полезным будет график, где будут показаны энергии Гиббса всех возможных гетерогенных смесей (см. правый рисунок выше) при заданных температуре и давлении.

Зеленая линия показывает энергию Гиббса гетерогенной смеси железа и кислорода. Положение этой линии достаточно произвольно, поскольку железо и кислород - это два независимых компонента, и мы не можем сравнивать их химические потенциалы. Но, после проведения этой линии, энергии Гиббса всех остальных гетерогенных смесей становятся полностью определенными.

Отложим энергии Гиббса реакций образования оксидов из одного моля гетерогенной смеси кислорода и железа (красные линии на рисунке)



Синяя ломанная огибающая показывает гетерогенные смеси с минимальной энергией Гиббса при данных температуре и давлении:  $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{O}_2$ . Желтая линия показывает энергии Гиббса гетерогенных смесей  $\text{Fe}+\text{FeO}$  и  $\text{FeO}+\text{O}_2$ .  $\text{FeO}$  устойчив относительно железа и кислорода, но неустойчив относительно железа и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 8.5. Открытые системы - диаграмма стабильности фаз

Несколько модифицируем задачу - от закрытых системах перейдем к открытым. Пусть один или несколько компонентов может проходить через стенки системы (будем называть их подвижными компонентами). Тогда, в качестве внешних переменных можно использовать температуру, числа молей неподвижных компонентов и концентрации (или парциальные давления) подвижных компонентов. Поскольку химический потенциал однозначно связан с концентрацией (с парциальным давлением), то говорят, что для подвижных компонентов фиксируется их химический потенциал.

Такая задача часто встречается в геологии и в металлургии, где в качестве подвижных компонентов выступают газы (кислород, углекислый газ и т.д.).

Как можно задать парциальное давление кислорода? Наиболее просто использовать химический буфер - смеси с фиксированным отношением  $\text{CO} + \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , которые необходимо продувать над исследуемым составом.

Если все остальные фазы в системе являются точечными, то очень просто построить диаграммы типа  $\ln p(\text{O}_2) - 1/T$ . Будем называть их диаграммы стабильности фаз.

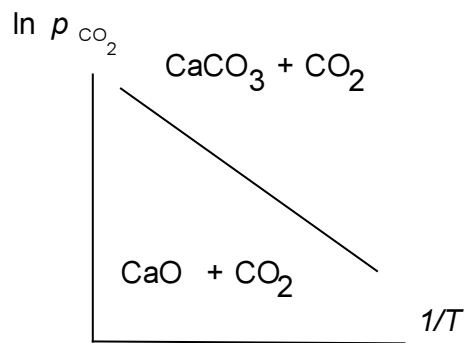
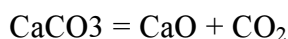
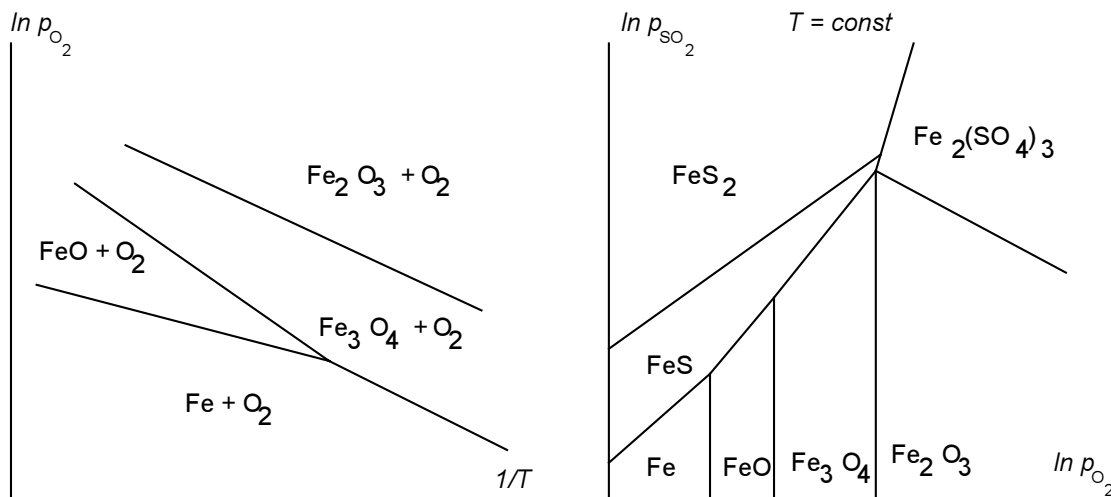


Рисунок показывает диаграмму стабильности фаз для системы CaO-CO<sub>2</sub>, где в качестве подвижного компонента выступает углекислый газ. Линия, изображенная на диаграмме, соответствует химическому равновесию - сосуществованию трех фаз. Уравнение линии задается уравнением (8.5).

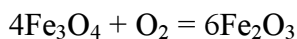
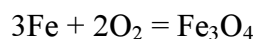
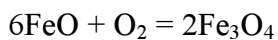
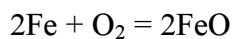
Выше распадается область устойчивости карбоната кальция. При таких давлениях углекислого газа реакция



полностью протекает влево ( $\Delta_r\mu > 0$ ). Ниже стабилен оксид кальция ( $\Delta_r\mu < 0$ ).



Левый рисунок выше представляет диаграмму стабильности фаз для системы Fe-O. Области стабильности фаз разделены линиями химического равновесия для реакций



которые легко рассчитать с использованием режима расчета термодинамических свойств химической реакции (F4) программы СНЕТ.

