7

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ
ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И МИНЕРАЛОГИИ

Препринт № 3

А.Н. Киргинцев, Л.В. Милова

УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО РЕГУЛЯРНОГО РАСТВОРА

НОВОСИБИРСК 1991

УДК 541.121:536.7

Киргинцев А.Н., Милова Л.В. Устойчивость трехкомпонентного регулярного раствора. Новосибирск, 1991. 19 с. (Препр./ОИГГиМ СО АН СССР; № 3).

Анализируются свойства трехкомпонентного регулярного раствора в отношении его термодинамической устойчивости. Выделено три варианта нарушения устойчивости, всегда происходящего за счет возникновения области полуустойчивости. Границы устойчивость-неустойчивость не наблюдается, что отвечает требованиям математической теории.

Для физико-химиков, металлургов и геологов, изучающих фазовые равновесия.

Проблема устойчивости растворов весьма актуальна. Вначале поясним некоторые понятия, связанные с устойчивостью.

Имеем трехкомпонентный раствор с количеством молей компонентов I, 2 и 3 равных n_1, n_2 и n_3. Мольные доли компонентов (концентрации) обозначаем соответственно через x_I, x_2 и x_3, т.е.

$$x_1 = \frac{n_1}{n} \quad , \quad x_2 = \frac{n_2}{n} \quad , \quad x_2 = \frac{n_3}{n}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 .$$

Функцию Гиббса раствора обозначим через G, а ее мольное значение (удельность) – через g (g = G/n). Вводим якобиян

$$\Delta = \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \cdot \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \, \partial x_3}\right)^2 \qquad (I)$$

Возможны устойчивое, неустойчивое и полуустойчивое состояния растворов. Для них:

- устойчивый раствор $\Delta > 0$ и +втпр;
- неустойчивый раствор $\Delta > 0$ и –втпр; (2)
- полуустойчивый раствор $\Delta < 0$,

где обозначения (+втпр) и (–втпр) означают положительный и отрицательный знаки вторых производных $\partial^2 g / \partial x_2^2$ и $\partial^2 g / \partial x_3^2$. Дополнительный параметр функции Гиббса E для первой строчки (2) на всех направлениях имеет положительное значение (E > 0), для второй – отрицательное (E < 0), а для третьей – дополнительный параметр функции Гиббса на разных направлениях имеет разные знаки (E $\gtrless$ 0). Как следует из сводки (2), для границ устойчивость-полуустойчивость якобиян (I) обращается в ноль. Границы устойчивость-неустойчивость не существует.

Цель данного исследования – анализ свойств регулярного раствора с установлением соотношений между областями устойчивости, полуустойчивости и неустойчивости. Сведения о регулярном растворе приведены в табл. I, в которой ω_{I2}, ω_{I3} и ω_{23} – параметры взаимодействия, а величина π представляет собой идеа-

Таблица I

Регулярная функция трехкомпонентного раствора

$$G = \omega_{12}\frac{n_1 n_2}{n} + \omega_{13}\frac{n_1 n_3}{n} + \omega_{23}\frac{n_2 n_3}{n} + n\pi ,$$

$$\pi = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3 ,$$

$$g = \omega_{12} x_1 x_2 + \omega_{13} x_1 x_3 + \omega_{23} x_2 x_3 + \pi ,$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} = -2\omega_{12} + \frac{x_1 + x_2}{x_1 x_2} ; \qquad \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} = -2\omega_{13} + \frac{x_1 + x_3}{x_1 x_3} ;$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2\, \partial x_3} = \omega_{23} - \omega_{12} - \omega_{13} + \frac{1}{x_1} ;$$

$$\Delta = \frac{1}{x_1 x_2 x_3} \Big\{ 1 - 2\omega_{12} x_1 x_2 - 2\omega_{13} x_1 x_3 - 2\omega_{23} x_2 x_3 - \left[(\omega_{23} - \omega_{12} - \omega_{13})^2 - 4\omega_{12}\omega_{13} \right] x_1 x_2 x_3 \Big\}$$

льную функцию. Множитель RT перед ней условно принят за единицу, что не должно приводить к недоразумениям.

Граница устойчивость-полуустойчивость и граница неустойчивость-полуустойчивость характеризуется, как указывалось, обращением якобияна (I) в ноль. По последней формуле из табл. I получаем:

$$1 = 2\omega_{12} x_1 x_2 + 2\omega_{13} x_1 x_3 + 2\omega_{23} x_2 x_3 + \left[(\omega_{23} - \omega_{12} - \omega_{13})^2 - 4\omega_{12}\omega_{13} \right] x_1 x_2 x_3 \tag{3}$$

Откуда следует

$$x_3 = \frac{1}{2a}\left(b \pm \sqrt{b^2 + 4ac} \right) , \tag{4}$$

где

$$a = 2\omega_{13} + r x_2 ,$$

$$b = -2\omega_{12} x_2 + 2\omega_{13}(1 - x_2) + 2\omega_{23} x_2 + r(x_2 - x_2^2) ,$$

$$c = 2\omega_{12}(x_2 - x_2^2) - 1 \ ,$$

$$r = (\omega_{23} - \omega_{12} - \omega_{13})^2 - 4\omega_{12}\omega_{13}$$

Задавая x_2 при заданных параметрах взаимодействия, по формуле (4) вычисляем значения x_3. Получаем данные для границы устойчивость-полуустойчивость или для границы неустойчивость-полуустойчивость, если, конечно, таковые имеются.

