ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 662–672

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.3

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА АРГОНА В ВОДЕ

© 2023 г. А. А. Новиков[a],*

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

**e-mail: novikov.chem@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.11.2022 г.
После доработки 19.11.2022 г.
Принята к публикации 25.11.2022 г.

Предложено новое уравнение состояния раствора газа при бесконечном разбавлении, основанное на рассмотрении взаимодействия газа с растворителем на микроскопическом уровне. С его помощью описаны свойства бесконечно разбавленного водного раствора аргона в широком диапазоне температур и давлений, включая сверхкритическую область воды. Показано, что полученное уравнение способно с высокой точностью предсказывать свойства водного раствора инертного газа на основе ограниченного набора данных при умеренных температурах.

Ключевые слова: уравнение состояния, термодинамическая модель, уровень отсчета, раствор при бесконечном разбавлении, аргон, вода

DOI: 10.31857/S0044453723050205, **EDN:** HLUKRS

Важная часть термодинамического моделирования – описание уровня отсчета. Термодинамические свойства растворов отсчитываются от свойств компонентов, которые находятся в выбранных референтных состояниях. В симметричной системе сравнения референтным состоянием компонентов служит состояние чистого вещества, а асимметричной – состояние чистого вещества для растворителя и гипотетическое состояние бесконечно разбавленного раствора для растворенных веществ. Такая нормировка удобна при рассмотрении ряда систем, в частности, малорастворимых соединений и газов, а также электролитов.

В согласии с устоявшейся терминологией, принятой в международных изданиях, состояния, соответствующие уровню отсчета, принято называть *стандартными*. Свойства же веществ, находящихся в стандартном состоянии, принято называть *свойствами стандартного состояния* или *стандартными свойствами*. Пример такого свойства – стандартный химический потенциал. Стандартными свойствами также могут быть любые термодинамические свойства вещества в референтном состоянии, включая энтальпию, энтропию, объем, теплоемкость и т.п.

В контексте теории растворов свойства вещества при бесконечном разбавлении часто называются стандартными. В связи с этим в настоящей работе для описания состояния вещества при бесконечном разбавлении и его соответствующих свойств мы будем использовать термины *стандартное состояние* и *стандартное свойство* и символ ∞, принятые в международных изданиях.

Стандартные свойства веществ используются при вычислении термодинамических свойств его растворов, например, теплоемкости (C_p) и объема (V). Для газов наиболее значимой величиной, связанной со стандартными, является константа Генри (k_H). Хотя термодинамический аппарат в данном случае может использоваться для любого растворителя, наибольший практический интерес представляют водные растворы. Большое внимание в последние годы уделяется описанию стандартных свойств в сверхкритической области температур и давлений [1–3].

Свойства как чистых веществ, так и компонентов при бесконечном разбавлении описываются при помощи уравнений состояния. В настоящий момент широкое распространение получили полуэмпирические уравнения состояния, которые позволяют эффективно интерполировать экспериментальные данные и в ряде случаев успешно предсказывать термодинамические свойства [4]. Они позволили совершить прорыв в моделировании стандартных свойств веществ в широких диапазонах температур и давлений, включая области, где вода находится в сверхкритическом состоянии. Наиболее удачны уравнения состояния SOCW [5], AD [6] и POCW [7–9]. Тем не менее, следует заметить, что большинство популярных уравнений построены на обобщении

ряда эмпирических уравнений и приближений, которые не всегда имеют строгое теоретическое обоснование. Хотя современные модели строятся с учетом предельных законов, их использование потенциально может привести к грубым ошибкам при интерполяции плохо согласующихся данных или при экстраполяции свойств.

Мы считаем, что более рационален подход, при котором уравнение состояния строится на основе уравнений, полученных теоретически. Примерами могут быть уравнения состояния семейства SAFT. Впрочем, они редко используются для описания стандартных свойств ввиду математической сложности процедуры перехода от уравнений SAFT к энергии компонента в бесконечно разбавленном растворе. В связи с этим для практических реализаций целесообразно искать более простые модели.