Диаграммы стабильности фаз легко обобщить на случай трехкомпонентных систем, если два из трех компонентов являются подвижными. Правый рисунок выше показывает диаграмму стабильности фаз для системы Fe-S-O (возможные фазы - Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Опять, построение подобных диаграмм сводится лишь к расчету линий химического равновесия.

## 8.6. Вопросы

Постройте диаграмму стабильности фаз Fe-O и Fe-S-O.

Предложите способ расчета равновесного состава при заданном парциальном давлении кислорода с использованием программы СНЕТ в режиме расчета равновесного состава (F5).

## 9. Поиск минимума функции нескольких переменных

Термины:

Математическое программирование

Безградиентные методы

Методы первого порядка

Методы второго порядка

Квазиньютоновские методы

### 9.1. Расчет равновесного состава с участием растворов

В общем случае гетерогенная система может содержать растворы наряду с точечными фазами. В этом случае математическая задача расчета равновесного состава при постоянных температуре и давлении задается

$$\begin{aligned} \min_{n_{ai}} G &= \sum_{\alpha} \sum_i n_{ai} \mu_{ai}(T, p, x_{\alpha,1}, \dots, x_{\alpha,N-1}) \\ \mathbf{A} \vec{n} &= \vec{b} \\ n_{ai} &\geq 0 \end{aligned} \quad (9.1)$$

где суммирование по альфа соответствует суммированию по всем фазам, а сумма по  $i$  (по составляющим веществам фазы альфа) есть не что иное, как энергия Гиббса фазы альфа. В качестве неизвестных выступят числа молей составляющих веществ, для которых должны выполняться балансовые уравнения и которые должны быть представлены неотрицательными числами.

Концентрационная зависимость химического потенциала в общем случае является произвольной функцией, которую необходимо знать перед нахождением равновесного состава. Следует отметить, что если концентрационная зависимость химического потенциала является немонотонной функцией, то это свидетельствует о том, что может происходить расслаивание раствора.

Химические потенциалы являются функциями концентраций

$$x_{ai} = n_{ai}/n_a \quad (9.2)$$

составляющих веществ данной фазы и не зависят от суммарного количества молей фазы и от чисел молей веществ в других фазах.

Задача (9.1) относится к оптимизационным задачам математического программирования - поиска минимума функции нескольких переменных при наличии ограничений на переменные в виде равенств и/или неравенств.

Особенностью задачи является то, что минимум часто достигается на краю области допустимых значений - производные по ряду переменных в этом случае могут отличаться от нуля.

Физически минимум на краю области допустимых значений означает исчезновение одной или нескольких фаз. При этом, если число молей одного из составляющих веществ раствора стало равным нулю, то это может быть только в том случае, когда числа молей всех остальных составляющих раствора также равны нулю

$$n_{ai} = 0 \quad \longrightarrow \quad n_a = 0 \quad (9.3)$$

раствор как фаза не существует при равновесии.

Для учета последнего обстоятельства в явном виде удобно сделать замену переменных - от чисел молей веществ в данной фазе перейти к суммарному количеству молей фазы и мольным долям составляющих веществ в фазе. Тогда уравнение (9.1) принимает вид

$$\begin{aligned} \min_{n_\alpha, x_{ai}} G = \sum_\alpha n_\alpha G_{m,\alpha}(T, p, x_{\alpha,1}, \dots, x_{\alpha,N-1}) \\ \mathbf{A} \mathbf{n} = \mathbf{b} \\ n_\alpha \geq 0, \quad 0 < x_{ai} < 1 \end{aligned} \quad (9.4)$$

## 9.2. Методы безусловной минимизации

Коротко рассмотрим методы безусловной оптимизации. Они составляют базу для разработки методов математического программирования. Переход к методам безусловной оптимизации возможен, если перейти к набору независимых переменных и минимум находится внутри области допустимых значений.

Основой численных методов составляют итерации (уравнение 4.14), где предполагается, что каждое приращение по набору переменных ведет к уменьшению целевой функции.

В безградиентных методах (симплек-метод и метод прямого поиска Хука-Дживса) для поиска направления спуска не используется информация о градиенте функции. Вместо этого делаются расчеты целевой функции при изменении переменных в разные стороны.

Если известно выражение для градиента функции, то можно использовать градиентные методы (методы первого порядка). В них поиск минимума ведется по направлению, противоположному градиенту.

В методах второго порядка для нахождения шага итерации помимо градиента используют матрицу вторых производных (гессиан). Идея заключается в том, чтобы аппроксимировать функцию многомерным параболоидом и найти минимум этого параболоида. Далее разложение повторяется в новой точке.

Можно увидеть, что методы второго порядка совпадают с методом Ньютона-Рафсона решения системы нелинейных уравнений (в качестве уравнений берутся первые производные), поэтому методы второго порядка это ньютоновские методы.

Во многих методах гессиан не вычисляется точно, а аппроксимируется. Такие методы называются квазиньютоновскими.

## 9.3. NL - пакет на Бэйсике для безусловной минимизации

Для нахождения экстремума функции нам нужен соответствующий инструмент. Программа VCS находит минимум конкретной функции (точечные фазы + идеальный ассоциированный раствор). В общем случае необходимо обратиться к общим подпрограммам минимизации.

Вашему вниманию предлагается пакет подпрограмм на языке Бэйсик из книги [5].

Мой опыт работы показывает, что эти программы заслуживают внимания, по крайней мере, в качестве введения в методы численной минимизации.

В отличие от подпрограммы VCS здесь необходимо задать минимизируемую функцию в явном виде. Рассмотрим этапы использования пакета.