Выделим три варианта. Первый – симметричный, второй назовем краевым, он дает границу с нарушением устойчивости в одном из трех двухкомпонентных растворов; третий вариант – центральный. В последнем все три двухкомпонентных раствора устойчивы, а граница с нарушением устойчивости появляется только в трехкомпонентном растворе.

Симметричный вариант

Для симметричного варианта задано

$$\omega_{12} = \omega_{13} = \omega_{23} = \omega \ ; \tag{5}$$

с уравнением для удельности функции Гиббса

$$g = \omega(x_1 x_2 + x_1 x_3 + x_2 x_3) + \pi \ . \tag{6}$$

Данные расчета согласно (5) представлены на рис. I. Здесь имеем дело с областями устойчивости, полуустойчивости и неустойчивости, правильность установления которых определяем по табл. 2. При параметре взаимодействия, равном двум, на концентрационном треугольнике остается только одна область – область устойчивости.

Изменения параметра взаимодействия можем связать с изменением температуры T, записав

$$\omega = K/T \ , \tag{7}$$

где K – постоянная величина. При ω = 2, как указывалось, раствор будет устойчивым и такое значение параметра взаимодействия отвечает критической температуре двухкомпонентных растворов. Обозначим последнюю через T_c. Тогда по (7) 2 = K/T_c, а сопоставление этого равенства с (7) дает

$$\frac{T}{T_c} = \frac{2}{\omega} \tag{8}$$

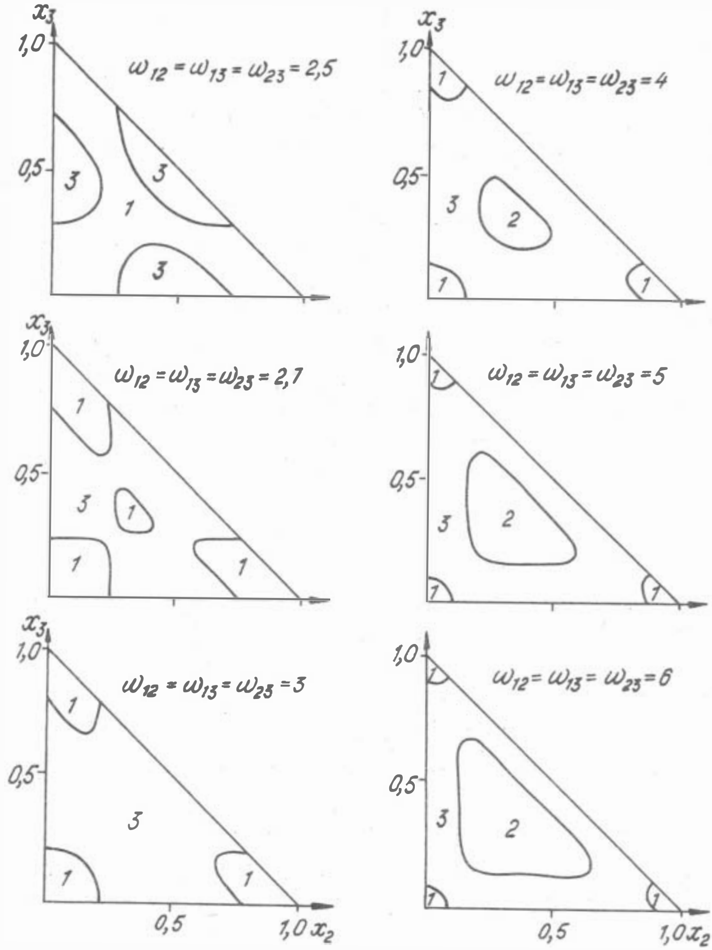


Рис. I. Области устойчивости (I), неустойчивости (2) и полуустойчивости (3) в симметричном варианте

Используя формулу (8) и данные рис. I для пути $x_2 = x_3$ (помимо данных этого рисунка использовались еще другие данные), получим картину, показанную на рис. 2, где области устойчивости ($E > 0$), полуустойчивости ($E \gtrless 0$) и неустойчивости

Таблица 2

Вторые производные и якобиан на пути $x_2 = x_3$ при $\omega_{I2} = \omega_{I3} = \omega_{23} = 4$

x_2	$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2}$	Δ
0,I0	3,250	3,000
0,I5	0,095	-6,603
0,20	-I,333	-3,667
0,25	-2,000	0,000
0,30	-2,I67	2,444
0,35	-I,8I0	2,830
0,40	-0,500	-0,750
0,45	4,222	-I8,I73

($E < 0$) отмечены соответствующей штриховкой.

Точка

$$x_2 = 0,2 \quad , \quad x_3 = 0,2 \tag{9}$$

при $\omega = 4$ находится в полуустойчивой области, т.е. эта точка будет полуустойчивой, инфинитивной: в ней имеются направления с положительным значением дополнительного параметра и с его отрицательным значением. Убедимся в свойстве инфинитивности с помощью удельности и разности смещения функции Гиббса.