Построение модели стандартных свойств частиц в водных растворах напрямую связано с теорией жидкого состояния и является нетривиальной задачей. Даже упрощенное вычисление свойств реальных жидких растворов в настоящее время производится посредством молекулярной динамики или численного решения систем дифференциальных уравнений. Хотя данные методы позволяют получить ряд важных теоретических результатов, их сложность и потребность в большом объеме вычислений делает их непригодными для решения более практических задач (геохимических или промышленных).

В некоторых случаях молекулярная динамика позволяет заменить эксперимент и произвести оценку стандартных свойств в условиях, недоступных в эксперименте, однако сами по себе они не используются для термодинамического моделирования (например, [10]).

Для решения задач практического моделирования необходимы модельные аналитические уравнения состояния. При построении такой модели неизбежны теоретические упрощения, что обусловливает введение эффективных параметров, значение которых определяется эмпирически. Тем не менее, в основе таких моделей все равно лежат выражения, приближенные к физически обоснованным. На наш взгляд, ближе всего к решению задачи построения теоретического уравнения состояния подошли Hu et al. [11, 12]. Им удалось описать температурную зависимость константы Генри (k_H) ряда веществ в широком диапазоне температур и давлений. Однако их модель непригодна для предсказания свойств, более чувствительных к модели, таких как стандартный объем (V^∞) или стандартная теплоемкость (C_p^∞).

Таким образом, задача построения теоретически обоснованного, аналитического уравнения состояния, способного описать стандартные свойства различных веществ в широком диапазоне температур и давлений, остается актуальной. Решение такой задачи можно искать через последовательное рассмотрение разных систем, от простых к сложным. Простейшая модельная система для построения уравнения состояния – бесконечно разбавленный раствор инертного газа. Его атом слабо взаимодействует с водой и лишен внутренних степеней свободы (колебательных, вращательных), что позволяет исключить данные факторы из рассмотрения. В настоящей работе была выбрана система H_2O – Ar, как наиболее исследованная среди систем с инертными газами.

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА

Большинство моделей бесконечно разбавленного раствора основаны на рассмотрении процесса сольватации газа изучаемого вещества. За основу берется описание идеального газа вещества в стандартном состоянии, т.е. при давлении, равном $p^\circ = 0.1$ МПа. Затем рассматривается погружение частицы газа в бесконечный объем растворителя. В этом случае любое стандартное свойство (Z^∞) может быть представлено как сумма свойства идеального газа при $p = p^\circ$ (Z_{id}°) и изменения свойства в процессе сольватации (ΔZ_h):

$$Z^\infty = Z_{\text{id}}^\circ + \Delta Z_h.$$

Поскольку расчет свойств идеального газа – простая задача, модели различаются способом описания процесса сольватации. Некоторые уравнения состояния пренебрегают вкладом от идеального газа (Z_{id}°). Энергия Гиббса сольватации же состоит из двух вкладов [4]:

$$\Delta G_h = \Delta G_{\text{in}} + \Delta G_{ss}.$$

Первый вклад (ΔG_{in}) описывает собственно сольватацию и определяется взаимодействием растворенного вещества с растворителем. Второй вклад (ΔG_{ss}) связан со сменой уровня отсчета при переходе из состояния идеального газа в бесконечно разбавленный раствор. Он может быть строго выведен в рамках статистической термодинамики [13]:

$$\frac{\Delta G_{ss}}{RT} = \ln \frac{RT}{p^\circ V_1},$$

где V_1 – мольный объем растворителя.

Современные уравнения состояния, как правило, рассматривают энергетический вклад взаимодействий (ΔG_{in}) на макроскопическом уровне. Заслуживает внимание уравнение состояния POCW, так как оно содержит вклады, в той или иной степени дублируемые в других уравнениях (SOCW [5], AD [6]). В рамках POCW производится “сшивание” трех модельных подходов для опи-

сания стандартного объема (V^∞). Другие термодинамические функции сольватации (ΔZ_h) выводятся из V^∞ путем стандартных термодинамических преобразований. В связи с этим большинство из них оказывается определенными с точностью до константы. В оригинальной форме модель также была не способна адекватно описывать данные в докритической области, в связи с чем Plyasunov et al. ввели эмпирическое уравнение для $\Delta C_{p,h}$ [9] при $T < 658$ K.