Необходимые файлы находятся в архиве лабораторной работы. Среди них

\*.BAS - разные кусочки программы  
 HJ.BAS - the Hooke and Jeeves direct search function minimizer

NM.BAS - the Nelder-Mead polytope direct search function minimizer  
CG.BAS - a conjugate gradients function minimizer TN.BAS - the Truncated-Newton function minimizer  
VM.BAS - the Fletcher variable metric function minimizer

### Примеры функций пользователя

ABS.FN           sum of absolute values  
QUADSN.FN       quadratic test function

### Управляющий пакетный файл

NL.BAT

### Служенные программы

DELETER.EXE  
SORTER.EXE

### Некоторое описание

READ.ME

Пользователь пишет свою часть в виде набора подпрограмм. Далее подается команда NL с тремя параметрами - имя метода минимизации, имя задачи пользователя (расширение .FN) и параметр про производные. Например

NL HJ ABS

Решить задачу пользователя ABS с использованием метода Хука-Дживса. Метод не использует производных, поэтому значение третьего параметра не имеет значения.

NL NM QUADSN

Решить задачу пользователя ABS с использованием симплекс-метода. Метод не использует производных, поэтому значение третьего параметра не имеет значения.

NL CG ABS

Решить задачу пользователя ABS с использованием метода сопряженных градиентов. Метод использует производные функции и отсутствие третьего параметра означает, что производные запрограммированы пользователем.

NL CG ABS N

Решить задачу пользователя ABS с использованием метода сопряженных градиентов. Третий параметр (Numerical) означает, что производные должны находиться численно.

Пакетный файл собирает все кусочки пакета вместе и создает файл с именем задачи пользователя и расширением .BAS, после чего запускает интерпретатор Бэйсика QBASIC.

Если все прошло нормально, то на экране дисплея появляется

#### 1) Сообщение основного драйвера

DRIVER -- GENERAL PARAMETER ESTIMATION DRIVER - 851017,851128  
FILE FOR CONSOLE IMAGE ?

нужно ввести имя файла для создания копии экранной выдачи

(по умолчанию нулевое устройство).

14:32:04       04-23-1994

#### 2) Сообщения функции инициализации пользователя

ABS.RES -- MINIMIZE SUM OF ABSOLUTE PARAMETERS - 860119  
NUMBER OF PARAMETERS = 3  
ABS.RES - SUM OF ABSOLUTE PARAMETERS

#### 3) Вопросы основного драйвера

bounds on parameters for problem  
-100 <=    b( 1 ) <=    100

```
-100 <= b( 2 ) <= 100
-100 <= b( 3 ) <= 100
ENTER INITIAL VALUES FOR PARAMETERS ( [cr] = Y ) n
are masks or bounds to be set or altered ([cr] = no)
```

#### 4) передача управления функции минимизации

Hooke and Jeeves -- 19851018

(она сама обращается к функции пользователя)

...

#### 5) решение

```
ELAPSED SECS= 19 AFTER 0 GRAD & 611 FN EVAL CALCULATED FUNCTION MINIMUM =
1.138584E-18
PARAMETER ESTIMATES
B( 1 ) = 3.907855E-19
B( 2 ) = 3.738995E-19
B( 3 ) = 3.738995E-19
```

#### 6) анализ решения

```
POSTGEN.BAS 851118 -- GENERAL POST SOLUTION ANALYSIS
B( 1 )= 3.907855E-19 step= 1.19E-05 f-, f+ 1.1921E-05 1.1921E-05 B( 2 )=
3.738995E-19 step= 1.19E-05 f-, f+ 1.1921E-05 1.1921E-05 B( 3 )= 3.738995E-19
step= 1.19E-05 f-, f+ 1.1921E-05 1.1921E-05
best function value found is 1.1386E-18
radii of curvature for surface along axial directions & tilt angle in degrees
for B( 1 ) R. OF CURV. = 1.192E-05 tilt = 0.00000
for B( 2 ) R. OF CURV. = 1.192E-05 tilt = 0.00000
for B( 3 ) R. OF CURV. = 1.192E-05 tilt = 0.00000
```

#### 7) заключительные вопросы основного драйвера

```
call problem-dependent results-analysis ( [cr] = N ) y
another set of starting parameters ( [cr] = N ) n
```

В файле NL.TXT содержится формальное описание структуры файла, содержащем описание задачи пользователя.

## 10. Двухкомпонентная система с простой эвтектикой

Термины:

Энергия Гиббса смешения

Регулярный раствор

Параметр взаимодействия

Ликвидус

Солидус

Эвтектика

### 10.1. Модели неидеального раствора

Энергию Гиббса раствора (см. уравнение 2.9) часто записывают в виде

$$G = \sum_i n_i \mu_i^* + \sum_i n_i RT \ln a_i(T, p, x_1, \dots, x_{N-1}) = \sum_i n_i \mu_i^* + \Delta_{\text{mix}} G \quad (10.1)$$

где энергия Гиббса представляется как сумма двух слагаемых - энергия Гиббса системы сравнения (сумма химических потенциалов чистых веществ, энергия Гиббса системы до смешения) и собственно концентрационная зависимость энергии Гиббса раствора (энергия Гиббса смешения  $\Delta_{\text{mix}} G$ ). Для стабильного раствора энергия Гиббса смешения должна быть отрицательна при всех концентрациях, что соответствует самопроизвольному образованию раствора при смешении

компонентов. Энергия Гиббса смешения стабильного раствора также должна быть выпуклой функцией, но об этом в следующей лекции.