Дополним функцию (6) линейной функцией так, чтобы точка с координатами (9) стала специальной, т.е.

$$g = -0,5014\left(x_2 + x_3\right) + 4\left(x_1 x_2 + x_1 x_3 + x_2 x_3\right) + \pi \ , \tag{I0}$$

и проведем расчеты для

$$x_3 = 0,4 - x_2 \tag{II}$$

и для

$$x_3 = x_2 \ , \tag{I2}$$

результаты которых отражены на рис. 3. Убеждаемся в свойстве инфинитивности точки (9) с помощью удельности.

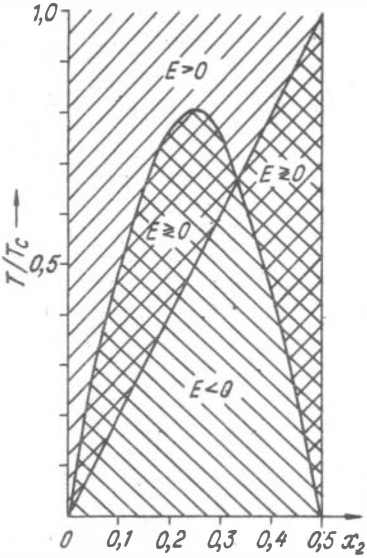


Рис.2. Температура и области сортности точек для симметричного варианта при $x_2 = x_3$

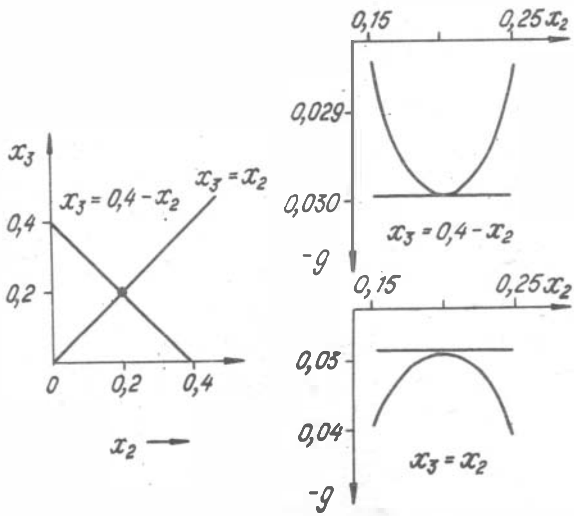


Рис.3. Иллюстрация свойства инфинитивности точки с координатами (9) с помощью удельности (по уравнению (10))

Таблица 3

Иллюстрация свойства инфинитивности точки с координатами (9) с помощью разности функции Гиббса (по уравнению (I3))

Путь $x_3 = 0,4 - x_2$
Раствор в первом отделении: $x_2 = 0,25$, $x_3 = 0,I5$, $n = I$, $G = 0,I723$.
Раствор во втором отделении: $x_2 = 0,I5$, $x_3 = 0,25$, $n = I$, $G = 0,I723$.
Раствор после смешения: $x_2 = 0,2$, $x_3 = 0,2$, $n = 2$, $G = 0,3394$.
$\Delta G^{I,II} = 0,3394 - (0,I723 + 0,I723) = -0,0052 < 0$
Путь $x_3 = x_2$
Раствор в первом отделении: $x_2 = 0,25$, $x_3 = 0,25$, $n = I$, $G = 0,2I03$.
Раствор во втором отделении: $x_2 = 0,I5$, $x_3 = 0,I5$, $n = I$, $G = 0,III2$.
Раствор после смешения: $x_2 = 0,20$, $x_3 = 0,20$, $n = 2$, $G = 0,3394$.
$\Delta G^{I,II} = 0,3394 - (0,2I03 + 0,III2) = 0,0I79 > 0$

Обратимся к смешению растворов. Запишем

$$G = n\left[4(x_1 x_2 + x_1 x_3 + x_2 x_3) + \pi\right] \qquad (I3)$$

и проведем расчеты для (II) и (I2) через точку с координатами (9). Результаты расчетов приведены в табл. 3. Видим, что для (II) разность смешения функции Гиббса $\Delta G^{I,II}$ отрицательна, а для (I2) – положительна. Убеждаемся в свойстве инфинитивности точки с координатами (9) с помощью разности смешения функции Гиббса.

