

Ю. В. ШВАРОВ

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 III 1976)

В данной работе предлагается алгоритм вычисления равновесного состава системы водный раствор — твердые фазы. Критерием равновесия считается минимум свободной энергии Гиббса системы.

Баланс масс химической системы задается системой линейных уравнений

$$\begin{aligned} v_{11}n_1 + v_{12}n_2 + \dots + v_{1k}n_k &= M_1, \\ \vdots & \\ v_{l1}n_1 + v_{l2}n_2 + \dots + v_{lk}n_k &= M_l \end{aligned} \quad (1)$$

или, в матричной форме, $H\bar{n} = \bar{M}$, где M_i — число атомов i -го химического элемента, n_j — количество частиц j -го сорта, v_{ij} — стехиометрический коэффициент, указывающий на число атомов i -го химического элемента в j -й частице.

Пусть $r = \text{rang } H$. Тогда решением системы (1) является линейное многообразие Q размерности $k-r$ пространства $L(n_1, \dots, n_k)$. Рассмотрим параллельное многообразию Q линейное подпространство L' пространства L . Зададим это подпространство его базисом $\bar{e}_1, \dots, \bar{e}_{k-r}$, который является фундаментальной системой решений линейной системы $H\bar{n} = 0$. Пусть в системе (1) n_j представляют собой растворенные частицы для $1 \leq j \leq p$, n_{p+1} — растворитель, а n_j для $p+1 < j \leq k$ — твердые фазы. Тогда при построении базиса L' возьмем в качестве связанных переменных n_j только те, для которых $j \leq p$. Это можно сделать, так как всегда $r \leq p$. При таком выборе связанных переменных получим

$$\begin{aligned} \bar{e}_1 &= (\varepsilon_{11}, \dots, \varepsilon_{1p}, 0, 0, \dots, 0) \\ \bar{e}_{p-r} &= (\varepsilon_{p-r1}, \dots, \varepsilon_{p-rp}, 1, 0, \dots, 0) \\ &\vdots \\ \bar{e}_{p-r+1} &= (\varepsilon_{p-r+11}, \dots, \varepsilon_{p-r+1p}, 1, 0, \dots, 0) \end{aligned}$$

базисные векторы пространства L , являющегося областью гомогенного раствора, а для $p-r+1 < t \leq k-r$ (т. е. для каждой твердой фазы)

$$\bar{e}_t = (\varepsilon_{t1}, \dots, \varepsilon_{tp}, 0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0)$$

базисный вектор, соответствующий t -й твердой фазе.

Пусть раствор находится в равновесии с твердыми фазами $t_1, \dots, t_s$ (при этом $n_{t_i} > 0$), $s \geq 0$. Тогда выполняется

$$(\bar{e}_i, \text{grad } G) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, p-r+1, t_1, t_2, \dots, t_s, \quad (2)$$

это суть условия минимума функции G на подпространстве $L_p \oplus \bar{e}_{t_1} \oplus \dots \oplus \bar{e}_{t_s}$. Обозначим это подпространство $L_{pt_1 \dots t_s}$.

Условие (2) используется для минимизации функции свободной энергии Гиббса химической системы.

Для водных растворов удобно отнести состав системы к 1000 г H_2O , т. е. перейти к моляльной шкале концентраций растворенных веществ, тогда (1) примет вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}m_1 + \dots + \alpha_{1p}m_p &= -\alpha_{1p+1} \cdot 55,51, \\ \alpha_{r-11}m_1 + \dots + \alpha_{r-1p}m_p &= -\alpha_{r-1p+1} \cdot 55,51, \end{aligned} \quad (1a)$$

где $\alpha_{ij} = v_{ij} - \frac{M_i}{M_r} v_{rj}$ и $m_j = \frac{n_j}{n_{p+1}} \cdot 55,51$.

Так как $\partial G / \partial n_j = G_j^0 + RT \ln(m_j \gamma_j) + RT \ln x$, где x — молярная доля воды, то система (2) в этом случае имеет вид

$$\sum_{j=1}^p \varepsilon_{ij} \ln m_j = - \sum_{j=1}^{p+1} \varepsilon_{ij} \frac{G_j^0}{RT} - \sum_{j=1}^{p+1} \varepsilon_{ij} \ln(\gamma_j \cdot x), \quad i=1, 2, \dots, p-r+1. \quad (2a)$$

Совместное решение систем (1a) и (2a) дает искомые величины концентраций m_j в точке равновесия. При решении системы методом Ньютона целесообразно перейти к новым переменным $y_j = \ln m_j$ и $m_j = e^{y_j}$, что позволит избежать возможного выхода очередного приближения за границы допустимого множества $m_j > 0$. При этом x и $\ln \gamma_j$ вычисляются на каждой итерации.

