

УДК 669.542

МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ И РАСЧЁТ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. ЧАСТЬ II. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Б. Зильберглейт
System Dynamics Research Foundation, Чикаго, США
livent@ameritech.net

Поступила в редакцию 12 июня 2002 г.

Приведены примеры практического применения метода химической динамики и обсуждены возможные способы определения параметров основного уравнения, которые необходимо знать для расчёта составов сложных химических систем.

Борис Зильберглейт - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, в настоящее время занят развитием независимой научно-исследовательской организации System Dynamics Research Foundation, Чикаго, Иллинойс, США.

Область научных интересов – термодинамика химических систем, перколяционные методы в различных физико-химических процессах, программное обеспечение научных решений.

Автор более 30 опубликованных работ.

Определение параметров основного уравнения

В первой части работы [1] описан новый подход к термодинамике химических систем и следующий из него метод химической динамики (МХД). Новый подход основан на предположении, что отклонение равновесия в открытой химической системе или подсистеме большой системы от истинного термодинамического равновесия, достижимого в изолированной системе, прямо пропорционально отклоняющей термодинамической силе, действующей на подсистему со стороны её окружения. Мерой достижения равновесия служит степень полноты реакции, протекающей в подсистеме, а термодинамическая сила представляет собой отрицательную производную от свободной энергии Гиббса по степени полноты реакции, то есть термодинамическое сродство. Основное уравнение новой теории для изменения приведённой свободной энергии Гиббса химической системы предложено в виде

$$\ln [\Pi(\eta_{kj}, 1) / \Pi(\eta_{kj}, \Delta_j^*)] - \tau_j \Delta_j^* \delta_j^* = 0. \quad (1)$$

где Δ_j^* – полнота, или координата реакции в открытом равновесии j-й подсистемы; $\delta_j^* = (1 - \Delta_j^*)$ – сдвиг или отклонение координаты реакции в открытом равновесии от её значения $\Delta_j^* = 1$ в истинном термодинамическом равновесии; η_{kj} –

термодинамический эквивалент реакции в j -й подсистеме по k -му участнику, равный количеству молей k , появившемуся или исчезнувшему в изолированной системе на пути реакции от исходного состояния до состояния истинного равновесия; $\Pi(\eta_{kj}, \Delta_j^*)$ – произведение мольных долей в открытом равновесии j -й подсистемы; $\Pi(\eta_{kj}, 1) = K$ – то же для истинного равновесия, K – традиционная константа равновесия; τ_j – приведенная хаотическая температура, равная отношению хаотической T_{ch} и термодинамической T_j температур. Величина T_{ch} определяет влияние окружения j -й подсистемы на состояние реакции в ней, величина термодинамической температуры в этом контексте определяет сопротивление j -й подсистемы внешнему влиянию, а результирующая величина τ_j непосредственно определяет результат термодинамического взаимодействия j -й подсистемы с её окружением, например, с другими подсистемами некой большой системы. Название *хаотическая температура* обязано своим происхождением тождественности уравнения (1) известному логистическому уравнению $f(x) - gx(1-x) = 0$ [2]. Это соотношение представляет собой ставший уже классическим пример уравнения, корни которого при исходном значении $x < 1$ и возрастании g в пределах (0, 4) пробегает ряд значений от тривиального решения $x = 0$ через бифуркации к хаосу. Логарифмическое слагаемое в уравнении (1) представляет собой классическое изменение свободной энергии Гиббса j -й реакции, нормированное на RT .