Краевой вариант

Для краевого варианта можно задать, например,

$$\omega_{12} \neq 0 \ , \quad \omega_{13} = 0 \ , \quad \omega_{23} = 0 \ , \qquad (14)$$

а расчеты по (14) отражает рис. 4. Имеем дело с областями устой-

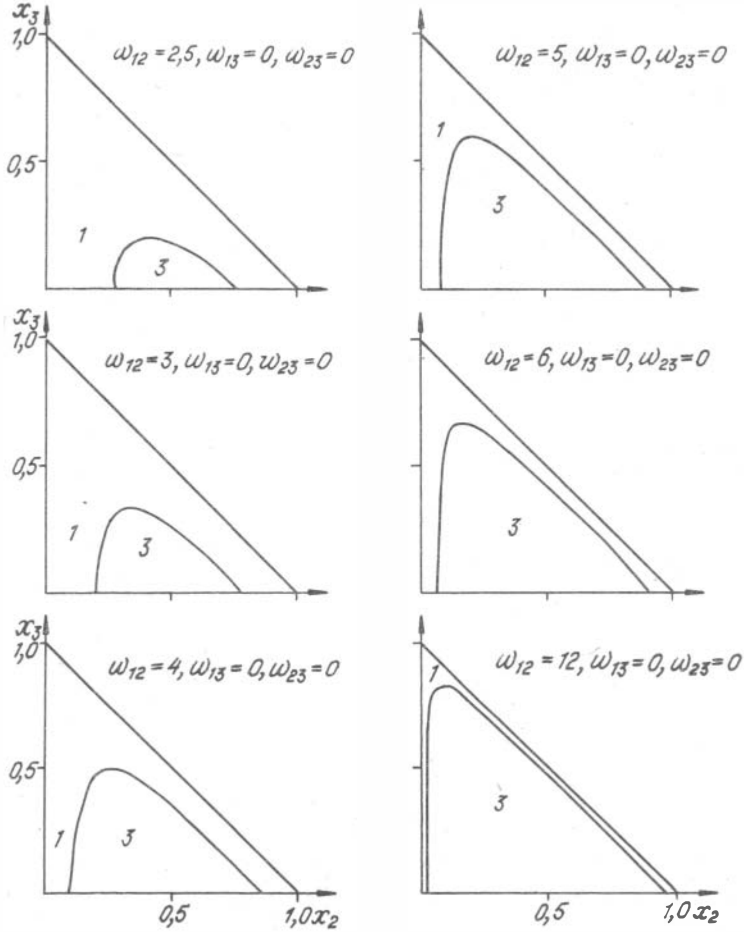


Рис.4. Области устойчивости (I) и полуустойчивости (3) в краевом варианте

чивости и полуустойчивости. Обозначим через T_c критическую температуру раствора компонент-I - компонент-2, переходим от параметра взаимодействия к температуре T (рис. 5).

Нарушение устойчивости в краевом варианте сопровождается возникновением двухфазного равновесия, что доказывается использованием метода Ньютона. Линии двухфазного равновесия находятся в устойчивой области (рис. 6).

В полуустойчивой области сталкиваемся с явлением инфинитивности. Проиллюстрируем его для набора $\omega_{12} = 3$, $\omega_{13} = 0$, $\omega_{23} = 1$, для которого уравнение для удельности функции Гиббса принимает вид

$$g = 3x_1x_2 + x_2x_3 + \pi \quad , \tag{15}$$

а уравнение для функции Гиббса

$$G = n\left[(3x_1 + x_3)x_2 + \pi\right] \tag{16}$$

Возьмем точку

$$x_2 = 0{,}5 \quad , \quad x_3 = 0{,}2 \tag{17}$$

и дополним функцию (I5) линейной функцией так, чтобы точка (I7) стала специальной, т.е.

$$g = -0{,}1108\,x_2 + 1{,}4055\,x_3 + (3x_1 + x_3)x_2 + \pi \quad , \tag{18}$$

и проведем расчет для $x_3 = 1 - 1{,}6x_2$ и для $x_3 = 0{,}4 - 0{,}4x_2$, результаты которого отражены на рис. 7. Убеждаемся в свойстве инфинитивности точки (I7) с помощью удельности. Используя (I6), убедимся в свойстве инфинитивности точки (I7) с помощью разности смещения (табл. 4).

Точка

$$x_2 = 0{,}5 \quad , \quad x_3 = 0{,}01 \; , \tag{19}$$

как и точка (I7), находится в полуустойчивой области. Дополним функцию (I5) линейной функцией так, чтобы точка (I9) стала специальной, т.е.

$$g = -0{,}0002\,x_2 + 4{,}8916\,x_3 + (3x_1 + x_3)x_2 + \pi \; , \tag{20}$$

и проведем расчет для $x_3 = 0{,}51 - x_2$ и для $x_3 = 0{,}01$, результаты которого отражены на рис. 8. Убеждаемся в свойстве

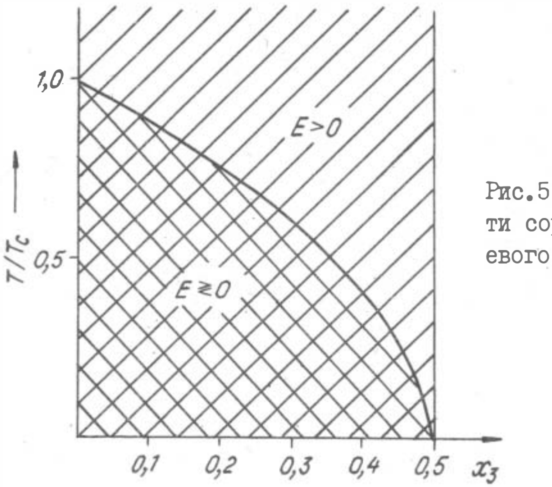


Рис.5. Температура и области сортности точек для краевого варианта при $x_2 = 0,5$

