

Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В.,
Нифантова Л.С. (ДонНТУ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТОВ В БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ ЧИСТОГО КОМПОНЕНТА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Предложена методика расчета парциальных молярных теплот растворения и смешения компонентов в бинарных системах жидкость – пар с газовой фазой чистого компонента. На примере системы сероводород – диэтиленгликоль с использованием ранее полученных экспериментальных данных рассчитаны парциальные молярные теплоты растворения и смешения сероводорода, его активности и коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса и избыточные энтропии при температурах 0 - 50 °С во всем интервале составов жидкой фазы.

Рассматривается задача определения термодинамических характеристик компонентов в двойных двухфазных системах жидкость-пар, в которых один компонент (компонент 1) летуч, а второй (компонент 2) — нелетуч (малолетуч¹).

При установившемся равновесии ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) химический потенциал компонента 1 в газовой фазе (μ_1^g) и жидкой фазе (μ_1) одинаков:

$$\mu_1^g = \mu_1 \quad (1)$$

Если при постоянном составе жидкости и газовой фазы (чистый компонент) изменить давление на dP , то для сохранения равновесия в системе температуру нужно изменить на dT и в новом состоянии равновесия:

$$\mu_1^g + d\mu_1^g = \mu_1 + d\mu_1 \quad (2),$$

где $d\mu_1^g$ и $d\mu_1$ — соответственно изменения химических потенциалов первого компонента в газовой и жидких фазах.

Если из (2) вычесть (1), то:

$$d\mu_1^g = d\mu_1 \quad (3).$$

Поскольку $d\mu_1^g = V_1^g \cdot dP - S_1^g \cdot dT$, а $d\mu_1 = \bar{V}_1 \cdot dP - \bar{S}_1 \cdot dT$, то

$$V_1^g \cdot dP - S_1^g \cdot dT = \bar{V}_1 \cdot dP - \bar{S}_1 \cdot dT \quad (4),$$

где V_1^g и \bar{V}_1 — соответственно молярный объем компонента 1 в газовой фазе и парциальный молярный объем его в равновесной жидкой фазе, а S_1^g и \bar{S}_1 — молярная энтропия газообразного компонента 1 и парциальная молярная энтропия его в жидкой фазе.

Преобразуя (4), получаем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_1^g - \bar{S}_1}{(V_1^g - \bar{V}_1)} = \frac{\Delta \bar{S}_1}{(V_1^g - \bar{V}_1)} \quad (5),$$

¹ При температурах более низких, чем критическая температура летучего компонента

где $\Delta \bar{S}_1$ — изменение энтропии при переходе одного моля компонента 1 из жидкой фазы в газовую.

Поскольку $\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_1^I}{T}$, где $\Delta \bar{H}_1^I$ — парциальная (дифференциальная) теплота испарения первого компонента из раствора данного состава, то

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_1^I}{T(V_1^I - \bar{V}_1)} \quad (6)$$

Строго говоря, производная давления по температуре — частная, взятая при постоянном составе жидкой и газовой фаз. Поскольку в рассматриваемой системе мольная доля первого компонента в газовой фазе (x_1^I) всегда равна единице (чистый компонент), то

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_1} = \frac{\Delta \bar{H}_1^I}{T(V_1^I - \bar{V}_1)} \quad (7)$$

Молярный объем газа V_1^I можно выразить через его коэффициент сжимаемости Z :

$$V_1^I = V_{ид} \cdot Z \quad (8),$$

где $V_{ид}$ — молярный объем идеального газа.

Так как $V_{ид} = \frac{RT}{P}$, то

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_1} = \frac{\Delta \bar{H}_1^I \cdot P}{RT^2 \cdot Z \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{V_1^I} \right)} \quad (9)$$

Разделив переменные, получаем:

$$\left(\frac{\partial P}{P} \right)_{x_1} = \frac{\Delta \bar{H}_1^I}{RZ \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{V_1^I} \right)} \left(\frac{\partial T}{T^2} \right)_{x_1} \quad (10)$$

Уравнению (10) можно придать вид:

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{x_1} = \frac{\Delta \bar{H}_1^I}{RZ \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{V_1^I} \right)} \quad (11)$$

В этом уравнении $\overline{\Delta H}_1$ — парциальная (дифференциальная) молярная теплота растворения летучего компонента 1 в растворе с мольной долей его X_1 при данных значениях P и T . При параметрах, далеких от критических параметров летучего компонента 1 $\overline{V}_1 \ll V_1^I$ $\left(\frac{\overline{V}_1}{V_1} \ll 1\right)$ и без заметной ошибки можно принять, что $V_1^I = V_{\text{ид.}}$, а парциальный молярный объем $\overline{V}_1 = V_1^0$, где V_1^0 — молярный объем чистого компонента 1 в жидком состоянии при данной температуре T и давлении его насыщенного пара.