Для описания стандартного объема (V^∞) при высоких плотностях ($\rho \to 1000$ кг/м^3) используется приближение о подобии прямых корреляционных функций растворитель–растворитель и растворитель–растворенное вещество [7] и эмпирическое уравнение Cooney–O'Connell [14, 15]. Хотя при выборе вида уравнения Cooney and O'Connell изначально ориентировались на выражения, получаемые в рамках теории флуктуации плотности [14], ни оно само, ни его последующие модификации не получили теоретического обоснования.

Вклад POCW низких плотностей ($\rho \to 0$ кг/м^3) выводится строго из рассмотрения вириального уравнения состояния газовой смеси изучаемых веществ. Как правило, рассматривается выражение до первого смешанного вириального коэффициента (B_{12}). С одной стороны, введение вклада с B_{12} в модель является ее достоинством, поскольку оно гарантирует правильное предельное поведение при $\rho \to 0$ кг/м^3. С другой стороы, оно предполагает знание температурной зависимости $B_{12}(T)$, независимо определяемой на основе литературных данных.

В рамках настоящей работы мы получили единое описание для любых плотностей в рамках статистической термодинамики, моделируя вклад ΔG_{in} на микроскопическом уровне.

Структура жидкости определяется, в первую очередь, силами отталкивания. Поэтому при моделировании сольватации, особенно сольвофобной, целесообразно основываться на описании сил отталкивания, а силы притяжения учитывать как поправку.

Энергия Гиббса кавитации

Наиболее простой модельный потенциал отталкивания – потенциал жестких сфер. Таким образом, базовой моделью сольватации может быть модель погружения жесткой сферы (диаметром σ_2) в жидкость жестких сфер (диаметром σ_1). Данная модель достаточно проста, чтобы на ее основе получить, по крайней мере, приближенные аналитические уравнения для энергии Гиббса. Хоть сколько-нибудь более сложные модельные структуры жидкости обычно требуют численных расчетов.

Модель сольватации жесткой сферы в растворителе описывает кавитацию, т.е. образование полости и реорганизацию структуры растворителя вокруг нее в результате действия сил отталкивания [16, 17]. В связи с этим изменение энергии Гиббса (ΔG_{cav}) в соответствующем процессе называют *энергией Гиббса кавитации* или даже *химическим потенциалом полости*. Мы будем придерживаться первого термина.

В рамках настоящей работы в качестве модели энергии Гиббса кавитации мы использовали уравнение, предложенное в [18] и описывающее сольватацию жесткой сферы диаметром σ_2 в бесконечном количестве жидкости жестких сфер диаметром σ_1. В отличие от других уравнений оно обладает правильным предельным поведением при росте размера полости, что позволяет применять его для частиц, много превосходящих молекулы воды по размеру:

$$\frac{\Delta G_{\text{cav}}}{RT} = \frac{3\eta d}{(1-\eta)} + \frac{3\eta(2-\eta)(1+\eta)d^2}{(1-\eta)^2} + \\ + \frac{\eta(1+\eta+\eta^2-\eta^3)d^3}{(1-\eta)^3} + \ln(1-\eta)\ ,$$

где $d = \sigma_2/\sigma_1$ – отношение эффективных диаметров частиц, $\eta = (\pi/6)\rho_1\sigma_1^3$ – плотность упаковки частиц растворителя, ρ_1 – концентрация частиц растворителя (м$^{-3}$).

Отдельный вопрос – выбор адекватных значений σ_i при построении модели. Ранее в литературе предлагалось множество оценок σ_i: поправленные кристаллические диаметры [12], экспериментальные эффективные диаметры жестких сфер [16], оценки на основе потенциала Леннарда-Джонса [19] и т.д. При этом особую сложность представляет оценка σ_1.

