

УДК 661.2/6.001.2

Ю.Й. Ятчишин, Б.Є. Ковальчук

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра аналітичної хімії**МОДЕЛЬ РІВНОВАГИ РОЗЧИН – ТВЕРДА ФАЗА  
В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНО-СОЛЯНИХ СИСТЕМАХ**

© Ятчишин Ю.Й., Ковальчук Б.Є., 2002

**Розглянуто застосування принципу трансляції для побудови моделей міжфазної рівноваги між простим мінералом і багатокомпонентним розчином у простих водно-солевих системах; встановлено оптимальну структуру матриці квадратичної форми, якою апроксимується склад рівноважних розчинів.**

**Using of a principle of translation for construction of between phase models balance is considered between simple mineral and a multicomponent solution in simple water-saline systems, optimum structure of the matrix of the square form has been found with its help structure of equilibrium solutions is approximated.**

Простими водно-соляними системами (ВСС) вважаються такі, компоненти яких у заданому інтервалі температур не утворюють кристалогідратів і складних мінералів типу подвійних і потрійних солей. Змістом моделі є математичний опис розчинів, рівноважних з твердою фазою, яка може складатися з будь-якої кількості мінералів (однокомпонентних твердих фаз), починаючи з одного. Очевидно, що максимальна кількість мінералів простої ВСС дорівнює кількості її соляних компонентів.

В усякому n-вимірному концентраційному просторі (незалежно від вибраної міри концентрації) множина фігуративних точок розчинів, рівноважних з даним мінералом, утворює гіперповерхню. Якщо n=3, будемо мати звичайну поверхню у тривимірному просторі, яка при n=2 вироджується у криву лінію, а при n=1 – у точку на концентраційній осі двокомпонентної ВСС.

Склади розчинів, рівноважних з одним мінералом у трикомпонентній ВСС (вода і дві солі), описуються рівнянням регресії другого порядку. Традиційно воно подається у вигляді розв'язку відносно концентрації мінералоутворювального компонента (солі):

$$x_m = f(x_i) = a_{00} + a_{0i}x_i + a_{ii}x_i^2, \quad (1)$$

де m – індекс мінералоутворювального компонента; i – індекс стороннього компонента;  $a_{00}, a_{0i}, a_{ii}$  – емпіричні коефіцієнти, які залежать від природи солей і температури.

Оскільки (1) має бути справедливим для будь-якого реального значення  $x_i$ , то для  $x_i = 0$  одержуємо  $x_m = a_{00}$ . Це означає, що емпіричний коефіцієнт  $a_{00}$  дорівнює рівноважній концентрації мінералоутворювальної солі у її водному розчині. Звідси випливає обернений висновок, відомий як принцип трансляції [1] (тут він подається спрощено): рівноважна концентрація мінералоутворюючої солі у власному розчині входить у рівняння, яким описується рівновага будь-якої багатокомпонентної системи у вигляді вільного члена.

Рівняння (1) можна узагальнити на ВСС з будь-якою кількістю соляних компонентів. Для зручності наступного математичного аналізу і застосування комп'ютерів, рівняння рівноважної поверхні m-го мінералу ми будемо використовувати у такому вигляді:

$$F^m(\bar{x}) \equiv \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n a_{ij}^m x_i x_j = 0, \quad (2)$$

тут  $n$  – кількість соляних компонентів;  $0$  – індекс води;  $m$  – індекс мінералу;  $i, j$  – індекси соляних компонентів, включаючи мінералоутворювальний;  $a_{ij}^m$  – емпіричні коефіцієнти, що утворюють симетричну матрицю – матрицею розчинності  $m$ -го мінералу;  $\bar{x}$  – вектор складу розчину.

Перша особливість апроксимаційного рівняння (2) у тому, що в нього включена псевдокоордината  $x_0 \equiv 1$ . Якщо концентрація солей у розчині виражена в кг/кг води, то  $x_0$  можна розглядати як відносну концентрацію самої води. Друга особливість (2) полягає у тому, що концентрація мінералоутворювальної солі входить у це рівняння як координата, формально рівноцінна координатам (концентраціям) усіх інших, сторонніх солей.

Завдання полягає у тому, щоб розробити оптимальний алгоритм побудови моделі міжфазної рівноваги у багатокомпонентній ВСС. Це означає, що у ній мають бути органічно поєднаними моделі усіх її підсистем, тобто ВСС з меншою кількістю компонентів аж до двокомпонентних включно. Тому інформація про рівновагу в усіх підсистемах має бути використаною, а точніше включеною у всеохоплюючу модель рівноваги ВСС – в цьому і полягає зміст загального принципу трансляції.