Учитывая это, придаем следующий вид уравнению (11):

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{X_1} = \frac{\overline{\Delta H}_1}{RZ \left(1 - \frac{V_1^0 \cdot P}{RT}\right)} \quad (12)$$

Из этого уравнения можно определить величину $\overline{\Delta H}_1$:

$$\overline{\Delta H}_1 = \left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{X_1} \cdot RZ \left(1 - \frac{V_1^0 \cdot P}{RT}\right) \quad (13)$$

При экспериментальном изучении равновесия жидкость–пар в бинарных системах, содержащих летучий и нелетучий (малолетучий) компоненты определяют равновесные давления над растворами различного состава при разных температурах.

Парциальные (дифференциальные) молярные теплоты растворения летучего компонента определяют в следующем порядке.

На основании экспериментальных измерений строят кривые зависимости равновесного давления от температуры для данной загрузки ячейки равновесия. Эти зависимости можно аппроксимировать эмпирическими уравнениями. В координатах $\ln P - \frac{1}{T}$ эти зависимости являются линейными.

Затем на основании полученных данных определяют равновесные давления и составы жидкой фазы при выбранных значениях температур (обычно при температурах, кратных 10 К). При температурах, далеких от критической температуры летучего компонента, и при не очень высоких давлениях в системе массу летучего компонента в газовой фазе можно определять как для идеального газа.

Строят изотермы зависимости давления насыщенного пара от состава жидкой фазы. Такие зависимости можно выразить эмпирическими уравнениями.

Определяют зависимости $\ln P$ от $\frac{1}{T}$ для растворов постоянного состава (обычно с мольной долей X , кратной 0,1). Эти зависимости в температурном

интервале в несколько десятков К имеют линейный характер. Для каждого состава раствора находится тангенс угла наклона этой прямой к оси $\frac{1}{T}$:

$$\operatorname{tg}\alpha = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{X_1}$$

По значениям давления, отвечающим заданному составу раствора при данной температуре, и литературным данным по объемному поведению летучего компонента 1 находят величины его коэффициента сжимаемости Z .

По литературным или собственным данным определяются величины молярного объема чистого жидкого летучего компонента 1 при данной температуре и ортобарическом давлении.

По уравнению (13) определяются парциальные (дифференциальные) молярные теплоты растворения летучего компонента в растворах различного состава.

Найденные значения парциальных (дифференциальных) молярных теплот растворения летучего компонента позволяют рассчитать парциальные молярные теплоты смешения этого компонента с раствором. Парциальная (дифференциальная) молярная теплота смешения летучего компонента — это количество теплоты, сопровождающее процесс растворения одного моля жидкого компонента в растворе данного состава при постоянных P и T .

Для установления связи между парциальными молярными теплотами растворения и смешения летучего компонента рассмотрим следующий изотермический цикл (см. рисунок).

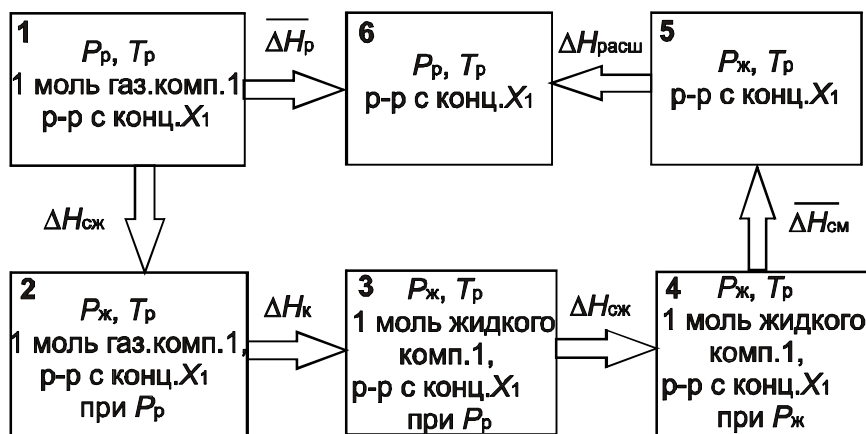


Рисунок. Изотермический цикл, связывающий теплоты растворения и смешения летучего компонента.

