

И. И. НАРКЕВИЧ, В. Б. НЕМЦОВ, Г. С. БОКУН

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком АН БССР Н. Н. Сиротой)

Устойчивость равновесия макроскопических систем, в частности интересующих здесь бинарных смесей, обычно исследуется в пространстве термодинамических переменных. В отличие от такого подхода представляет интерес рассмотреть устойчивость систем в пространстве переменных, характеризующих межмолекулярное взаимодействие. Это несомненно дает возможность, основываясь на сведениях о парных потенциалах молекул одного сорта, получить дополнительную информацию о статистических и термодинамических свойствах смеси с тем или иным предполагаемым составом компонентов.

Хотя проводимые ниже вычисления носят в известной мере качественный характер, в силу приближенного характера уравнения состояния принципиальная сторона указанного подхода полностью сохраняется. Последний позволяет получить критерии, по которым можно судить, являются ли данные комбинации компонентов устойчивыми или неустойчивыми при интересующих значениях термодинамических характеристик системы в целом.

Воспользуемся уравнением состояния двойной системы, ранее полученным с помощью статистического метода условных распределений^(1, 2). Явная зависимость давления системы от параметров межмолекулярного взаимодействия и позволяет провести исследование в пространстве этих параметров.

Для исследования устойчивости систем потребуется также явное выражение химического потенциала или летучести f_2 растворенного вещества. Выражение для летучести получено ранее⁽³⁾ с помощью уравнения состояния и соотношения Гиллеспай — Лерберга (см. (4)).

Указанные уравнения, а также необходимые в последующем производные термодинамических величин запишем здесь в виде

$$p = p_0 + A_1 N_2 - B_1 N_2^2, \quad p_0 = \frac{t}{v} - \frac{a}{v^3} + \frac{a_1}{v^5}; \quad (1)$$

$$t \ln f_2 = t \ln \frac{t N_2}{v} - \frac{3a}{2v^2} + \frac{5a_1}{4v^4} + A_0 + C_1 N_2 - D_1 N_2^2; \quad (2)$$

$$(\partial p / \partial v)_{N_2, t} = (\partial p_0 / \partial v)_t - A_2 N_2 + B_2 N_2^2; \quad (3)$$

$$(\partial p / \partial N_2)_{v, t} = A_1 - 2B_1 N_2; \quad (4)$$

$$[\partial (t \ln f_2) / \partial N_2]_{v, t} = \frac{t}{N_2} + C_1 - 2D_1 N_2; \quad (5)$$

$$[\partial(t \ln f_2)/\partial v]_{N_2,t} = v (\partial p_0/\partial v)_t - A_1 - C_2 N_2 + D_2 N_2^2. \quad (6)$$

В этих уравнениях $a = 31,12$; $a_1 = 48,4$; коэффициенты A_i , B_i , C_i и D_i зависят от объема и параметров α и β ($\alpha = \varepsilon_2/\varepsilon_1$, $\beta = \sigma_2/\sigma_1$, ε_i , σ_i — параметры потенциала Леннард-Джонса для молекул i -сорта). Взаимодействие молекул различных сортов описывается параметрами

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2, \quad \sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}. \quad (7)$$

Приведенные уравнения записаны в безразмерных термодинамических переменных

$$p = P\sigma_1^3/\varepsilon_1, \quad t = kT/\varepsilon_1, \quad v = V/\sigma_1^3.$$

Здесь P — давление, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, V — объем на одну молекулу, N_2 — мольная доля растворенного вещества.

Ниже применяются известные условия термодинамической устойчивости системы

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{N_2,t} < 0 \quad (\text{условие механической устойчивости}); \quad (8)$$

$$\left[\frac{\partial(t \ln f_2)}{\partial N_2} \right]_{p,t} > 0 \quad (\text{условие химической устойчивости}). \quad (9)$$

Вместо (9) удобно применить условие в переменных v , t , N_2 :

$$\left[\frac{\partial(t \ln f_2)}{\partial N_2} \right]_{v,t} - \frac{(\partial p/\partial N_2)_{v,t}}{(\partial p/\partial v)_{N_2,t}} \left[\frac{\partial(t \ln f_2)}{\partial v} \right]_{N_2,t} > 0. \quad (10)$$

Ниже ограничимся областью около критической точки чистого растворителя. При подходе к последней по изохоре-изотерме

$$v = v_{1k} = \sqrt{\frac{10a_1}{3a}}, \quad t = t_{1k}, \quad (\partial p_0/\partial v)_t = 0.$$