Із рівняння (2) для  $n=1$  нескладно зробити висновок, що  $a_{mm}^m = 0$  (це коефіцієнт, співмножником якого є квадрат концентрації мінералоутворювального компонента), а  $a_{0m}^m = a_{m0}^m = -0.5$ , нарешті  $a_{00}^m$  – рівноважна концентрація  $m$ -ї солі у власному розчині. Включимо ці значення, згідно з принципом трансляції, у матрицю розчинності  $m$ -го мінералу у трикомпонентній системі. Отримаємо

$$A_2^m = \begin{vmatrix} a_{00}^m & -0.5 \\ -0.5 & 0 \end{vmatrix} \Rightarrow A_3^m = \begin{vmatrix} a_{00}^m & -0.5 & a_{02}^m \\ -0.5 & 0 & a_{12}^m \\ a_{20}^m & a_{21}^m & a_{22}^m \end{vmatrix} \quad (3)$$

У цій матриці з'являються три невідомі елементи:  $a_{20}^m = a_{02}^m$ ;  $a_{21}^m = a_{12}^m$  та  $a_{22}^m$ . Якщо відповідне рівняння поверхні рівноваги розв'язати відносно концентрації мінералоутворювального компонента, то будемо мати ( $m=1$ ):

$$x_m = \frac{a_{00}^m + 2a_{02}^m x_2 + a_{22}^m x_2^2}{1 - 2a_{12}^m x_2}. \quad (4)$$

У рівнянні (4) коефіцієнт регресії  $a_{12}$  характеризує вплив на розчинність  $m$ -го мінералу ефекту взаємодії мінералоутворювальної солі із стороннім соляним компонентом. Однак, якщо рівняння (1) адекватно описує рівновагу, то мало б бути  $a_{m2} = a_{2m} = 0$ . Оскільки обидва рівняння апроксимаційні (емпіричні), відбір кращого з них здійснюється за критерієм адекватності.

Для моделювання взята система  $\text{NaCl-KCl-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  ( $t=15^\circ\text{C}$ ). Коефіцієнти регресії обчислювались за допомогою персонального комп'ютера типу ІВМ на основі типового методу найменших квадратів (МНК), для чого рівняння регресії попередньо було лінеаризовано традиційним способом. У таблиці наведені відносні середньостатистичні похибки експериментального визначення концентрацій мінералоутворювальних солей у

двокомпонентних і трикомпонентних розчинах (відповідно  $\delta'_x$  та  $\delta''_x$ ), визначені за довідковими даними [2], а також середньоквадратичні відхилення експериментальних значень розчинності від апроксимованих за рівняннями регресії типу (1) –  $d'_x$  та (4) –  $d''_x$  (апроксимувались дані про рівновагу у трикомпонентних системах). З наведених у таблиці даних можна зробити висновок про практичну рівноцінність обох моделей. Разом з тим, треба зауважити, що у тому випадку, коли експериментальних даних мало, очевидну перевагу має модель типу (1), про що свідчить перший рядок таблиці.

### Порівняння точності експериментального і розрахункового визначення розчинності

Система	Тверда фаза	Відтворюваність		Модель (1)	Модель (4)
		$\delta'_x, \%$	$\delta''_x, \%$	$d'_x, \%$	$d''_x$
NaCl-	NaCl	1.378	3.712	0.000	30.44
KCl-H <sub>2</sub> O	KCl	1.094	3.308	1.728	1.066
NaCl-NH <sub>4</sub> Cl-	NaCl	2.332	4.829	0.493	1.865
H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cl	0.390	1.976	0.739	0.254
KCl-	KCl	1.274	3.570	3.437	0.449
NH <sub>4</sub> Cl-H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cl	8.436	9.185	0.444	0.013

ВСС ідентифікуються за назвами (формулами) сольових компонентів. Очевидно, що у різних підсистемах ВСС той самий компонент може мати (і часто має) різні індекси. Отже, процедура трансляції масивів даних (і значень концентрацій, і значень матриць стану) повинна супроводжуватись контролем індексів, і за необхідності, переіндексацією сольових компонентів згідно з розташуванням їхніх назв у надсистемі. Об'єднання і трансляція матриць стану трикомпонентних систем відбувається за схемою:

$$\begin{pmatrix} a'_{00} & a'_{01} & a'_{02} \\ a'_{10} & a'_{11} & a'_{12} \\ a'_{20} & a'_{21} & a'_{22} \end{pmatrix} \overset{trs}{\cup} \begin{pmatrix} a''_{00} & a''_{01} & a''_{02} \\ a''_{10} & a''_{11} & a''_{12} \\ a''_{20} & a''_{21} & a''_{22} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} & a_{03} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} & 0 \\ a_{30} & a_{31} & 0 & a_{33} \end{pmatrix} = \tilde{A}_4^m$$

$\overset{trs}{\cup}$  – знак трансляційного об'єднання.