Система в состоянии 1 представляет собой один моль газообразного летучего компонента и (бесконечно) большое количество раствора при равновесных давлениях P_p и T_p .

При растворении 1 моль летучего газообразного компонента 1 в (бесконечно) большом количестве раствора при постоянных значениях давления и температуры состав раствора не изменяется и выделяется (поглощается) количество теплоты $\Delta \bar{H}_p$ (парциальная молярная теплота

растворения компонента 1), и система переходит в состояние 6. Переход системы из состояния 1 в состояние 6 можно осуществить и другими путями, в частности, по пути 1–2–3–4–5–6.

На стадии 1–2 один моль летучего компонента сжимается от давления P_p до давления $P_{ж}$, соответствующего давлению насыщенного пара над жидким компонентом 1 при данной температуре T_p . Этот процесс сопровождается изменением энтальпии системы на величину $\Delta H_{сж}$. Затем на стадии 2–3 идет конденсация одного моля летучего компонента при постоянном давлении $P_{ж}$, что сопровождается изменением энтальпии на величину ΔH_k (ΔH_k — молярная теплота конденсации летучего компонента при давлении $P_{ж}$ и T_p). На стадии 3–4 происходит сжатие раствора от давления P_p до $P_{ж}$ и энтальпия системы меняется на величину $\Delta H_{сж.р}$

На стадии 4–5 при смешении одного моля летучего жидкого компонента 1 с (бесконечно) большим количеством раствора при $P_{ж}$ и T_p выделяется (поглощается) теплота $\overline{\Delta H_{см}}$ (парциальная молярная теплота смешения компонента 1). Наконец, на стадии 5–6 происходит расширение раствора при снижении давления от $P_{ж}$ до P_p , сопровождающееся изменением энтальпии системы на величину $\Delta H_{расш.р}$.

Изменение энтальпии на пути 1–6 и 1–2–3–4–5–6 одинаковы, поэтому

$$\overline{\Delta H_p} = \Delta H_{сж} + \Delta H_k + \Delta H_{сж.р} + \overline{\Delta H_{см}} + \Delta H_{расш.р} \quad (14)$$

Поскольку $\Delta H_{сж.р} = -\Delta H_{расш.р}$, то

$$\overline{\Delta H_p} = \Delta H_{сж} + \Delta H_k + \overline{\Delta H_{см}} \quad (15)$$

Для определения теплоты смешения $\overline{\Delta H_{см}}$ необходимо рассчитать величины $\Delta H_{сж}$ и ΔH_k .

Зависимость энтальпии газообразного компонента 1 от давления при постоянной температуре выражается уравнением [1]:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \quad (16)$$

Поскольку объем одного моля газообразного компонента 1 можно выразить через его коэффициент сжимаемости Z , то

$$V = \frac{RTZ}{P} \quad (17)$$

и уравнение (16) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad (18)$$

Интегрируя это уравнение, получим:

$$\Delta H_{\text{сж}} = -\frac{RT^2}{P} \int_{P_p}^{P_{\text{сж}}} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \cdot d \ln P \quad (19)$$

Значение интеграла определяется графически по зависимости $\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$ от $\ln P$. Теплота конденсации летучего компонента 1 при данной температуре T_p определяется по уравнению (13), когда $x_1 = 1$.

Таким образом, можно из уравнения (15) найти парциальную молярную теплоту смешения летучего компонента 1:

$$\overline{\Delta H}_{\text{см}} = \overline{\Delta H}_p - \Delta H_{\text{сж}} - \Delta H_k \quad (20)$$

Используя уравнение Гиббса-Дюгема [1–5], можно, зная парциальные молярные теплоты растворения и смешения для летучего компонента, найти соответствующие величины и для нелетучего компонента.