Энергия Гиббса раствора в уравнении (10.1) является экстенсивной величиной и обычно переходят к мольной энергии Гиббса раствора

$$G_m = G/\sum_i n_i = \sum_i x_i \mu_i^* + \Delta_{\text{mix}} G_m \quad (10.2)$$

Для практической работы необходимо записать энергию Гиббса смешения в явном виде. Начнем с двухкомпонентного идеального раствора А-В. При использовании выражения для концентрационной зависимости химического потенциала в идеальном растворе (уравнение 3.3) получается

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B \quad (10.3)$$

Обратите внимание, что мольная энергия Гиббса смешения двухкомпонентного раствора при постоянных температуре и давлении является функцией только одной переменной - мольной доли одного из компонентов ( $x_A + x_B = 1$ ).

Важно отличать между собой идеальные и идеальные ассоциированные растворы. Для примера предположим, что в растворе может образовываться ассоциат АВ и что поведение химических потенциалов всех составляющих веществ по-прежнему описывается уравнением 3.3. Тогда, в принципе, для каждого состояния можно записать

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = x'_A RT \ln x'_A + x'_B RT \ln x'_B + x'_{AB} RT \ln x'_{AB} \quad (10.4)$$

Однако, между уравнениями (10.3) и (10.4) существует большая разница. В первом случае мольные доли, входящие в уравнение (10.3), можно непосредственно рассчитать из чисел молей компонентов, взятых для приготовления раствора. Во-втором случае, это не так, и мольные доли составляющих веществ А и В необходимо отличать от брутто мольных долей компонентов А и В. Мольные доли, входящие в уравнение (10.4), соответствуют состоянию равновесия после протекания реакции ассоциации и для их расчета помимо чисел молей компонентов А и В, взятых для приготовления раствора, необходимо учесть условие химического равновесия в реакции ассоциации.

Рассматриваемый ассоциированный раствор остается двухкомпонентной системой и его состояние однозначно определяется брутто-составом (соотношением между исходными числами молей компонентов А и В). Поэтому для описания энергии Гиббса достаточно использовать химические потенциалы компонентов. Однако, в этом случае концентрационная зависимость химических потенциалов компонентов будет отличаться от таковой в идеальном растворе и мы получаем

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = x_A RT \ln a_A + x_B RT \ln a_B \quad (10.5)$$

которое в общем виде определяет энергию Гиббса смешения двухкомпонентного неидеального раствора. С этой точки зрения, идеальный ассоциированный раствор можно назвать одной из моделей неидеальных растворов.

В теории идеальных ассоциированных растворов доказывается, что активность компонентов совпадает с "истинной" мольной долей соответствующего составляющего вещества

$$a_A = x'_A \quad (10.6)$$

Аналогично, определяется отличие между неидеальным раствором и неидеальным ассоциированным раствором. В обоих случаях концентрационная зависимость химического потенциала задается уравнением (6.1).



Если число независимых химических реакций, которые могут протекать в растворе, равно нулю, то мы имеем дело с просто неидеальным раствором, если больше нуля - то с неидеальным ассоциированным раствором.

Другой моделью неидеального двухкомпонентного раствора является полиномиальная модель, определяемая

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B + \sum_i x_A x_B (A_i + T B_i) (x_B - x_A)^i \quad (10.7)$$

где  $A_i$  и  $B_i$  - это некоторые эмпирические константы, называемые параметрами взаимодействия. В простейшем случае, при оставлении только одного параметра взаимодействия получается модель регулярного раствора

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B + A_0 x_A x_B \quad (10.8)$$

Опять, в уравнениях (10.7) и (10.8) независимой является только одна мольная доля ( $x_A + x_B = 1$ ).

Зная концентрационную зависимость энергии Гиббса всегда можно получить выражение для химического потенциала. Так, в случае регулярного раствора получается

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + A_0 (1 - x_A)^2 \quad (10.9)$$

## 10.2. Пример: расчет равновесного состава в двухкомпонентной системе с простой эвтектикой

Рассмотрим простейший случай: в твердом состоянии существуют два вещества А и В, не образующие соединений и не растворяющиеся друг в друге, а при нагревании образуется расплав с неограниченной областью растворимости (диаграмма состояния с простой эвтектикой). Предполагается, что давление все время поддерживается постоянным.

Для термодинамического описания системы необходимы термодинамические свойства трех фаз, которые могут образовываться в системе - мольные энергии Гиббса двух твердых фаз, которые будет функцией только температуры, и энергия Гиббса расплава, которая зависит от температуры и концентрации.

Задача расчета равновесного состава (9.1) в нашем случае примет вид

$$G = n_{As} \mu_{As} + n_{Bs} \mu_{Bs} + n_{Al} \mu_{Al} + n_{Bl} \mu_{Bl} \quad (\text{ex. 1})$$

$$n_{As} + n_{Al} = b_A \quad (\text{ex. 2})$$

$$n_{Bs} + n_{Bl} = b_B \quad (\text{ex. 3})$$

$$n_{As} \geq 0, \quad n_{Al} \geq 0, \quad n_{Bs} \geq 0, \quad n_{Bl} \geq 0 \quad (\text{ex. 4})$$

где уравнение (ex. 1) задает минимизируемую функцию, уравнения (ex. 2) и (ex. 3) - уравнения материального баланса. При нахождении решения должны учитываться неравенства (ex. 4).

Удобно от чисел молей веществ в расплаве перейти к числу молей расплава и мольной доле второго компонента (см. уравнение 9.4). Тогда задача расчета равновесного состава преобразуется в уравнения

$$G = n_{As} \mu_{As} + n_{Bs} \mu_{Bs} + n_l \{ (1 - x_{Bl}) \mu_{Al} + x_{Bl} \mu_{Bl} \} \quad (\text{ex. 5})$$

$$n_{As} + n_l (1 - x_{Bl}) = b_A \quad (\text{ex. 6})$$

$$n_{Bs} + n_l x_{Bl} = b_B \quad (\text{ex. 7})$$

$$n_{As} \geq 0, \quad n_{Bs} \geq 0, \quad n_l \geq 0, \quad 0 < x_{Bl} < 1 \quad (\text{ex. 8})$$

Следует ожидать, что в общем случае при равновесии пропадут некоторые фазы.