Для практических расчётов по методу химической динамики полезно договориться о том, что мы допустим в j -й подсистеме реакцию образования только одного из сложных химических соединений системы из элементов. Это упрощает проблему выбора компонентов системы, а число независимых реакций и возможных подсистем будет в точности равно числу сложных веществ. Далее, нужно знать параметры уравнения (1). В соответствии с вышеприведённым определением термодинамического эквивалента превращения в j -й подсистеме, его величина рассчитывается как равновесное изменение числа молей одного из участников реакции: для любого другого участника термодинамический эквивалент определяется этой величиной и парным отношением стехиометрических коэффициентов. Способы определения приведенной хаотической температуры могут быть предложены на основе соотношения между сдвигом равновесия и отклоняющей термодинамической силой, полученной в первой части работы. На основе этого соотно-

шения расчёт может быть сделан как аналитически, так и графически по производной сдвига по силе: обратная ей величина и будет приведенной температурой. Разница между возможными способами заключается в том, как рассчитывать внешнюю термодинамическую отклоняющую силу.

Аналитический способ основан на формальном моделировании и построении графиков «сдвиг равновесия – внешняя сила». Аналитическое выражение для внешней силы получается из изменения свободной энергии Гиббса в функции соответствующего произведения мольных долей, выраженных через термодинамический эквивалент превращения. Значение произведения мольных долей в случае простой реакции можно получить любым классическим термодинамическим методом расчёта равновесного состава.

Альтернативный способ определения приведенной хаотической температуры может быть основан на классическом термодинамическом моделировании изолированных равновесий простых реакций с вариацией коэффициентов активности и построении кривых зависимости между логарифмом коэффициента активности и сдвигом равновесия. Численные результаты определения τ_j по этому методу приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчет приведенной хаотической температуры (τ_j) и относительные стандартные отклонения для систем с реакциями двойных оксидов и серы при соотношении реагентов S/MeO = 0,1 (объяснение RO приведено далее в тексте)

Параметр	CoO·RO	SrO·RO	PbO·RO
T_j , K	298,15	798,15	298,15
τ_j	40,02	6,54	3,93
Стандартное отклонение, %	8,99	2,99	6,80

Высказанные соображения позволяют применить метод химической динамики к конкретным системам.

Практическое применение

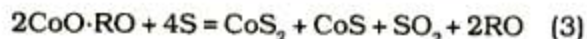
Результатом расчёта по методу химической динамики является значение полноты реакции Δ^* в открытом равновесии, которое можно использовать для расчёта открыто-равновесных мольных количеств участников простой реакции как

$$n_{kj}^* = n_k^0 \pm \Delta_j^* \eta_{kj} \quad (2)$$

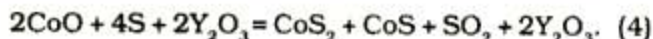
где n_{kj}^* – количество молей k -участника в открытом равновесии j -той подсистемы, n_k^0 – его исходное количество. Величина Δ^* должна быть оди-

наковой для всех участников реакции в j-й подсистеме, что достижимо, если каждый химический элемент входит не более чем в одно соединение с каждой стороны от знака равенства. Это реализуется в том случае, когда в подсистеме протекает реакция образования только одного вещества из элементов.

Первый практический пример иллюстрирует графическое решение с использованием метода химической динамики. Рассмотрим реакцию между двойным оксидом кобальта и серой:



при исходных количествах $n_{\text{CoO} \cdot \text{RO}}^0 = 1$ моль, $n_{\text{S}}^0 = 2$ моля и температуре 1000 К. Здесь $\cdot \text{RO}$ представляет не реагирующий с серой при заданной температуре второй компонент двойного оксида, ограничивающий реакционную активность первого (RO-сокращение от Restricting Oxide - TiO_2 , Cr_2O_3 и WO_3). Мольный термодинамический эквивалент превращения для изолированной реакции оксида кобальта с серой, равный 0.9073 моля, был определен путём термодинамического моделирования реакции (программа HSC Chemistry¹)



В этих расчётах ограничивающий активность CoO компонент двойного оксида был заменён разбавителем Y_2O_3 , нейтральным по отношению к сере при заданной температуре, в соотношении $\text{CoO}:\text{Y}_2\text{O}_3 = 1:1$. Расчетные графики «сдвиг равновесия – отклоняющая термодинамическая сила» представлены на рис. 1.