Вода – структурированная жидкость с выраженными ориентационными взаимодействиями и склонностью к ассоциации. В связи с этим модель жестких сфер плохо пригодна для ее описания. Молекулярно-динамические расчеты [20] показывают, что вне зависимости от выбранного значения σ_1, модель жестких сфер не способна количественно воспроизвести $\Delta G_{\text{cav}} = f(p, T, \sigma_2)$ (рис. 1). В лучшем случае она способна воспроизвести качественные закономерности.

Тем не менее, на наш взгляд, приемлемая точность описания ΔG_{cav} может быть достигнута путем подбора диаметра σ_1 под конкретный размер растворенной частицы. Таким образом, в рамках предложенного уравнения состояния величина σ_1 служит оптимизируемым параметром. Сопоставление модели жестких сфер с молекулярно-дина-

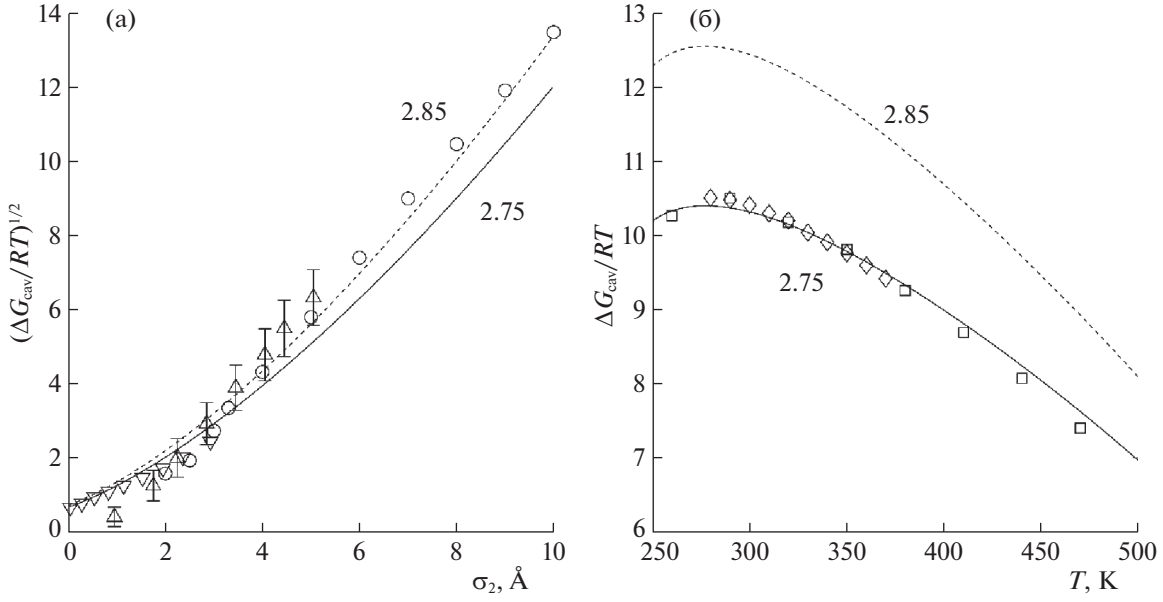

Рис. 1. Приведенная энергия Гиббса кавитации жесткой сферы в воде: а – при $T = 298.15$ K, б – для $\sigma_2 = 3.3$ Å. Символы – результаты молекулярно-динамических расчетов с потенциалом TIP4P (▽ – [21], △ – [22], ○ – [20]; ◇ – [23], □ – [20]), линии – расчеты по уравнению Matyushov и Ladanyi [18]: сплошная для $\sigma_1 = 2.75$ Å, пунктир для $\sigma_1 = 2.85$ Å.

мическими расчетами для воды показывает, что оптимальное значение диаметра σ_1 как правило составляет ~2.9–3 Å [16, 22]. С другой стороны, также нет однозначного метода для оценки диаметра растворенной частицы (σ_2). В связи с этим мы считаем, что величину σ_2 также рационально использовать как оптимизируемый параметр.