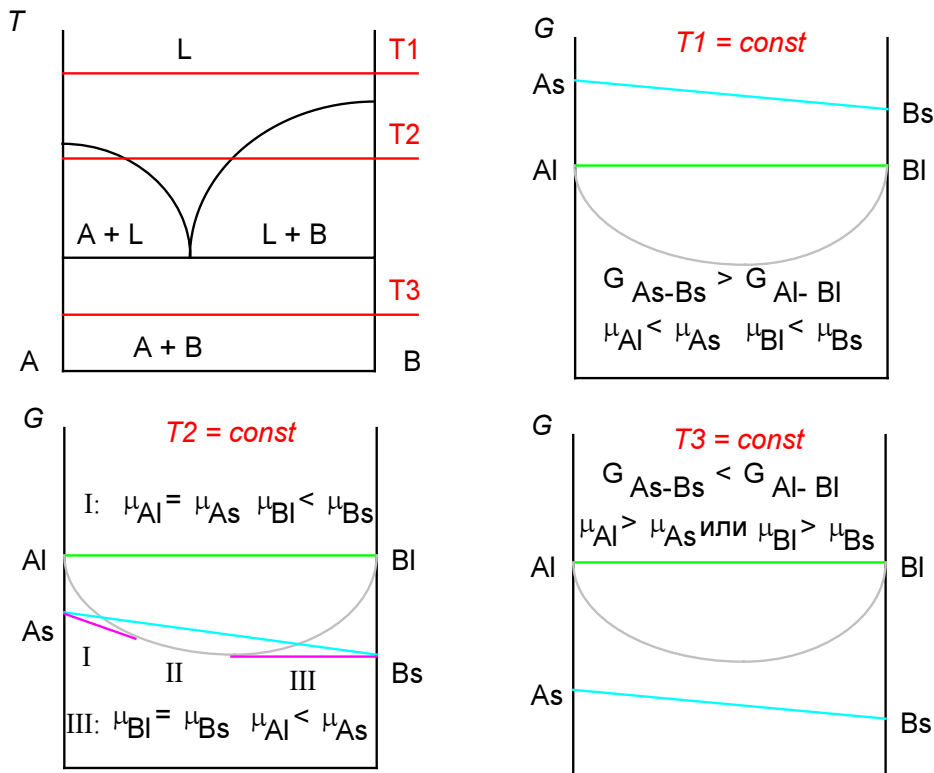
Для теоретического анализа записанных уравнений проще перейти к дифференциальной форме энергии Гиббса системы. С учетом уравнений материального баланса можно показать, что дифференциал общей энергии Гиббса есть

$$dG = (\mu_{Al} - \mu_{As})dn_{Al} + (\mu_{Bl} - \mu_{Bs})dn_{Bl} \quad (\text{ex. 9})$$

Если разница химических потенциалов компонента в твердом и жидком состоянии может быть равна нулю, то следует ожидать, что при равновесии твердый компонент будет сосуществовать с расплавом. Если в области допустимых значений, химический потенциал твердого компонента всегда больше химического компонента в расплаве, то твердый компонент полностью перейдет в расплав. Если химический потенциал компонента в расплаве меньше химического потенциала компонента, то должен исчезнуть расплав.

### 10.3. Графический способ определения равновесного состава в двухкомпонентной системе

Для анализа разных случаев соотношений между химическими потенциалами и мольными энергиями Гиббса твердых фаз и расплава удобно использовать графики зависимости мольной энергии Гиббса от мольной доли ( $G_m - x_B$ ) при постоянной температуре



В верхнем левом углу рисунка показана диаграмма состояния с простой эвтектикой, которая содержит четыре фазовые области

- гетерогенную смесь твердых A и B,
- расплав L,
- гетерогенную смесь твердого A и расплава L,
- гетерогенную смесь твердого B и расплава L.

Красными линиями выделены три температурные сечения  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ , при которых на следующих трех рисунках показаны зависимости мольных энергий Гиббса от мольной доли второго компонента.

Зеленая линия показывает мольную энергию Гиббса гетерогенной смеси двух жидких компонентов Al и Вl (до смешения). Серая линия соответствует мольной энергии Гиббса смешения расплава. Как уже говорилось, для образования устойчивого расплава энергия Гиббса смешения отрицательна и выпукла. Голубая линия показывает мольную энергию Гиббса гетерогенной смеси твердых А и В. Разница между химическими потенциалами чистого жидкого и твердого компонента называется параметром стабильности (см. раздел 7), который является функцией температуры.

При высоких температурах (Т1) мольная энергия Гиббса расплава меньше энергии Гиббса гетерогенной смеси А и В - при равновесии остается один расплав.

При низких температурах (Т3), наоборот, мольная энергия гетерогенной смеси твердых соединений меньше энергии Гиббса расплава - расплав полностью затвердевает в виде смеси твердых А и В.

При средних температурах (Т2) линия для энергии Гиббса твердых соединений пересекает энергию Гиббса расплава - при разных значениях брутто мольной доли второго компонента возможно образование трех разных областей. Бордовые линии показывают энергию Гиббса гетерогенных смесей одного из твердых компонентов и расплава.

Для вывода соотношений между химическими потенциалами полезно вспомнить правило отрезков. С его помощью можно наглядно вывести все неравенства и равенства между химическими потенциалами, записанные на рисунке.