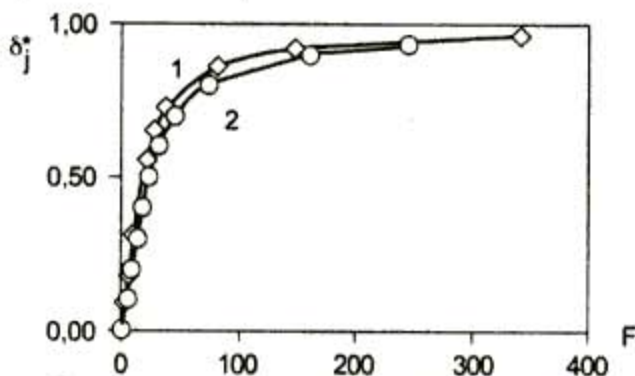


Рис.1. Изменение сдвига δ^* химической реакции (4) в зависимости от отклоняющей термодинамической силы F: 1 – $(-\ln \gamma_A/\Delta_j^*)$; 2 – $\ln [\Pi(\eta_{kj}, 1) / \Pi(\eta_{kj}, \Delta_j^*)] / \Delta_j^*$

Здесь же указано, какое выражение отклоняющей термодинамической силы было использовано для построения каждой из кривых. Из этого рисунка видно, что совпадение результатов достаточно хорошее – в пределах сдвига равновесия

$0 \leq \delta_j \leq 0,40$ значения τ_j были найдены равными 41,27 и 32,61. Эти значения близки к 40,02 из табл. 1, полученному моделированием аналогичной реакции для нескольких двойных оксидов кобальта. Результаты отдельных вычислений левой (приведенное изменение свободной энергии Гиббса) и правой частей выражения

$$\{\ln [\Pi(\eta_{kj}, 1) / \Pi(\eta_{kj}, \Delta_j^*)]\} = -\tau_j \delta_j^* \Delta_j^* \quad (5)$$

полученного из уравнения (1) с $\tau_j = 41,27$, нанесены на графики рис.2. Восходящие кривые соответствуют изменению приведенной энергии Гиббса оксида кобальта и нескольких его двойных оксидов. Точки пересечения этих кривых с нисходящей кривой $\tau_j \delta_j^* \Delta_j^*$ дают значения отклоняющей силы и координаты реакции в открытом равновесии.

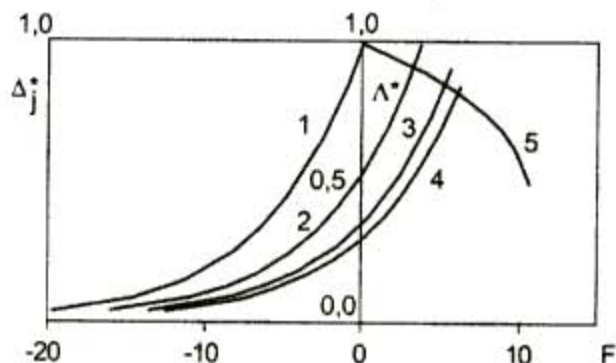


Рис.2. Изменение координаты Δ^* реакции $2\text{CoO} + 4\text{S} + 2\text{Y}_2\text{O}_3 = \text{CoS}_2 + \text{CoS} + \text{SO}_2 + 2\text{Y}_2\text{O}_3$ в зависимости от отклоняющей силы F (изменение свободной энергии Гиббса) для: 1 – CoO; 2 – CoO-TiO₂; 3 – CoO-Cr₂O₃; 4 – CoO-WO₃; 5 – $\tau_j \delta_j^* \Delta_j^*$

Как и следует из теории, кривая 1 для CoO (изолированная реакция) пересекает нисходящую кривую 5 в точке изолированного равновесия с $\Delta_j^* = 1$ при равной нулю отклоняющей силе.