Информация о параметрах равновесия (P , T , x) жидкость–пар в двухкомпонентных системах с газовой фазой чистого компонента позволяет определить и другие важные термодинамические характеристики его в растворе (активности и коэффициенты активности, избыточную энергию Гиббса, избыточную энтальпию, избыточную энтропию и т.д.).

На примере системы сероводород–диэтиленгликоль на основании проведенных измерений параметров фазового равновесия жидкость–пар при температурах 0–50°C во всей области концентраций жидкой фазы [7] определены указанные термодинамические характеристики летучего компонента (сероводорода).

В табл. 1 приведены парциальные (дифференциальные) молярные теплоты растворения ($\overline{\Delta H}_p$), теплоты смешения ($\overline{\Delta H}_{\text{см}}$) и изменение энтальпии при сжати ($\Delta H_{\text{сж}}$) сероводорода для его растворов в диэтиленгликоле (ДЭГ). Как следует из помещенных в таблице данных, парциальные молярные теплоты растворения и смешения сероводорода увеличиваются с ростом концентрации раствора и температуры.

При термодинамическом описании свойств реальных растворов вместо концентрации, выраженной в мольных долях, используется другая переменная — активность [1–5].

Для расчета активности и коэффициентов активности необходимо определить летучесть сероводорода над раствором. Летучесть сероводорода можно определить по величинам коэффициента сжимаемости [6] или рассчитать, используя величину α — отклонение экспериментального объема V_m реального

газа от идеального ($V_{m \text{ ид}} = \frac{RT}{P}$) [1].

Величина α определяется из соотношения:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V_m \quad (21)$$

Таблица 1. Парциальные (дифференциальные) молярные теплоты растворения ($\overline{\Delta H}_p$), теплоты смешения ($\overline{\Delta H}_{см}$) и изменение энтальпии при сжати ($\Delta H_{сж}$) сероводорода для его растворов в диэтиленгликоле (ДЭГ).

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0,0 °C										
$-\overline{\Delta H}_p$	18,89	18,76	18,53	18,03	17,40	16,63	16,05	15,82	15,69	15,61
$-\Delta H_{сж}$	0,85	0,73	0,60	0,45	0,33	0,29	0,12	0,07	0,05	0
$-\overline{\Delta H}_{см}$	2,43	2,42	2,32	1,97	1,46	0,73	0,32	0,14	0,03	0
10,0 °C										
$-\overline{\Delta H}_p$	18,81	18,63	18,25	17,68	16,94	16,03	15,66	15,43	15,32	15,23
$-\Delta H_{сж}$	1,08	0,91	0,71	0,53	0,36	0,24	0,17	0,08	0,05	0
$-\overline{\Delta H}_{см}$	2,5	2,49	2,31	1,92	1,35	0,56	0,26	0,13	0,04	0
20,0 °C										
$-\overline{\Delta H}_p$	18,74	18,40	17,96	17,35	16,62	15,80	15,24	14,95	14,78	14,48
$-\Delta H_{сж}$	1,31	1,10	0,86	0,65	0,46	0,30	0,18	0,10	0,07	0
$-\overline{\Delta H}_{см}$	2,95	2,82	2,62	2,22	1,78	1,02	0,59	0,37	0,23	0
30,0 °C										
$-\overline{\Delta H}_p$	18,67	18,27	17,73	16,96	16,24	15,36	14,70	14,45	14,23	13,77
$-\Delta H_{сж}$	1,55	1,30	1,05	0,79	0,53	0,45	0,24	0,20	0,10	0
$-\overline{\Delta H}_{см}$	3,35	3,20	2,91	2,43	1,94	1,15	0,70	0,48	0,36	0
40,0 °C										
$-\overline{\Delta H}_p$	18,58	18,18	17,47	16,70	15,78	14,80	14,08	13,79	13,56	13,05
$-\Delta H_{сж}$	1,80	1,53	1,25	0,98	0,72	0,56	0,33	0,23	0,16	0
$-\overline{\Delta H}_{см}$	3,73	3,61	3,17	2,67	2,01	1,19	0,70	0,51	0,35	0
50,0 °C										
$-\overline{\Delta H}_p$	18,47	17,95	17,22	16,31	15,31	14,27	13,52	13,19	12,80	12,30
$-\Delta H_{сж}$	2,05	1,73	1,43	1,15	0,83	0,68	0,45	0,32	0,23	0
$-\overline{\Delta H}_{см}$	4,12	3,93	3,49	2,86	2,19	1,30	0,77	0,67	0,37	0