Гетерогенная система водный раствор — твердые фазы

Если равновесные с водным раствором твердые фазы известны, то система уравнений для нахождения их количеств строится аналогично (1a) и (2a) (но с учетом того, что $\partial G / \partial n_{j\text{тв}} = G_j^0$), однако количества твердых фаз, в отличие от концентраций растворенных частиц, подчиняются условию $m_{j\text{тв}} \geq 0$, поэтому для них нельзя делать замену $y_j = \ln m_j$. Если вычисленное значение $m_{j\text{тв}} < 0$, то данную твердую фазу необходимо исключить из рассмотрения, как полностью растворившуюся. Установим критерий выпадения из раствора новой твердой фазы.

Пусть n_0 — точка минимума функции $G(n)$ на $L_{pt_1, \dots, t_s}$. Рассмотрим фазу t_{s+1} . Так как $n_{t_{s+1}} = 0$, то базисный вектор $\bar{e}_{t_{s+1}}$ указывает из точки n_0 внутрь допустимой области $L_{pt_1, \dots, t_{s+1}}$. Учитывая также, что вектор $\text{grad } G$ ортогонален в точке n_0 к $L_{pt_1, \dots, t_s}$, получим, что $(\bar{e}_{t_{s+1}}, \text{grad } G) > 0$ тогда и только тогда, когда проекция градиента на $L_{pt_1, \dots, t_{s+1}}$ направлена из точки n_0 внутрь допустимой области ($n_{t_{s+1}} > 0$). Отсюда условие уменьшения функции G при выпадении из раствора твердой фазы t_{s+1} :

$$(\bar{e}_{t_{s+1}}, \text{grad } G) < 0. \quad (3)$$

Для определения набора твердых фаз в точке равновесия гетерогенной системы предлагается следующий алгоритм:

Шаг 1. Полагаем отсутствие твердых фаз.

Шаг 2. Находим минимум G для системы раствор — принятые твердые фазы.

Шаг 3. Находим твердую фазу t из числа непринятых, удовлетворяющую условию (3). Если такой фазы нет, то вычисления заканчиваются. В противном случае:

Шаг 4. Если фаза t линейно независима с ранее принятыми твердыми фазами и водой, то принимаем фазу t и переходим к шагу 2.

Шаг 5. Временно «растворяем» все ранее принятые твердые фазы и минимизируем G для системы раствор — фаза t .

Шаг 6. Минимизируем G для системы раствор, оставшийся после шага 5, — принятые твердые фазы (при этом некоторые из них полностью растворятся), исключаем растворившиеся фазы и переходим к шагу 4.

Таблица 1

Исходная информация и результаты расчета в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$
при 25°C и 1 атм.
(состав: 1 моль MgSiO_3 +1000 г H_2O)

Состав частиц	Свободная энергия образования, кал/моль	Равновесный состав, мол. на 1000 г
---------------	--	---------------------------------------

Водный раствор

H^+	0	$0,1768 \cdot 10^{-9}$
OH^-	-37 594	$0,5838 \cdot 10^{-4}$
H_4SiO_4^0	-313 070	$0,5472 \cdot 10^{-6}$
H_3SiO_4^-	-299 740	$0,5356 \cdot 10^{-6}$
H_2SiO_4	-281 770	$0,2126 \cdot 10^{-9}$
Mg^{2+}	-108 810	$0,2923 \cdot 10^{-4}$
MgOH^+	-150 000	$0,7069 \cdot 10^{-6}$
H_2O	-56 687	—

Твердые фазы

Mg	-136 100	—
Mg_2SiO_4	-490 760	—
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_3$	-701 608	—
SiO_2	-204 710	—
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-199 230	—
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-1 324 900	0,1667
$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	-1 930 220	0,0833
$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	-2 716 200	—
$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-2 885 120	—
$\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2 213 650	—

Программа для ЭВМ «Минск-22», составленная по изложенному алгоритму, позволила нам провести расчеты фазовых диаграмм в различных многокомпонентных гетерогенных системах, включающих породообразующие элементы.

В качестве примера представлены результаты расчета равновесного состава в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

Автор выражает благодарность инициатору данного исследования Б. Н. Рыженко, оказавшему помощь и в ее выполнении.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 I 1976