#### 10.4. Расчет ликвидуса и эвтектики

Если топология фазовой диаграммы известна, то для можно ограничиться расчетом линий фазовых равновесий. В нашем случае, расчет фазовой диаграммы сводится к расчету двух кривых ликвидуса. Их пересечение определяет точку эвтектики, где существует расплав с минимальной температурой плавления.

Уравнением ликвидуса является условие равенства соответствующих химических потенциалов, например для компонента А

$$\mu_{As}(T) = \mu_{Al}(T, x_A) \quad (10.10)$$

Для химического потенциала А в расплаве можно выделить концентрационную зависимость

$$\mu_{As}^*(T) = \mu_{Al}^*(T) + RT \ln a_A(T, x_A) \quad (10.11)$$

и перенести стандартные химические потенциалы в левую часть

$$-(\mu_{Al}^* - \mu_{As}^*) = RT \ln a_A \quad (10.12)$$

В левой части уравнения (10.12) находится разница между химическими потенциалами чистого компонента А в жидком и твердом состоянии. Эта разница, как уже говорилось, называется параметром стабильности. В правой части стоит концентрационная зависимость химического потенциала А в расплаве, которая определяется параметрами взаимодействия.

В простейшем случае, 1) в приближении  $\Delta_{nl}C_p = 0$  для параметра стабильности и 2) для регулярного раствора, уравнение (10.12) принимает вид

$$-\Delta_{nl}H(1 - T/T_{nl}) = RT \ln x_A + A_0(1 - x_A)^2 \quad (10.13)$$

которое можно решить аналитически для получения зависимости Т от х в явном виде. В более сложных случаях для расчета ликвидуса требуется численное решение одного уравнения с одним неизвестным (задается х и находится Т, или наоборот).

Система уравнений

$$\begin{cases} \mu_{As}(T) = \mu_{Al}(T, x_A) \\ \mu_{Bs}(T) = \mu_{Bl}(T, x_A) \end{cases} \quad (10.14)$$

представляет из себя математическую задачу нахождения координат эвтектики.

## 10.5. Вопросы

Убедитесь, что энергия Гиббса смешения идеального двухкомпонентного раствора, задаваемая уравнением (10.3) всегда отрицательна и является выпуклой функцией.

Докажите, что в случае идеальных ассоциированных растворов справедливо уравнение (10.6).

Исходя из уравнения (10.8) для энергии Гиббса смешения регулярного раствора получите выражения для химических потенциалов компонентов.

Исходя из уравнения (10.9) для химических потенциалов компонентов регулярного раствора получите выражения для энергии Гиббса смешения.

Напишите программу, которая находит минимум энергии Гиббса (уравнения ex. 1 - ex. 4 или ex. 5 - ex. 8) в случае регулярного раствора.

## 11. Краткое описание программ

### 11.1. Программа СНЕТ - CHEMical Thermodynamics

СНЕТ является примером программы для термодинамических расчетов, которая относится к классу программ, дружественных по отношению к пользователю. Это означает, что после ее запуска вы попадаете в среду, для работы в которой не нужно иметь сильную компьютерную подготовку.

Программа состоит из нескольких частей.

- 1) Собственно оболочка (СНЕТ.EXE и СНЕТ.HLP)
- 2) База термодинамических данных ИВТАН-ТЕРМО (версия 1986 года) (IVT.D1, IVT.D2 и IVT.D3)
- 3) База термодинамических данных пользователя (USER.D1, USER.D2 и USER.D3)
- 4) Программа для расчета равновесного состава (VCS.EXE)

Работа с СНЕТ начинается с заполнения рабочего поля веществами, необходимыми для работы. Для этого вызывается банк данных нажатием клавиши INS и затем блок задания элементного состава (клавиша F10). Здесь нужно выбрать необходимые элементы и задать один из трех возможных режимов поиска (F8, F9 или F10).

Трубуемые вещества помечаются клавишей пробел или Enter и после этого можно вернуться к рабочему полю (нажать Esc).

Обратите внимание, что при записи веществ их фазовое состояние отображается после символов []. Если такие символы отсутствуют, это означает, что данное соединение газофазное.

Например,

NaCl[C,L] - конденсированный хлорид натрия

NaCl - молекула хлорида натрия в газовой фазе

После заполнения поля веществ возможны несколько режимов работы

(нажмите F2 для вызов главного меню).

F3 - информация о термодинамических свойствах веществ

F4 - расчет по уравнению химической реакции

F5 - расчет равновесного состава

F6 - ввод новых термодинамических данных

Выход из программы СНЕТ осуществляется одновременным нажатием Ctrl+C. При этом в текущей директории создается файл СНЕТ.SAV, который содержит информацию о выбранных веществах. Если теперь снова запустить СНЕТ, то программа считывает информацию из файла СНЕТ.SAV и восстановит предыдущее состояние.

При расчете равновесного состава вызывается модуль VCS.EXE. К сожалению, иногда программа VCS.EXE не может рассчитать равновесный состав. Это отражается в том, что результат не имеет физического смысла или даже в том, что компьютер просто зависает.

После работы VCS возникает два файла VCS.DAT и VCS.LST. Первый представляет из себя файл данных для VCS, а второй файл полный выдачи результатов. Файл VCS.LST содержит в себе больше информации, чем сообщает программа СНЕТ. Так иногда сходимость при расчете равновесного состава не достигается - это отражается в файле VCS.LST и не показывается в СНЕТ. Просмотреть файлы VCS.DAT и VCS.LST можно с помощью любого редактора или просмотрителя (F3 или F4 в Norton Commander). Иногда после аварийных ситуаций в директории остается вспомогательный файл СНЕТ.VCS, который в нормальных случаях автоматически удаляется.