Энергия Гиббса притяжения

Энергия Гиббса притяжения (ΔG_{att}) в общем виде описывается интегралом следующего вида:

$$\Delta G_{att} = 4\pi\rho_1 \int_{\sigma_{12}}^{\infty} u_{12}(r) g_{12}(r, p, T) r^2 dr, \qquad (1)$$

где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, $u_{12}(r)$ и $g_{12}(r, p, T)$ – потенциал взаимодействия и парная радиальная функция распределения частиц растворенного вещества и растворителя, соответственно.

Поскольку расчет реального интеграла затруднителен, в литературе предлагаются различные модельные упрощения. В настоящей работе мы предлагаем рассмотреть уравнение (1) в рамках модели прямоугольной потенциальной ямы, задаваемой уравнением:

$$u_{12}(r) = \begin{cases} +\infty, & 0 \le r < \sigma_{12}, \\ -\varepsilon_{12}, & \sigma_{12} \le r < \lambda\sigma_{12}, \\ 0, & \lambda\sigma_{12} \le r < +\infty, \end{cases} \qquad (2)$$

где ε_{12} – глубина потенциальной ямы, λ – параметр ширины ямы.

При наличии только короткодействующих сил, модель прямоугольной потенциальной ямы способна удовлетворительно описать основные свойства раствора (рис. 2). Переход к модельному потенциалу упрощает уравнение для ΔG_{att}:

$$\Delta G_{att} = -\varepsilon_{12} N_c,$$
$$N_c = 4\pi\rho_1 \int_{\sigma_{12}}^{\lambda\sigma_{12}} g_{12}(r, p, T) r^2 dr. \qquad (3)$$

По смыслу, N_c – это среднее координационное число растворенной частицы. К сожалению, даже в рамках такой простой модели, для интеграла (3) невозможно получить строгого аналитического решения, однако в литературе было предложено много полуэмпирических аналитических уравнений [25], полученных на основе статистической теории жидкости и молекулярной динамики. При описании свойств сверхкритических флюидов в широком диапазоне температур и давлений, особенно полезны уравнения, показавшие свою пригодность как при низких, так и при высоких плотностях.

Поскольку стандартные свойства определяются первыми и вторыми производными энергии Гиббса (ΔG_{att}) по температуре и давлению, необходимо, чтобы выражение для N_c с высокой точностью описывало не только само координационное число при бесконечном разбавлении, но и

его первые и вторые производные. Мы опробовали несколько аналитических уравнений и заключили, что наилучший результат продемонстрировало уравнение, полученное на основе подхода Lee and Chao [26]:

$$N_c = \frac{4\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\rho_1\sigma_{12}^3 \frac{(1 + 0.57\rho_1\sigma_1^3)\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{12}}{RT}\right)}{1 + \rho_1\sigma_{12}^3\left[\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{11}}{RT}\right) - 1\right]}, \quad (4)$$

$$\alpha = 1 + 0.1044\eta - 2.8469\eta^2 + 2.3785\eta^3,$$

где ε_{11} – энергия взаимодействия частиц растворителя в приближении потенциала прямоугольной ямы. В рамках настоящей работы мы приняли $\varepsilon_{11} = 250R$ [27].

Поправка в энергию Гиббса

В рамках теории возмущения Neff and McQuarrie показали [28], что при введении сил притяжения между частицами как поправки к модели жестких сфер, помимо ΔG_{att} возникает поправочный вклад ΔG_{corr}. В приближении аддитивности размеров частиц, поправочный вклад сводится к уравнению:

$$\Delta G_{\text{in}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{att}} + \Delta G_{\text{corr}},$$

$$\Delta G_{\text{corr}} = \rho_1 N_1 \int_{\sigma_{11}}^{\infty} u_{11}(\vec{r})\left[\frac{\partial g_{11}(\vec{r}, p, T)}{\partial N_2}\right]_{V,T,N_1} dV, \quad (5)$$

где N_i – числа атомов растворителя и растворенного вещества, $u_{12}(\vec{r})$ и $g_{12}(\vec{r}, p, T)$ – потенциал взаимодействия и парная радиальная функция распределения между частицами растворителя, соответственно.