Зависимость летучести сероводорода f_{H_2S} от равновесного давления при постоянной температуре T выражается уравнением:

$$RT \ln f_{H_2S} = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP \quad (22)$$

Интеграл уравнения (22) определяется графическим путем. Для этого строят график в координатах α - P при заданной температуре и определяют площадь под кривой, которая будет равна величине интеграла. Вычисленные значения летучести по уравнению (22) сведены в табл. 2.

Активность сероводорода a_{H_2S} связана с его летучестью соотношением:

$$a_{H_2S} = \frac{f_{H_2S}}{f_{H_2S}^0} \quad (23)$$

где $f_{H_2S}^0$ — летучесть газообразного сероводорода над жидким сероводородом при данной температуре.

Таблица 2. Летучесть сероводорода над его растворами в диэтиленгликоле

$P \cdot 10^{-5}$, Па	$f \cdot 10^{-5}$, Па	$P \cdot 10^{-5}$, Па	$f \cdot 10^{-5}$, Па	$P \cdot 10^{-5}$, Па	$f \cdot 10^{-5}$, Па
0°C		10°C		20°C	
1,32	1,30	1,80	1,76	2,38	2,34
2,64	2,58	3,62	3,49	4,81	4,63
3,95	3,79	5,45	5,18	7,19	6,76
5,27	5,04	7,27	6,76	9,63	8,86
6,53	6,07	9,09	8,30	11,96	10,78
7,78	7,09	10,77	9,66	14,03	12,44
8,89	8,02	11,91	10,58	15,45	13,55
9,47	8,48	12,69	11,15	16,57	14,25
9,78	8,74	13,07	11,46	17,07	14,64
10,34	9,17	13,78	11,98	17,94	15,27
30°C		40°C		50°C	
$P \cdot 10^{-5}$ Па	$f \cdot 10^{-5}$ Па	$P \cdot 10^{-5}$ Па	$f \cdot 10^{-5}$ Па	$P \cdot 10^{-5}$ Па	$f \cdot 10^{-5}$ Па
3,19	3,12	3,95	3,84	4,86	4,74
6,33	6,05	7,90	7,48	9,73	9,9
9,47	8,62	11,96	10,91	14,59	13,42
12,56	11,43	15,86	14,18	19,45	17,40
15,50	13,72	19,51	16,87	23,71	20,61
17,93	15,54	22,49	19,09	27,56	23,34
19,96	17,01	25,03	20,87	30,70	25,57
20,82	17,93	26,34	21,95	32,32	26,76
21,68	18,38	27,0	22,47	33,34	27,38
22,91	19,16	28,69	23,42	35,58	28,82

Вычисленные по уравнению (23) значения коэффициентов активности сероводорода в жидкой фазе системы сероводород — ДЭГ приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, активность сероводорода в растворе слабо зависит от температуры, особенно для растворов с высоким содержанием сероводорода. Это говорит о том, что температура слабо влияет на отклонение свойств жидкого раствора сероводорода в ДЭГ от свойств идеального раствора.

Активность используется для вычисления коэффициента активности сероводорода в растворе. Коэффициент активности γ_{H_2S} связан с мольной долей сероводорода в растворе соотношением:

$$\gamma_{H_2S} = \frac{a_{H_2S}}{x_{H_2S}} \quad (24)$$

Вычисленные по уравнению (24) значения коэффициентов активности сероводорода в жидкой фазе системы сероводород–ДЭГ сведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, коэффициент активности сероводорода в растворе превышает единицу (положительное отклонение от закона Рауля) и слабо зависит от температуры.

Величины коэффициентов активности используются для вычисления избыточной парциальной молярной энергии Гиббса сероводорода в растворе.