В более мелком масштабе область пересечений приведена на рис. 3.

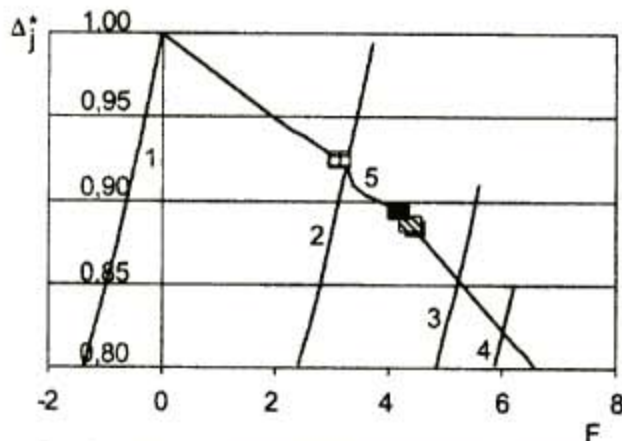


Рис.3. Увеличенный фрагмент рис.2. Все обозначения соответствуют рис.2

¹ HSC Chemistry for Windows 1.10. Outokumpu research, Finland.1993.

Здесь же нанесены точки, соответствующие открытым равновесиям, которые были получены термодинамическим моделированием. Численные значения координат реакции в открытом равновесии, полученные двумя способами, можно сравнить по данным табл.2. Расхождение результатов, на наш взгляд, находится в пределах точности, обеспечиваемой погрешностью термодинамических данных.

Таблица 2

Значения сдвигов равновесия, полученные термодинамическим моделированием (HSC Chemistry, ТДМ) и графическим решением по методу химической динамики (МХД). Значения ΔG_{CoO-R}^0 заимствованы из базы данных HSC Chemistry

Параметр	CoO·TiO ₂	CoO·Cr ₂ O ₃	CoO·WO ₃
$(-\Delta G_{CoO-R}^0/RT)$	3,77	6,17	7,20
δ_j^* , ТДМ	0,08	0,11	0,15
δ_j^* , МХД, $\tau_j = 41,27$	0,08	0,15	0,18

Этот пример иллюстрирует возможность определения равновесного состава подсистемы в сложном равновесии без моделирования сложной системы как целого. Мы можем делать это, если известна величина внешней термодинамической силы, действующей на подсистему со стороны её дополнения (остальной части системы) или приведённой температуры τ_j .

Во втором примере разные пары двойных оксидов из группы кобальта, кадмия и никеля с оксидом титана реагировали с водородом в изолированной системе. Эта система была сконструирована ad hoc, поскольку у нас на руках нет подходящих и надёжных экспериментальных результатов по равновесиям в сложных химических системах. Каждый двойной оксид пары вместе с реагирующим с ним водородом представлял собой подсистему этой изолированной системы, т.е. система содержала две подсистемы.

Представим себе классический мысленный эксперимент: термостат разделён на две несообщающиеся части, находящиеся при одинаковой температуре и давлении. Каждая из них содержит по одной будущей подсистеме, и в каждой из

них в изолированных условиях протекает реакция одного из двойных оксидов с водородом. После достижения изолированных равновесий в каждой подсистеме они объединяются, и происходит перераспределение водорода между подсистемами и соответствующее изменение количества участников обеих реакций. В результате этого устанавливается сложное равновесие, и равновесие в одной из подсистем продвигается в сторону большего расходования реагентов, т.е. большей полноты реакции, а во второй - смещается в сторону меньшей полноты. Вначале рассчитывались изолированные равновесия каждого из двойных оксидов пары, т.е. равновесия в каждой из изолированных будущих подсистем, при температуре 973,16 К, давлении 1 ат и соотношении количеств реагентов двойной оксид/водород = 1/1. Затем, после объединения двух отдельных систем, рассчитывались новые, теперь уже открытые равновесия подсистем двумя методами – традиционным методом совместного решения константных уравнений и методом химической динамики. Численные результаты моделирования приведены в табл. 3, 4 и 5.