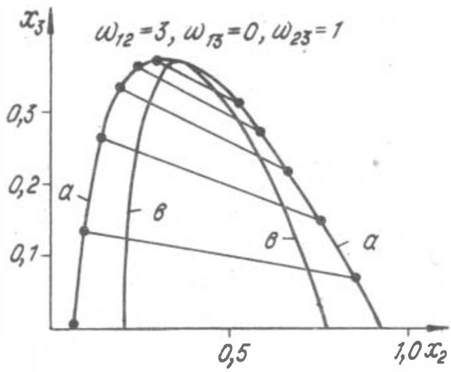
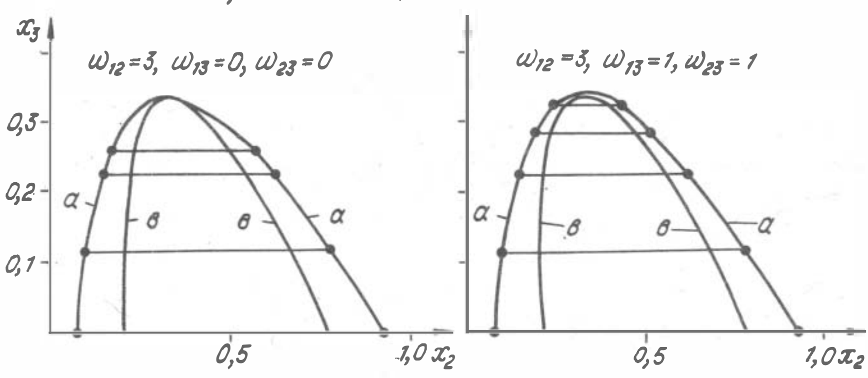


Рис.6. Граница устойчивости (в) и линия двухфазного равновесия (а) в краевом варианте



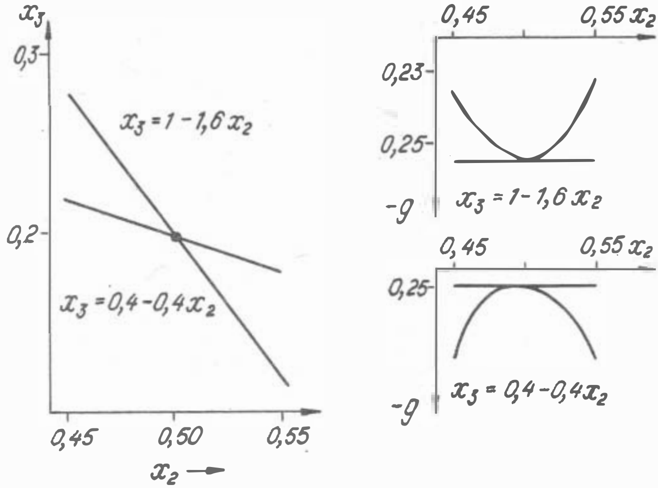


Рис.7. Иллюстрация свойства инфинитивности точки с координатами (I7) с помощью удельности (по уравнению (I8))

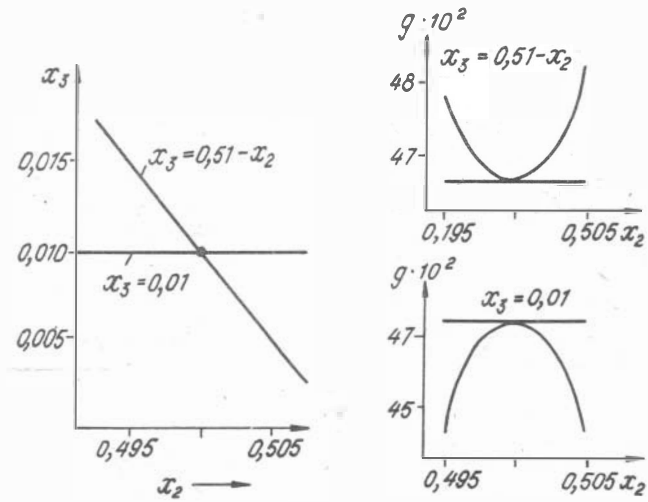


Рис.8. Иллюстрация свойства инфинитивности точки с координатами (I9) с помощью удельности (по уравнению (20))

Таблица 4

Иллюстрация свойства инфинитивности точки с координатами (I7) с помощью разности смещения функции Гиббса (по уравнению (I6))

Путь $x_3 = 1-1,6\ x_2$

Раствор в первом отделении: $x_2 = 0,45$, $x_3 = 0,28$, $n = 1$, $G = -0,0255$.

Раствор во втором отделении: $x_2 = 0,55$, $x_3 = 0,12$, $n = 1$, $G = -0,3386$.

Раствор после смешения: $x_2 = 0,50$, $x_3 = 0,20$, $n = 2$, $G = -0,9594$.

$$\Delta G^{I,II} = -0,9594 + (0,5787 + 0,3386) = -\ 0,0421 < 0.$$

Путь $x_3 = 0,4-0,4\ x_2$

Раствор в первом отделении: $x_2 = 0,45$, $x_3 = 0,22$, $n = 1$, $G = -0,5138$.