Таблица 3. Активность сероводорода в его диэтиленгликолевых растворах

$X_{\text{H}_2\text{S}}$	$t, ^\circ\text{C}$					
	0	10	20	30	40	50
1	2	3	4	5	6	7
0,1	0,142	0,147	0,153	0,163	0,164	0,166
0,2	0,282	0,292	0,303	0,316	0,319	0,322
0,3	0,414	0,432	0,443	0,450	0,466	0,470
0,4	0,549	0,564	0,580	0,596	0,605	0,610
0,5	0,662	0,693	0,706	0,716	0,720	0,723
0,6	0,774	0,806	0,815	0,811	0,815	0,818
0,7	0,874	0,883	0,885	0,888	0,891	0,897
0,8	0,926	0,931	0,935	0,936	0,937	0,938
0,9	0,954	0,957	0,958	0,959	0,960	0,960
1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Избыточная парциальная молярная энергия Гиббса компонента определяется как избыток энергии Гиббса компонента в реальном растворе над энергией Гиббса его в идеальном растворе такого же состава при одних и тех же значениях температуры и давления.

Таблица 4. Коэффициенты активности сероводорода в его диэтиленгликолевых растворах

$X_{\text{H}_2\text{S}}$	$t, ^\circ\text{C}$					
	0	10	20	30	40	50
0,1	1,420	1,470	1,530	1,630	1,640	1,660
0,2	1,410	1,460	1,515	1,580	1,595	1,610
0,3	1,380	1,440	1,477	1,50	1,553	1,567
0,4	1,373	1,410	1,450	1,490	1,513	1,525
0,5	1,324	1,386	1,412	1,432	1,440	1,446
0,6	1,290	1,343	1,358	1,352	1,358	1,363
0,7	1,249	1,261	1,264	1,269	1,273	1,281
0,8	1,158	1,164	1,169	1,170	1,171	1,173
0,9	1,060	1,063	1,064	1,066	1,067	1,067
1,0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Избыточная парциальная молярная энергия Гиббса сероводорода в растворе связана с его коэффициентом активности соотношением [2]:

$$\overline{G}_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{E}} = RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{S}} \quad (25)$$

Таблица 5. Избыточная парциальная молярная энергия Гиббса сероводорода в диэтиленгликолевых растворах (кДж/моль)

$X_{\text{H}_2\text{S}}$	$t, ^\circ\text{C}$					
	0	10	20	30	40	50
0,1	0,796	0,907	1,054	1,231	1,288	1,362
0,2	0,780	0,891	1,030	1,153	1,216	1,279
0,3	0,731	0,858	0,967	1,022	1,146	1,207
0,4	0,720	0,809	0,921	1,005	1,078	1,134
0,5	0,637	0,774	0,855	0,905	0,949	0,991
0,6	0,578	0,694	0,759	0,760	0,797	0,832
0,7	0,505	0,946	0,581	0,600	0,628	0,665
0,8	0,333	0,357	0,387	0,396	0,411	0,429
0,9	0,132	0,144	0,154	0,161	0,169	0,174
1,0	0	0	0	0	0	0

Вычисленные значения избыточных энергии Гиббса сведены в табл. 5. Избыточная парциальная молярная энергия Гиббса сероводорода в диэтиленгликолевых растворах растет с увеличением температуры и уменьшением концентрации сероводорода в растворе.

Избыточная парциальная молярная энтропия сероводорода в растворе определяется по уравнению [2]:

$$\overline{S}_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{E}} = \frac{\overline{L}}{T} - R \ln \gamma_{\text{H}_2\text{S}}, \quad (26)$$

где \overline{L} — избыточная относительная парциальная молярная энтальпия сероводорода.

Избыточная относительная парциальная молярная энтальпия сероводорода определяется как разность между парциальной молярной энтальпией сероводорода в растворе и энтальпией чистого жидкого сероводорода по уравнению:

$$\overline{L} = \overline{H}_{\text{p-p}} - H_{\text{ж}}^0 \quad (27)$$

Парциальная молярная энтальпия сероводорода в растворе вычисляется через молярную энтальпию газообразного сероводорода и парциальную молярную теплоту растворения сероводорода в растворе по уравнению:

$$\overline{H}_{\text{p-p}} = H_{\Gamma} + \Delta \overline{H}_{\text{раств}} \quad (28)$$

Энтальпию жидкого сероводорода можно вычислить, зная молярные теплоты конденсации и сжатия сероводорода и энтальпию газообразного сероводорода по уравнению:

$$H_{\text{ж}}^0 = \Delta H_{\text{конд}} + \Delta H_{\text{сж}} + H_{\Gamma} \quad (29)$$

Подставляя уравнения (28) и (29) в уравнение (27), получим:

$$\overline{L} = \Delta \overline{H}_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{конд}} - \Delta H_{\text{сж}} \quad (30)$$

Результаты расчета избыточной парциальной молярной энтропии сероводорода в растворе приведены в табл. 6.