Найпростіше процедуру об'єднання і трансляції здійснювати у такій послідовності:

1)  $a_{ij} = a'_{ij}$ ;  $i, j = \overline{0, n-1}$ ; це означає, що матриця стану першої підсистеми береться в ролі базового блоку надсистеми, а тому переноситься в нього без змін;

2)  $a_{in} = a''_{i, n-1}$ ;  $a_{ni} = a_{in}$ ;  $i, j = \overline{0, n-1}$ ;  $a_{nn} = a''_{n-1, n-1}$ ; базовий блок доповнюється з правої сторони і знизу відповідно останніми стовпчиком і рядком другої матриці стану так, що позиції елементів  $a_{n-1, n} = a_{n, n-1}$  залишаються невизначеними. На цьому етапі їм доцільно приписати нульові значення.

Описана процедура об'єднання і трансляції двох матриць стану ВСС справедлива для довільного  $n$ .

Елементи матриці стану  $a_{n-1, n} = a_{n, n-1}$  для чотирикомпонентної системи мають бути визначені за даними про рівновагу в істинно чотирикомпонентній системі, тобто у такій, усі сольові компоненти якої мають ненульову концентрацію.

Оскільки невідомий лише один коефіцієнт регресії, його найбільш вірогідне значення визначається як оцінка математичного сподівання (середньоарифметичне) з усіх  $q$  дослідів (рядків даних) чотирикомпонентної ВСС. Легко показати, що у цьому випадку  $a_{23}^m = a_{32}^m$  визначається за формулою:

$$a_{23}^m = \frac{1}{q} \sum_{r=1}^q \tilde{F}^m(\bar{x}_r) / (x_{2r} x_{3r}), \quad (5)$$

де  $x_{2r}, x_{3r}$  – значення концентрацій сольових компонентів у  $r$ -му досліді (рядку таблиці даних);  $\bar{x}_r$  – вектор усіх компонентів  $r$ -го рядка;  $\tilde{F}^m(\bar{x}_r)$  – значення функції стану, обчислене за матрицею  $\tilde{A}_4$ , тобто з початковим припущенням, що  $a_{23}^m = a_{32}^m = 0$ . Такий підхід виправданий тим, що процедура обчислення функції  $\tilde{F}^m$  стандартизована.

Обчислені за (5) значення  $a_{23}^m$  вводяться в матрицю  $\tilde{A}_4$ , після чого вона стає матрицею стану ВСС, щодо  $m$ -го мінералу –  $A_4^m$ .

Звернемо увагу, що матриця стану  $A_4^m$  стосується рівноваги одного –  $m$ -го мінералу, з чотирикомпонентним розчином. У простій ВСС можливе існування трьох твердих фаз (мінералів). Кожному з них властива своя матриця стану.

Основна задача моделювання ВСС полягає у створенні можливостей для розрахунку процесів міжфазних перетворень (випарювання, кристалізації і розчинення деяких чи усіх твердих фаз) у системі як цілості – з врахуванням одночасного протікання кількох процесів. У цьому випадку індексація сольових компонентів повинна відповідати раз вибраній послідовності компонентів в ідентифікаційному коді ВСС і залишатись незмінною.

Оскільки побудова функцій (матриць) стану кожного з мінералів відбувається окремо за єдиною процедурою, то це спричиняє необхідність трансформації матриць стану деяких мінералів, пов'язаної із зміною індексів сольових компонентів. Очевидно, що при цьому нульовий рядок і стовпчик, зв'язані з водою як компонентом системи, залишаються на своїх постійних місцях.