В рассматриваемом случае, когда $N_2 \ll 1$, уравнения (3) — (6) упрощаются и приобретают вид

$$(\partial p/\partial v)_{N_2,t} = -A_2 N_2 + B_2 N_2^2; \quad (11)$$

$$(\partial p/\partial N_2)_{v,t} = A_1 - 2B_1 N_2; \quad (12)$$

$$[\partial(t \ln f_2)/\partial v]_{N_2,t} = -(A_1 + C_2 N_2); \quad (13)$$

$$[\partial(t \ln f_2)/\partial N_2]_{v,t} = t_{1k}/N_2. \quad (14)$$

Здесь

$$A_i = \frac{a_1}{12v_{1k}^{4+i}} \left\{ 40(i+1)! \left[1 - \frac{1+\alpha}{2} \beta^3 \right] - (i+3)! \left[1 - \frac{1+\alpha}{2} \beta^6 \right] \right\}; \quad (15)$$

$$B_i = \frac{a_1}{24v_{1k}^{4+i}} \{ 40(i+1)! [1 - (1+\alpha)\beta^3 + \alpha\beta^6] - (i+3)! [1 - (1+\alpha)\beta^6 + \alpha\beta^{12}] \}; \quad (16)$$

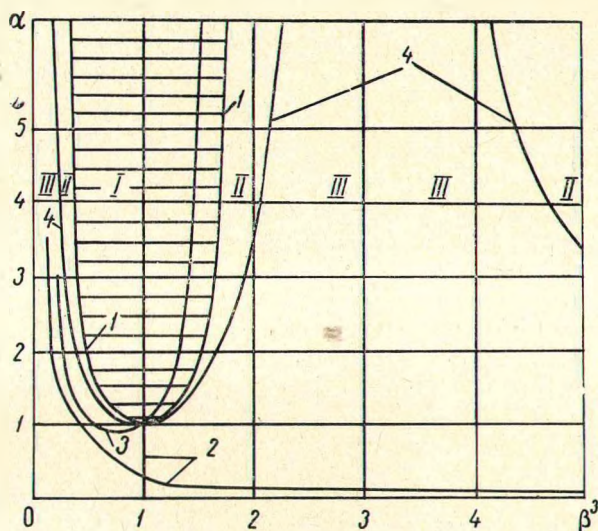
$$C_i = \frac{a_1}{12v_{1k}^{3+i}} \{ 40i! [1 - \alpha\beta^6] - (i+2)! [3 - (1+\alpha)\beta^6 + \alpha\beta^{12}] \}. \quad (17)$$

Если $N_2 \ll 1$, то условие $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{N_2,t} \leq 0$ равносильно требованию $A_2 \geq 0$.

Тогда для определения области механической стабильности достаточно проанализировать поведение коэффициента A_2 . В данном случае коэффициенты A_i , B_i и C_i в соотношениях (15) — (17) зависят только от α и β и при определенном сочетании параметров межмолекулярного взаимодействия могут быть положительными, отрицательными и равными нулю.

Из условий $A_i = 0$, $B_i = 0$ и $C_2 = 0$ получаем соответственно уравнения

$$\frac{1}{2}(1 + \alpha) = \frac{40(i + 1)! - (i + 3)!}{40(i + 1)! \beta^3 - (i + 3)! \beta^6}; \quad (18)$$



Области существования бинарных систем вблизи критической точки чистого растворителя ($v = v_{1h}$, $t = t_{1h}$, $N_2 \ll 1$):

I — множество смесей, удовлетворяющих критерию химической устойчивости, *II* — механически устойчивые смеси, *III* — область абсолютно устойчивых систем. 1, 2, 3 определяются соответственно уравнениями $A_2 = 0$, $B_2 = 0$ и $C_2 = 0$, 4 — равенством (25)

$$\beta^3 = 1, \quad 1 + \alpha = \frac{40(i + 1)!(1 - \beta^6) - (i + 3)!(1 - \beta^{12})}{40(i + 1)! \beta^3(1 - \beta^3) - (i + 3)! \beta^6(1 - \beta^6)}; \quad (19)$$

$$\alpha = \frac{1 + 3\beta^6}{\beta^6(7 - 3\beta^6)} \quad (20)$$

Уравнения (18) — (20) в плоскости α , β характеризуют области определенных знаков соответствующих коэффициентов. Знание этих областей необходимо для анализа условий механической и химической устойчивости.