## 11.2. Формат файла данных для программы VCS

Файл состоит из строк, формат которых жестко задан в духе старого фортрановского стиля (боже упаси ошибиться хоть на одну позицию).

Первая строка

```
(I3) NRUNS
```

Число расчетов равновесного состава. В настоящей версии не обрабатывается.

Вторая строка

```
(7I3) M NE NS1 NL1 IF IEST ICE
```

M общее число веществ

NE число элементов

NS1 число фаз, состоящих из индивидуальных веществ

NL1 число веществ в фазе жидкого раствора

IF размерность химического потенциала

-1 ккал/моль

0 безразмерный  $\mu/RT$

1 кД/моль

IEST начальное приближение

0 приближение пользователя

-1 приближение выбирается программой

ICE тип формульного вектора

0 целые числа

-1 вещественные числа

ниже приведен формат данных в предположении, что IEST = -1 и ICE = 0

Строки с третьей по 3 + N - 1

```
(3A4,X1,15F2.0,I1,F9.3) SP BM SI FFO
```

SP имя вещества

BM формульный вектор из NE компонент

SI тип фазы, где находится вещество

0 чистое вещество

1 газовый раствор

2 жидкий раствор

FFO значение стандартного химического потенциала

Строка 3 + N  
(8E10.4) GAI

числа молей элементов - NE чисел

Строка 3 + N + 1  
(4E10.3) T P TING TINL

T температура в K

P давление в атмосферах

TING число молей инертного газа в газовом растворе

TINL число молей инертного компонента в жидком растворе

Строка 3 + N + 2  
(8A2) E

названия элементов

Строка 3 + N + 3  
(A80)

произвольный текст

## ВЫЗОВ VCS КАК ПОДПРОГРАММЫ

CALL VCS (IRP, IPR, IP1, MAXIT)

IRP = 1 исходные данные считываются из файла

IRP = 0 исходные данные не считываются

IPR = 1 печать исходных данных и результатов

IPR = 0 исходные данные и результаты не печатаются

IP1 = 1 печать промежуточных результатов после каждой итерации

IP1 = 0 промежуточных результаты не печатаются

MAXIT задает максимальное число возможных итераций

### 11.3. Фортран

Фортран - один из первых алгоритмических языков, но несмотря на свой возраст сохраняет за собой немалую долю на рынке программных продуктов. Причиной является то, что существуют миллионы строк, написанных на Фортране (в особенности для численных расчетов) и у которых есть очень привлекательное свойство - они прекрасно работают.

Файл F77L\_EXM.FOR представляет простейшую программу, написанную на Фортране (она аналогична программе на бэйсике в файле QB\_EXM.BAS). Давайте попробуем ее запустить.

Процедура запуска фортрановской программы состоит из подачи нескольких команд.

1) Собственно компиляция

f77l f77l\_exm

Первое слово означает имя компилятора, второе - имя файла (расширение .FOR по умолчанию). Результат операции, если нет ошибок при написании операторов, появление объектного файла с расширением .OBJ.

## 2) Компоновка

```
optlink f771_exm;
```

Первое слово задает имя программы-компоновщика, второе имя объектного файла (расширение .OBJ по умолчанию). Результат операции - создание выполняемого файла с расширением .EXE.

## 3) Запуск получившейся программы

```
f771_exm
```

Существует пакетный файл, который объединяет все три этапа (обычно он называется RUN). Таким образом команда

```
run f771_exm
```

эквивалентна подаче трех команд, описанных выше. Недостаток такого обращения, заключается в том, что при написании программы возможны ошибки и важно понять на каком этапе они появляются. При недостатке опыта при запуске пакетного файла труднее понять источник ошибок.

```
PROGRAM Hello
REAL a, b, c
C По историческим причинам операторы языка Фортран должны располагаться
C в строго определенных позициях
C позиции 1-5 - это поле численной метки (не дай бог туда написать
C что-нибудь еще. Исключение - символ C (in English,
C русская C не годится) в первой позиции, обозначающий
C комментарий
C позиция 6 - признак продолжения предыдущего оператора
C позиции 7-72 - сам оператор (если вы зашли за 72 позицию, то горе вам)
C Операторы ввода и вывода в Фортране состоят из двух частей. Первая
C часть PRINT и READ называется исполняемой и показывает какую команду
C нужно сделать. Вторая часть FORMAT (соединяемая с первой посредством
C численной метки) описывает, каким образом данные должны выглядеть на
C экране дисплея
PRINT 1
PRINT 2
READ 3, a
PRINT 4
READ 3, b c = a*b PRINT 5, c
1 FORMAT(1X, 'Привет! Я умею умножать.',/)
2 FORMAT(1X, 'Первый сомножитель? ')
3 FORMAT(F10.0)
4 FORMAT(1X, 'Второй сомножитель? ')
5 FORMAT(1X, 'Результат равен ', G15.6)
END
```

## 11.4. Бэйсик

Бэйсик - популярный язык программирования для небольших компьютеров.

Первые версии требовали, чтобы все операторы начинались с численной метки, причем метки должны были идти в порядке возрастания. Современные варианты (например, QBASIC) сняли это ограничение. Тем не менее, пакет программ, который будет использован в настоящем курсе, устроен по более ранним правилам.

Изначально предполагалось, что программы на языке Бэйсик будут выполняться внутри некоторой программы (интерпретироваться), и выполняемые файлы генерироваться не будут. Современные реализации (но не QBASIC) снимают это ограничение. В ниж можно не только интерпретировать, но и компилировать (как компилятор Фортрана).

Файл QB\_EXM.BAS - это простейшая программа на бэйсике (она аналогична фортрановской программе F77L\_EXM.FOR).

Давайте ее запустим.