Раствор во втором отделении: $x_2 = 0,55$, $x_3 = 0,18$, $n = 1$, $G = -0,4465$.

Раствор после смешения: $x_2 = 0,50$, $x_3 = 0,20$, $n = 2$, $G = -0,9594$.

$$\Delta G^{I,II} = -0,9594 + (0,5138 + 0,4465) = 0.0009 > 0.$$

инфинитивности точки (I9) с помощью удельности. Используя (I6), убедимся в свойстве инфинитивности точки (I9) с помощью разности смешения (табл. 5).

Таблица 5

Иллюстрация свойства инфинитивности точки с координатами (I9) с помощью разности смещения функции Гиббса (по уравнению (I6))

Путь $x_3 = 0,5I - x_2$

Раствор в первом отделении: $x_2 = 0,495$, $x_3 = 0,0I5$, $n = I$
$G = -0,0255$.

Раствор во втором отделении: $x_2 = 0,505$, $x_3 = 0,005$, $n = I$
$G = 0,0239$.

Раствор после смешения: $x_2 = 0,500$, $x_3 = 0,0I0$, $n = 2$
$G = -0,0044$.

$$\Delta G^{I,II} = -0,0044 + (0,0255 - 0,0239) = -0,0028 < 0.$$

Путь $x_3 = 0,0I$

Раствор в первом отделении: $x_2 = 0,45$, $x_3 = 0,0I$, $n = I$
$G = -0,0046$.

Раствор во втором отделении: $x_2 = 0,55$, $x_3 = 0,0I$, $n = I$
$G = -0,0046$.

Раствор после смешения: $x_2 = 0,50$, $x_3 = 0,0I$, $n = 2$
$G = -0,0044$.

$$\Delta G^{I,II} = -0,0044 + (0,0046 + 0,0046) = 0,0048 > 0.$$

Центральный вариант

Возьмем значения

$$\omega_{12} = \omega \neq 0 \ , \ \omega_{13} = 0 \ , \ \omega_{23} = 0 \tag{21}$$

с уравнением для удельности функции Гиббса

$$g = \omega x_1 x_2 + \pi \tag{22}$$

Расчет для (21) дает картину, показанную на рис. 9. Имеем дело с областями устойчивости и полуустойчивости, правильность установления которых подтверждаются данными табл. 6. Область полуустойчивости захватывает центральное место концентрационного треугольника, не выходя на двухкомпонентные растворы. Оказалось, что при

$$\omega = -8 \ , \ x_1 = x_2 = 0{,}25 \ , \ x_3 = 0 \tag{23}$$

область полуустойчивости исчезает. В правильности набора (23) убеждаемся с помощью формулы (4). В случае правильности (23) в этой формуле должны быть $в^2 + 4ас = 0$. Вычисляя для (23), получаем а = 16, в = 16, с = -4, что дает $в^2 + 4ас = 0$, т.е. набор (23) правилен: он действительно подтверждает исчезновение области полуустойчивости. Перейдем от параметра взаимодействия к температуре. Набор (23) отвечает критической температуре трехкомпонентного раствора T_c. Для этого набора $\omega = -(K/T) = -8$. Для других значений параметра взаимодействия $\omega = -(K/T)$, т.е. $(T/T_c) = -(8/\omega)$. Последняя формула и позволяет перейти от параметра взаимодействия к температуре (рис. 10).

В полуустойчивой области сталкиваемся с явлением инфинитивности. Проиллюстрируем это явление для точки

$$x_2 = 0{,}3 \ , \ x_3 = 0{,}5 \tag{24}$$

при $\omega = -9$.

Дополним функцию (22) линейной функцией так, чтобы точка с координатами (24) стала специальной, т.е.

$$g = -0{,}3055\, x_2 - 3{,}6163\, x_3 - 9\,(1 - x_2 - x_3)\, x_3 + \pi , \tag{25}$$

и проводим расчет для $x_3 = 5x_2/3$ и для $x_3 = 1{,}1 - 2x_2$, результаты которого отражены на рис. 11. Убеждаемся в свойстве