Таблица 3

Результат расчёта методом термодинамического моделирования (HSC Chemistry) изолированного равновесия в системах (MeO·TiO₂ + H₂)

Me	K	η_{ij} , моль	τ_j в точке TiO ₂
Ni	6,758	0,8277	27,5426
Cd	2,036	0,7337	20,2048
Co	0,684	0,6285	18,0724

Логически результаты расчётов выглядят вполне правдоподобно: подсистема, в которой изменение свободной энергии Гиббса реакции более отрицательно, принуждает вторую, менее сильную подсистему уступить часть ресурсов, вследствие чего равновесие в сильной подсистеме смещается в сторону большей полноты, а в слабой – наоборот. Разобранная ситуация является хорошей иллюстрацией химической конкуренции между двойными оксидами, борющимися за водород.

Таблица 4

Результат расчёта методом термодинамического моделирования (HSC Chemistry) сложного равновесия в системах (Me1O·TiO₂ + Me2O·TiO₂ + H₂)

Пара Me1-Me2	Равновесный состав, моль							Сдвиг подсистемы 1	Сдвиг подсистемы 2
	Me1O·TiO ₂	Me2O·TiO ₂	H ₂	Me1	Me2	H ₂ O	TiO ₂		
1 Ni – Cd	0,125	0,322	0,448	0,875	0,678	1,552	1,552	-0,057	0,077
2 Cd – Co	0,208	0,437	0,645	0,792	0,563	1,355	1,355	-0,08	0,104
3 Ni – Co	0,088	0,488	0,576	0,912	0,512	1,424	0,424	-0,102	0,185

Результат расчёта методом химической динамики сложного равновесия в системах ($\text{Me1O} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Me2O} \cdot \text{TiO}_2 + \text{H}_2$)

Пара Me1-Me2	Равновесный состав, моль							Сдвиг подсистемы 1	Сдвиг подсистемы 2
	Me1O·TiO ₂	Me2O·TiO ₂	H ₂	Me1	Me2	H ₂ O	TiO ₂		
1 Ni – Cd	0,164	0,276	0,440	0,836	0,724	1,560	1,560	-0,0100	0,0125
2 Cd – Co	0,257	0,381	0,638	0,743	0,619	1,362	1,36	-0,0125	0,0145
3 Ni – Co	0,156	0,389	0,545	0,844	0,611	1,455	1,455	-0,0200	0,0280

Эта конкуренция является движущей силой установления равновесия между подсистемами сложных химических систем. Сравнение данных табл. 4 показывает заметную разницу в результатах расчётов разными методами; к сожалению, отсутствие экспериментальных данных не позволяет сделать выбор в пользу одного из сравниваемых методов.

Принципиальным отличием нашего метода является использование одного системного параметра - приведённой хаотической температуры τ_j , характеризующей реакцию подсистемы на внешнее воздействие, вместо нескольких индивидуальных параметров, коэффициентов термодинамической активности участников реакции γ_{kj} . Значение этого параметра может быть получено различными методами.

Обсуждение

Новое уравнение для изменения свободной энергии химической системы с учётом внешнего воздействия, полученное в этой работе, связывает равновесную и неравновесную термодинамику и может быть записано в виде

$$\Delta G_j = \Delta G_j^0 + RT f_t(\Delta_j^*) - RT_{ch} f_{ch}(\Delta_j^*), \quad (6)$$