На рисунке приведены кривые, определяемые из условий $A_2 = 0$, $B_2 = 0$ и $C_2 = 0$. Заштрихованная область отвечает условию $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{N_2, t} > 0$ или $A_2 < 0$. Двойные системы с параметрами α и β , соответствующими этой области, являются механически неустойчивыми. Вне этой области системы механически устойчивы при $v = v_{1h}$, $t = t_{1h}$ и $N_2 \ll 1$.

Интересно проанализировать случай $A_2 = 0$. Тогда, если $\beta > 1$, то $B_2 > 0$ и уравнение (11) указывает на образование механически неустойчивых смесей. При $\beta < 1$ $B_2 < 0$ и системы будут механически устойчивыми.

Определим область химической стабильности двойных систем вблизи критической точки чистого растворителя ($v = v_{1h}$, $t = t_{1h}$, $N_2 \ll 1$) в плои

скости α и β , воспользовавшись неравенством (10) и уравнениями (11) — (14). Тогда получим

$$\left[\frac{\partial(t \ln f_2)}{\partial N_2} \right]_{p,t} = \frac{t_{1k}}{N_2} - (A_1 + C_2 N_2) \frac{A_1 - 2B_1 N_2}{A_2 N_2 - B_2 N_2^2} > 0. \quad (21)$$

Если при определенном сочетании α и β коэффициент A_2 обратится в нуль ($A_2 = 0$), то

$$[\partial(t \ln f_2)/\partial N_2]_{p,t} = t_{1k}/N_2 + A_1^2/B_2 N_2^2. \quad (22)$$

Тогда при $B_2 > 0$ предел выражения (22) при $N_2 \rightarrow 0$ стремится к $+\infty$, что указывает на образование химически устойчивой системы. В случае, когда $B_2 < 0$, предельное значение производной стремится к $-\infty$, что соответствует химически неустойчивым смесям.

Если параметры двойных систем α и β удовлетворяют условию $A_1 = 0$, то

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(t \ln f_2)}{\partial N_2} \right]_{p,t} = \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{t_{1k}}{N_2} + \frac{2B_1 C_2}{A_2} N_2 \right) > 0, \quad (23)$$

и эти системы устойчивы независимо от знаков коэффициентов A_2 , B_1 и C_2 .

В случае, когда $A_1 \neq 0$ и $A_2 \neq 0$, получим

$$\left[\frac{\partial(t \ln f_2)}{\partial N_2} \right]_{p,t} = \frac{t_{1k}}{N_2} - \frac{A_1^2}{A_2 N_2}. \quad (24)$$

В зависимости от знака A_2 возможны два случая в поведении производной в (24). Когда $A_2 < 0$, система химически устойчива. Если же $A_2 > 0$, то система химически устойчива при условии $t_{1k} A_2 > A_1^2$ и неустойчива при $t_{1k} A_2 < A_1^2$.

Неравенство $t_{1k} A_2 > A_1^2$ в явном виде можно записать как

$$1 + \alpha < \frac{(17\beta^3 - 20) + \sqrt{(17\beta^3 - 20)^2 + 61(5 - 1,5\beta^3)^2}}{\beta^3(5 - 1,5\beta^3)^2}. \quad (25)$$

Таким образом, на основании уравнения состояния (1) и критериев механической и химической стабильности обнаружена область значений параметров α и β , определяющих множество различных комбинаций двух неполярных веществ, которые в данных условиях могут существовать как устойчивые гомогенные смеси. Эта область характеризуется неравенством (25) и изображена на рисунке (область III).

Межмолекулярные параметры, соответствующие неустойчивым системам по механическому критерию и устойчивым по химическому, удовлетворяют неравенству (на рисунке область I)

$$1 + \alpha > 1/\beta^3(1 - 0,5\beta^3). \quad (26)$$

Системы с параметрами α и β , относящимися к области II, заключенной между областями I и III, механически устойчивы, но не удовлетворяют условию химической устойчивости.

Экспериментально изученные бинарные системы (5) с взаимодействием, описываемым потенциалом Леннард-Джонса, попадают в предсказываемую здесь область устойчивости.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 9.11 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Ротт, ЖФХ, 31, 1468, 1957; 32, 1425, 2486, 1958. ² В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, И. И. Наркевич, ЖФХ, 43, 2657, 1969. ³ В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, Общая и прикладная химия, Минск, в. 1, 183, 1969. ⁴ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, 1952. ⁵ Д. С. Циклис, Расслоение газовых смесей, изд. «Химия», 1969.