Таблица 6. Избыточная парциальная молярная энтропия сероводорода в диэтиленгликолевых растворах (Дж/(моль·К))

$X_{\text{H}_2\text{S}}$	$t, ^\circ\text{C}$					
	0	10	20	30	40	50
0,1	-11,81	-12,03	-13,60	-15,11	-16,02	-16,96
0,2	-11,72	-11,98	-13,07	-14,36	-15,39	-16,11
0,3	-11,17	-11,18	-12,18	-12,97	-13,78	-14,55
0,4	-9,86	-9,64	-10,66	-11,23	-11,97	-12,36
0,5	-7,25	-7,49	-8,62	-9,39	-9,45	-9,83
0,6	-4,22	-4,44	-6,03	-6,28	-6,35	-6,58
0,7	-2,25	-2,18	-3,94	-4,27	-4,24	-4,43
0,8	-1,72	-1,70	-2,64	-2,88	-3,95	-4,05
0,9	-0,60	-0,65	-1,30	1,71	-1,65	-1,39
1,0	0	0	0	0	0	0

Отрицательный знак $S_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{E}}$ свидетельствует об упорядочивании системы при растворении сероводорода в ДЭГ.

Предложенная методика расчета термодинамических характеристик компонентов бинарных систем с газовой фазой чистого компонента при повышенных давлениях позволяет провести разработку расчетных машинных программ, на входе которых будут экспериментальные данные о параметрах равновесия жидкость–пар (температура, давление, состав жидкой фазы) и объемные характеристики чистого летучего компонента и растворов, а на выходе — широкий набор термодинамических характеристик компонентов и растворов.

Литература

1. **Карапетьянц М.Х.** Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975. — 584 с
2. **Физическая химия:** Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов/ Под ред. К.С.Краснова. — М.: Высш. Школа, 1982. — 687 с.
3. **Уэйлес Стенли М.** Фазовые равновесия в химической технологии. — М.: Мир, 1989. — Ч. 1. — 304 с., Ч. 2. — 360 с.
4. **Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.** Равновесие между жидкостью и паром. — М: ИЛ, 1962. — 428 с.
5. **Термодинамика равновесия жидкость- пар** / Под ред. Морачевского А.Г. — Л.: Химия, 1989. — 344 с.
6. **Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.H.** Volumetric behavior of hydrogen sulfide // Ind. and Eng. Chem, 1950. — V. 42. — № 1. — P. 140.
7. **Матвиенко В.Г.** Растворимость и объемное поведение равновесной жидкой фазы в системе сероводород–диэтиленгликоль. ЖПХ, 2000. — Т. 73. — № 10. — С. 1627–1631.

О Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В., Нифантова Л.С., 2007

УДК 544.3+54.31:546.81+544.277

**Приседский В.В., Волкова Е.И., Мнускина И.В.,
Виноградов В.М. (ДонНТУ)**

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДА СВИНЦА В СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ФАЗАХ

Выведено уравнение взаимосвязи между экспериментально найденными значениями давления пара оксида свинца и истинным давлением мономерных молекул с учетом сложного состава реального пара. Проведен расчет констант равновесия при наиболее характерной температуре для условий синтеза свинецсодержащих сложных оксидов $\frac{3}{4}$ 1100°C. Даны рекомендации для использования в термодинамических расчетах наиболее достоверного значения величины давления пара над чистым PbO.

Измерение давления пара летучего компонента в равновесной газовой фазе является удобным и распространенным методом определения термодинамической активности компонента, его химического потенциала и других парциальных термодинамических свойств [1–3].

Применяются различные экспериментальные методы определения давления пара. Равновесные давления пара оксида свинца над титанатом и цирконатом свинца (основы многих сегнето- и пьезоэлектрических материалов) были определены методами потока [4] и кнудсеновской эффузии [5, 6].