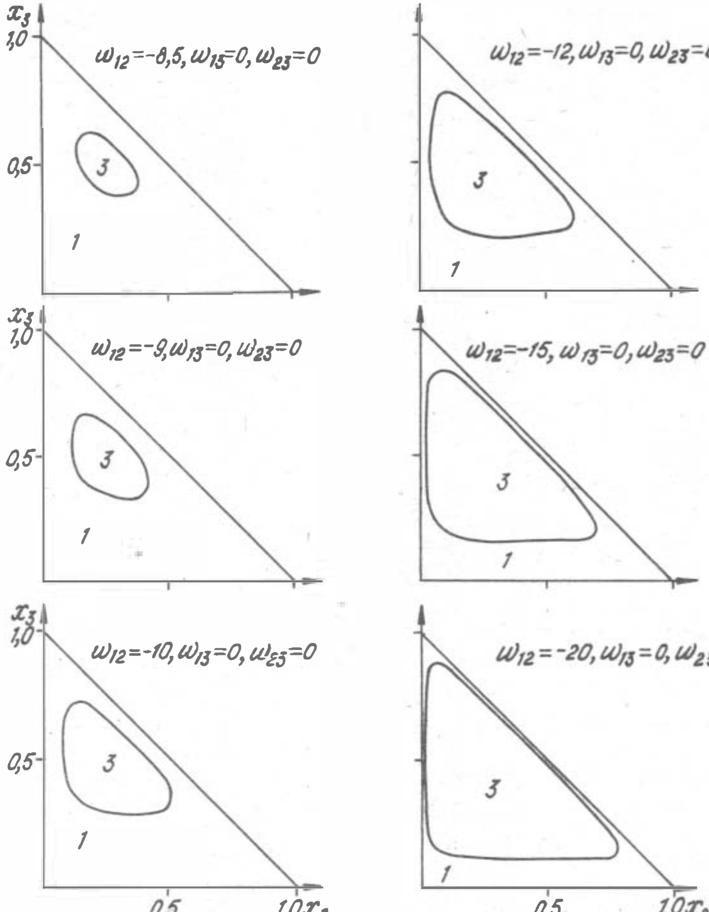


Рис.9. Области устойчивости (I) и полуустойчивости (3) в центральном варианте

инфинитивности точки с координатами (24) с помощью удельности. Используя (22) в виде

$$G = n\left(-9x_1 x_2 + \pi\right) , \tag{26}$$

убедимся в свойстве инфинитивности точки с координатами (24) с помощью разности смещения функции Гиббса (табл. 7).

Таблица 6

Вторые производные и якобиян на пути $x_3 = 0{,}5$ при $\omega_{I2} = -9$, $\omega_{I3} = 0$, $\omega_{23} = 0$

x_2	$\dfrac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}$	$\dfrac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}$	Δ
0,05	4,222	22,000	43,889
0,I0	4,500	I2,000	5,000
0,I5	4,857	8,667	-6,905
0,20	5,333	7,000	-II,667
0,25	6,000	6,000	-I3,000
0,30	7,000	5,333	-II,667
0,35	8,667	4,857	-6,905
0,40	I2,000	4,500	5,000
0,45	22,000	4,222	43,888

Таблица 7

Иллюстрация свойства инфинитивности точки с координатами (24) с помощью разности смешения функции Гиббса (по уравнению (26))

Путь $x_3 = 5x_2/3$

Раствор в первом отделении: $x_2 = 0{,}35$, $x_3 = 0{,}5833$, $n = I$, $G = -I{,}0725$.

Раствор во втором отделении: $x_2 = 0{,}25$, $x_3 = 0{,}4I67$, $n = I$, $G = -I{,}8277$.

Раствор после смешения: $x_2 = 0{,}30$, $x_3 = 0{,}50$, $n = 2$, $G = -3{,}I394$.

$\Delta G^{I,II} = -3{,}I394 + (I{,}0725 + I{,}8277) = -0{,}2392 < 0$.

Путь $x_3 = I{,}I - 2x_2$

Раствор в первом отделении: $x_2 = 0{,}35$, $x_3 = 0{,}40$, $n = I$, $G = -I{,}8670$.

Раствор во втором отделении: $x_2 = 0{,}25$, $x_3 = 0{,}60$, $n = I$, $G = -I{,}2752$.

Раствор после смешения: $x_2 = 0{,}30$, $x_3 = 0{,}50$, $n = 2$, $G = -3{,}I394$.

$\Delta G^{I,II} = -3{,}I394 + (I{,}8670 + I{,}2752) = 0{,}0028 > 0$.

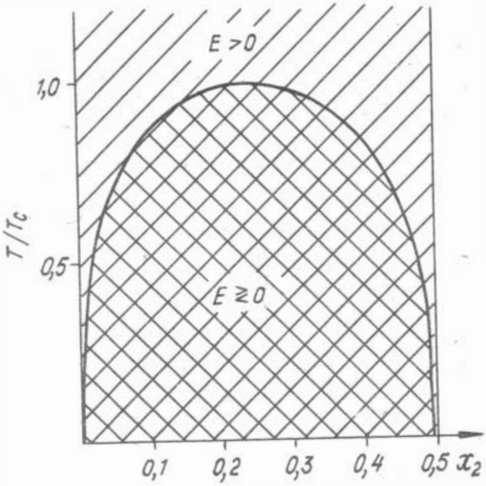


Рис.10. Температура и области сортности точек для центрального варианта при $x_3 = 0,5$

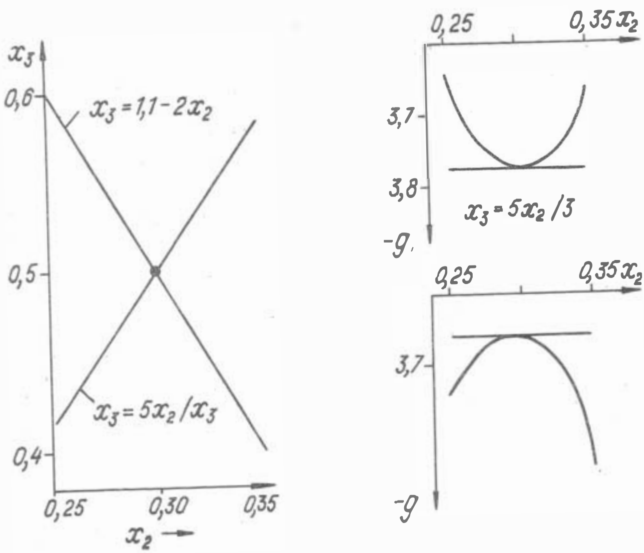


Рис.11. Иллюстрация инфинитивности точки (24) с помощью удельности (по уравнению (25))