1) Загрузка интерпретатора бэйсика

```
qbasic qb_exm
```

2) Запуск программы - нажать одновременно клавиши Shift+F5

3) Выход из интерпретатора - нажать одновременно клавиши Alt+F, затем X. Первые два пункта можно было выполнить подав команду

```
qbasic /run qb_exm
```

```
CLS
DIM a, b, c AS SINGLE
PRINT "Привет! Я умею умножать."
PRINT
INPUT "Первый сомножитель"; a
INPUT "Второй сомножитель"; b
c = a * b
PRINT "Результат равен"; c
LINE INPUT d$
STOP
```

## 11.5. Подготовка функции пользователя для использования пакета NL

В языке Бэйсик все переменные глобальные. Это означает, что при введении своих переменных необходимо не испортить переменные других подпрограмм. Все глобальные переменные в пакете NL имеют структуру (одна буква + одна цифра). Тогда, если для ваших переменных использовать идентификаторы, начинающиеся с двух букв, то конфликтов не возникнет.

В конце каждой функции не забывайте поставить оператор возврата RETURN.

Файл с задачей пользователя должен иметь расширение .FN и в нем должны быть:

1) Строка под номером 30, определяющая размерность задачи

```
30 DIMensions for B(), X(), O(), and optionally Y()
```

где массив В предназначен для хранения неизвестных параметров, массив О для задания границ изменения параметров. Массивы X и Y предназначены для хранения вспомогательных величин при вычисления функции - используются только внутри подпрограмм пользователя.

2) Подпрограмма вычисления значения функции - строки 2000-2499.

Предполагается, что подпрограмма должна вычислить значение минимизируемой функции при текущих значениях переменных, находящихся в массиве В() и вернуть это значение в переменной F. Если значение функции не может быть вычислено, то переменной I3 нужно присвоить значение 1 (I3 = 1).

3) Подпрограмма вычисления градиента функции - строки 2500-2999.

Подпрограмма должна вычислить значение градиента при текущих значениях переменных из массива В() и поместить их в массив G(). Подпрограмма не требуется, если используются безградиентные методы, или когда при запуске планируется задать параметр для численного нахождения производных.

4) Подпрограмма инициализации задача пользователя - строки 3000-3499.

Данная подпрограмма вызывается главным драйвером один раз в начале расчета. Необходимо определить следующие переменные:

N - число неизвестных

M - число точек (если необходимо), обычно можно опустить



P\$ - текстовая строка - комментарий пользователя

I5 - число зафиксированных параметров (обычно I5 = 0)

O(N,3) - массив границ параметров и масок подпрограммы минимизации будут держать значения параметров в границах

$$O(J,1) \leq V(J) \leq O(J,2)$$

Если O(J,3)=1, то данный параметр будет считаться фиксированным и не будет меняться (число таких параметров I5). Для обычных меняющихся параметров O(J,3)=0.

V(N) - начальные значения неизвестных параметров

Y(M), X(N,M) - массивы для вспомогательные численных величин (обычно не требуются)

5) Подпрограмма анализа результатов пользователя - строки 4500-5999

Данная подпрограмма вызывается главным драйвером после завершения минимизации. Используется по желанию.

Смотрите файлы ABS.FN и QUADSN.FN, как примеры задания поиска минимума суммы модулей

$$F = \text{abs}(V(1)) + \text{abs}(V(2)) + \dots + \text{abs}(V(N))$$

и квадратичной функции

$$F = 0.5(1*V(1)^2 + 1*V(1) + 2*V(2)^2 + 2*V(2) + \dots + (N-1)*V(N-1)^2 - (N-1)*V(N-1) + N*V(N)^2 - N*V(N))$$

## 11.6. Электронные таблицы Quattro Pro

Quattro Pro это интегрированная среда для проведения несложных вычислений и построения простых графиков.

После запуска программы перед вами появляется поле, разбитое на ячейки. Каждая ячейки имеет адрес (номер столбца - буква, номер строки - цифра) A1, B5 и т.д. В ячейки можно помещать текст, числа или формулы.

Ячейки, расположенные рядом, могут образовывать блок. Адрес блока состоит из адреса двух ячеек, расположенных на диагонали, между которыми помещается точка. Например, A1.B10 (прямоугольник из двух столбцов и десяти строк), A1.A10 (один столбец), B2.D2 (одна строка).

Вверху расположено меню. Его можно вызвать, если щелкнуть по нему мышью или нажатием клавиши /.

**ЗАДАЧА:**

Наша цель - научиться строить графики, если исходные числа изначально записаны в текстовой файл. В качестве примера можно использовать файл qpro\_exm.txt, в котором записаны три столбика чисел

1	1	1
2	4	8
3	9	27
4	16	64
5	25	125

Предполагается, что требуется построить график, содержащие две линии, где второй и третий столбики будут играть роль ординат этих линий, а первый - абсцисс.

**ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАЧИ:**

1) Импорт файла данных в электронные таблицы

Выполнить команды меню

Tools

Import

Comma & "" Delemeted Text

На вопрос

Enter name of file to import

Ответить

QPRO\_EXM.TXT

Если этот файл находился в текущей директории, то в QUATTRO PRO появятся три столбца чисел и можно переходит к следующему шагу.

2) Построение графика

Подайте команды

Graph

Graph Type (выберите XY)

Series

X-Axis Series (наберите адрес первого столбца A1.A5)

1st Series (наберите адрес второго столбца B1.B5)

2nd Series (наберите адрес третьего столбца C1.C5)

Если все выполнено правильно, то нажатие клавиши F10 приведет к появлению необходимого графика.

3) Используя разные пункты, содержащиеся в команде Graph, придайте графику нормальный вид - сделайте заголовок, надписи вдоль координат и т.д.