где $f_t(\Delta_j^*) = \ln[\Pi(\eta_{kj}, 1)/\Pi(\eta_{kj}, \Delta_j^*)]$, $f_{ch}(\Delta_j^*) = \Delta_j^* \theta_j$, $T_{ch} =$ хаотическая температура, поскольку $\tau_j = T_{ch}/T$. Два первых слагаемых правой части (составляющие ΔG_{jc}) представляют классическое, третье слагаемое - неклассическое приближение. Если $\Delta G_{jc} \gg \tau_j \theta_j \Delta_j^*$, то поведение системы не будет отличаться от классического. Обратное соотношение вызывает новый тип поведения, отличающийся в зависимости от величины приведённой хаотической температуры бифуркациями и, в конце концов, хаосом. Основанное на достаточно простом и естественном предположении основное уравнение данной работы плавно вводит нелинейность в термодинамику равновесий, тем самым уничтожая разрыв между равновесной и неравновесной термодинамикой, а также существенно расширяя возможности термодинамического анализа сложных и открытых систем. Особенностью метода является то, что он рас-

сматривает "истинное", изолированное равновесие как начало системы отсчёта открытых равновесий, в которых система становится подсистемой большей системы. Это начальное состояние зафиксировано величиной η_{kj} . Такое приближение хорошо согласуется с интерпретацией равновесия при нулевых контролируемых параметрах как начала шкалы хаотичности (S-теорема, [3]).

Идеология метода химической динамики принципиально отличается от классической идеологии анализа сложных систем. Традиционные методы расчёта составов сложноравновесных систем (например, метод совместного решения системы константных уравнений) механически объединяют части системы и рассчитывают её на основе тех же вероятностных формул, которые справедливы только для простых изолированных систем [4]. Мы движемся в противоположном направлении, разделяя систему на части и выдвигая на первый план соотношение «сдвиг равновесия - термодинамическая сила», т.е. взаимодействие между подсистемами. Разработанный метод восходит к принципу Даламбера, который применительно к этой проблеме обсуждался в [5].

В большинстве случаев только некоторые из присутствующих в сложном равновесии веществ представляют интерес с практической точки зрения. Метод химической динамики в принципе позволяет отказаться от полного моделирования больших систем, ограничиваясь только отдельными подсистемами.

Обращаясь к скептическому читателю, мы хотели бы подчеркнуть, что непротиворечивость приведённых в данной работе новых результатов подтверждается численными примерами на основе современной парадигмы химической термодинамики. Тень нетрадиционного слагаемого основного уравнения существовала в классической теории в виде избыточных термодинамических функций; мы предложили его явное выражение с учётом внешнего влияния на состояние химической системы. Тем самым уменьшилось количество параметров, необходимых для расчёта сложных систем, и упростился метод их определения. Наши усилия были направлены на то, что-

бы понять, что было потеряно или скрыто, когда главный объект исследования химической термодинамики – химическая система – была идеа-

лизирована в большинстве случаев как изолированный объект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зильберглейт Б.И. Метод химической динамики и термодинамический анализ состава открытых химических систем. Часть I. Изменение свободной энергии Гиббса в открытых химических системах // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №3. С.68-275.
2. Burke P. Logistic equation and bifurcation diagram, 1993. Режим доступа: <http://astronomy.swin.edu.au/~pburke/fractals/logistic/>.
3. Климонтович Ю. S-теорема // Письма в Ж. технической физики. 1983. №8. С.1412-1413.
4. Зильберглейт Б. И. Динамическая неидеальность и ЗДМ для открытых химических систем // Ж. физич. химии. 1985. Т.59, №7. С.1795-1797.
5. Зильберглейт Б.И. Обоснование метода связанного сродства в расчёте сложных химических равновесий // Ж. физич. химии. 1983. Т.57, № 4. С.864-867.

* * * * *

THE METHOD OF CHEMICAL DYNAMICS AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF THE CHEMICAL SYSTEMS. PART II. EXAMPLES OF THE PRACTICAL APPLICATION.

B.Zilberglade

The paper presents practical application examples of the Method of Chemical Dynamics, and describes possible methods for finding parameters to calculate compositions of complex chemical systems.