Таблица 8

Двухфазное равновесие при $\omega_{12} = -9$, $\omega_{13} = 0$, $\omega_{23} = 0$

x_1'	x_2'	x_3'	x_1''	x_2''	x_3''
0,222	0,080	0,698	0,467	0,271	0,262
0,125	0,100	0,775	0,406	0,367	0,227
0,087	0,150	0,763	0,336	0,431	0,233
0,079	0,200	0,721	0,290	0,462	0,248
0,080	0,250	0,670	0,251	0,475	0,274
0,086	0,300	0,613	0,216	0,479	0,305
0,098	0,350	0,552	0,184	0,472	0,344

Возникнет ли в центральном варианте при нарушении устойчивости раствора двухфазное равновесие? Приложение метода Ньютона дает положительный ответ, по крайней мере, для одного из наборов (см. табл. 8 и рис. 12, линия двухфазного равновесия находится в устойчивой области).

В (21) два параметра взаимодействия равны нулю, а нарушение устойчивости раствора в виде замкнутой области полуустойчивости происходит при отрицательном значении третьего

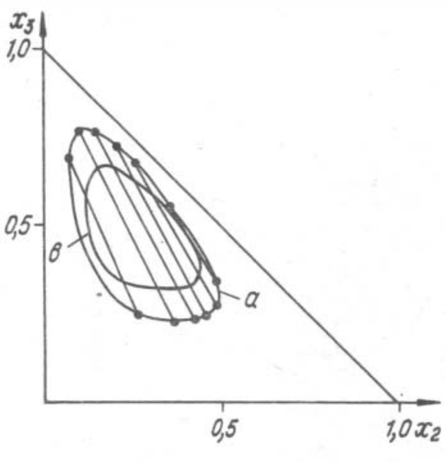


Рис.12. Граница устойчивости (в) и линия двухфазного равновесия (а) в центральном варианте при $\omega = -9$

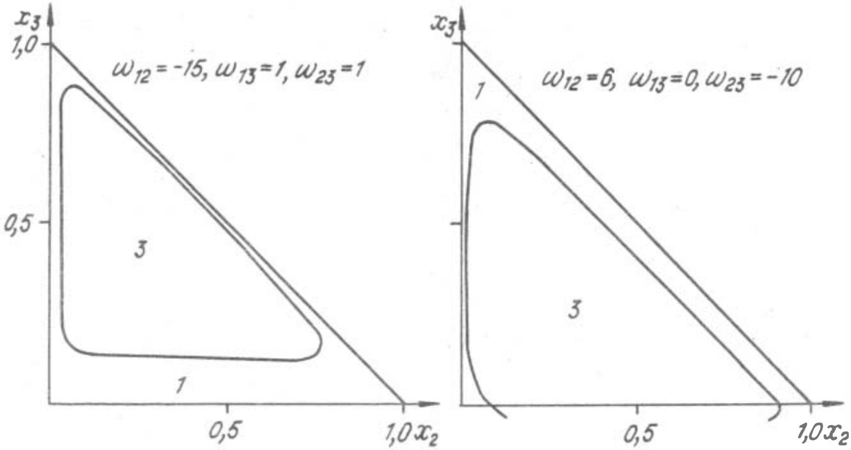


Рис.13. Замкнутая область полуустойчивости и нарушение ее замкнутости:
1 – область устойчивости, 3 – область полуустойчивости

параметра взаимодействия. При других значениях параметров взаимодействия эта ситуация может сохраниться, а может и нарушиться (рис. 13). Если всем трем параметрам взаимодействия придавать отрицательное значение

$$\omega_{12} = \omega_{13} = \omega_{23} = < 0 \qquad (27)$$

то нарушения устойчивости обнаружить не удается.

* *
*

Проанализировав свойства трехкомпонентного регулятора раствора, приходим к выводам.

1. Нарушение устойчивости всегда происходит за счет границы устойчивость–полуустойчивость, т.е. за счет возникновения области полуустойчивости. не наблюдается, что и отвечает требованиям математической теории.

2. В области полуустойчивости проявляется свойство инфини–

тивности и даже при малой концентрации одного из компонентов (см. анализ для точки (I9)), когда раствор практически становится двухкомпонентным. Проявление свойства инфинитивности также отвечает требованиям математической теории.

Технический редактор О.М.Вараксина

Подписано к печати 20.03.9I.
Бумага 60х84/I6. Печ.л.I,25. Уч.-изд.л.I,I5.
Тираж 200. Заказ II9. Бесплатно.

Объединенный институт геологии, геофизики
и минералогии СО АН СССР
Новосибирск,90. Ротапринт.