Наприклад, чотирикомпонентній ВСС присвоєно код “NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O”. В результаті трансляції і додаткових обчислень  $a_{23}$  отримана матриця стану мінералу NH<sub>4</sub>Cl, у такому вигляді (а):

$$A_4^m = \begin{vmatrix} 0.357 & -0.500 & -0.351 & -0.435 \\ -0.500 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ -0.351 & 0.000 & 0.384 & -0.774 \\ -0.435 & 0.000 & -0.744 & 1.036 \end{vmatrix} \rightarrow A_4^m = \begin{vmatrix} 0.357 & -0.435 & -0.351 & -0.500 \\ -0.435 & 1.036 & -0.774 & 0.000 \\ -0.351 & -0.774 & 0.384 & 0.000 \\ -0.500 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \end{vmatrix}$$

H<sub>2</sub>O   NH<sub>4</sub>Cl   KCl   NaCl                      H<sub>2</sub>O   NaCl   KCl   NH<sub>4</sub>Cl

Початковій формі  $A_4^m$  відповідає така послідовність компонентів NH<sub>4</sub>Cl(1)-KCl(2)-NaCl(3)-H<sub>2</sub>O. Отже, необхідно поміняти місцями компоненти NH<sub>4</sub>Cl та NaCl. Щоб числове значення функції стану, як його інваріанту, залишилось незмінним, у матриці стану необхідно поміняти місцями відповідні стовпчики і відповідні рядки. Послідовність цих елементарних перетворень матриці – не істотна.

Вище відзначено, що у матриці  $\tilde{A}_n^m$ , яка виводиться трансляцією з матриць двох підсистем  $(A_{n-1}^m)_1$  і  $(A_{n-1}^m)_2$  лише один елемент залишається невизначеним. Оскільки матриці стану даного (m-го) мінералу у кожній із (n-1)-компонентних підсистем повинні відрізнятися хоча б одним елементом, то можна зробити висновок, що модель множини розчинів n-компонентної ВСС (де  $n \geq 4$ ) однозначно виводиться трансляцією з трьох моделей рівноважних розчинів з цим самим мінералом будь-яких (n-1)-компонентних підсистем

$$A_n^m = (A_{n-1}^m)_1 \cup^{trs} (A_{n-1}^m)_2 \cup^{trs} (A_{n-1}^m)_3,$$

де індекси 1, 2, 3 відповідають будь-яким трьом (n-1)-компонентним підсистемам даної n-компонентної ВСС.

На закінчення відзначимо, що сукупність моделей рівноважних розчинів n-компонентної системи для усіх мінералів (твердих фаз) однозначно і повністю задають усі характерні об'єкти цієї системи. Система двох рівнянь задає множину розчинів, рівноважних одночасно з двома мінералами і т.д.

У табл. 2 подані результати поетапної трансляції моделей рівноваги мінералів KCl, NaCl і NH<sub>4</sub>Cl з розчинами у чотирикомпонентній ВСС "NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O"

Таблиця 2

NaCl-H <sub>2</sub> O	KCl-H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cl-H <sub>2</sub> O
0.359 -0.500 -0.500 0.000	0.329 -0.500 -0.500 0.000	0.357 -0.500 -0.500 0.000
NaCl-KCl-H <sub>2</sub> O	KCl-NH <sub>4</sub> Cl-H <sub>2</sub> O	NaCl-NH <sub>4</sub> Cl-H <sub>2</sub> O
Мінерал NaCl 0.358 -0.500 -0.199 -0.500 0.000 0.000 -0.199 0.000 0.117	Мінерал NH <sub>4</sub> Cl 0.352 -0.500 -0.235 -0.500 0.000 0.000 -0.235 0.000 0.534	Мінерал NaCl 0.359 -0.500 -0.297 -0.500 0.000 0.000 -0.297 0.000 0.678
Мінерал KCl 0.329 -0.500 -0.362 -0.500 0.000 0.000 -0.362 0.000 0.429	Мінерал KCl 0.329 -0.500 -0.435 -0.500 0.000 0.000 -0.435 0.000 1.036	Мінерал NH <sub>4</sub> Cl 0.357 -0.500 -0.351 -0.500 0.000 0.000 -0.351 0.000 0.384
NaCl-KCl-NH <sub>4</sub> Cl	KCl-NaCl-NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Cl-NaCl-KCl
Мінерал NaCl 0.358 -0.500 -0.199 -0.297 -0.500 0.000 0.000 0.000 -0.199 0.000 0.117 -0.732 -0.297 0.000 -0.732 0.678	Мінерал KCl 0.329 -0.500 -0.362 -0.235 -0.500 0.000 0.000 0.000 -0.362 0.000 0.429 -0.548 -0.235 0.000 -0.548 0.534	Мінерал NH <sub>4</sub> Cl 0.357 -0.500 -0.351 -0.435 -0.500 0.000 0.000 0.000 -0.351 0.000 0.384 -0.744 -0.435 0.000 -0.744 1.036

1. Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. – К.: Наукова думка, 1978. – 490 с. 2. Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э. Справочник экспериментальных данных по растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах. – Т.1. Трехкомпонентные системы. – Л., – М.: ГХИ, 1953. – 671 с.