Как видно из уравнения (5), поправочный вклад учитывает изменение энергии взаимодействия между частицами растворителя вследствие изменения структуры вокруг растворенной частицы. При сольвофобной гидратации небольших частиц можно считать, что структура растворителя претерпевает незначительные возмущения, в связи с чем поправкой ΔG_{corr} можно пренебречь. Поэтому в настоящей работе данный вклад не учитывался.

Методика расчетов

Параметры гидратации (ΔZ_h) вычислялись путем стандартных термодинамических преобразований энергии Гиббса гидратации (ΔG_h). Константа Генри (k_{H}) пересчитывалась в энергию Гиббса при помощи следующего соотношения:

$$\Delta G_h = RT\ln(k_{\text{H}}/p^\circ),$$

$$k_{\text{H}} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{p_2}{x_2}.$$

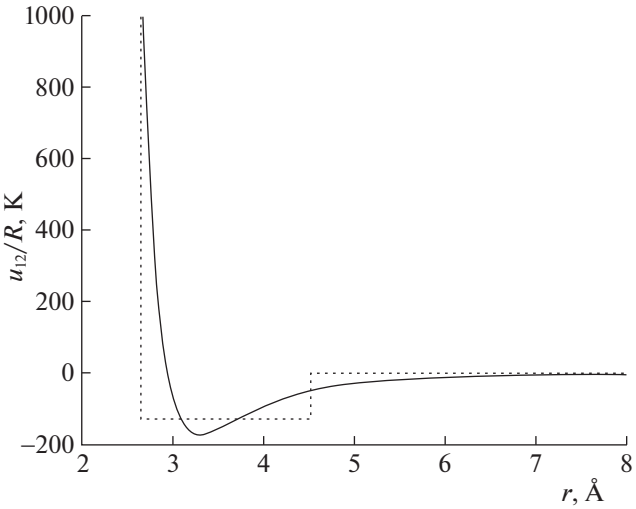

Рис. 2. Модельный потенциал взаимодействия H_2O – Ar. Сплошная линия – потенциал Леннарда-Джонса (параметры из [24]), пунктир – потенциал прямоугольной ямы (параметры получены в настоящей работе, табл. 1).

Стандартные свойства аргона рассчитывались путем суммирования соответствующих стандартных свойств идеального газа и параметров гидратации. Отдельно обратим внимание на расчет стандартного объема. Вклад V_{id}° рассчитывается как производная по давлению от энергии Гиббса идеального газа в стандартном состоянии (G_{id}°). Поскольку G_{id}° зафиксирована при 1 бар, производная равна нулю [4]. Таким образом, стандартный объем при бесконечном разбавлении строго равен объему гидратации:

$$V_{\text{id}}^\circ = \frac{\partial}{\partial p}\left[G_{\text{id}}\big|_{p=p^\circ}\right]_T = 0,$$

$$V^\infty = \Delta V_h.$$

Вычисления производились в программной среде MATLAB® R2021b. Оптимизация параметров модели осуществлялась минимизацией целевой функции (τ) методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [29]:

$$\tau = \sum_Z w_Z \sum_{i=1}^{N_Z}\left(\frac{Z_i^{\text{exp}} - Z_i^{\text{calc}}}{Z_i^{\text{exp}}}\right)^2,$$

где Z_i – значения свойства Z (= V^∞, C_p^∞, ΔG_h, ΔH_h, N_c), N_Z – число значений, w_Z – статистический вес данных по свойству Z, верхние индексы *calc* и *exp* соответствуют расчетным и экспериментальным значениям свойства Z.

При оптимизации модели на всем наборе данных, данным по параметрам гидратации (ΔG_h,

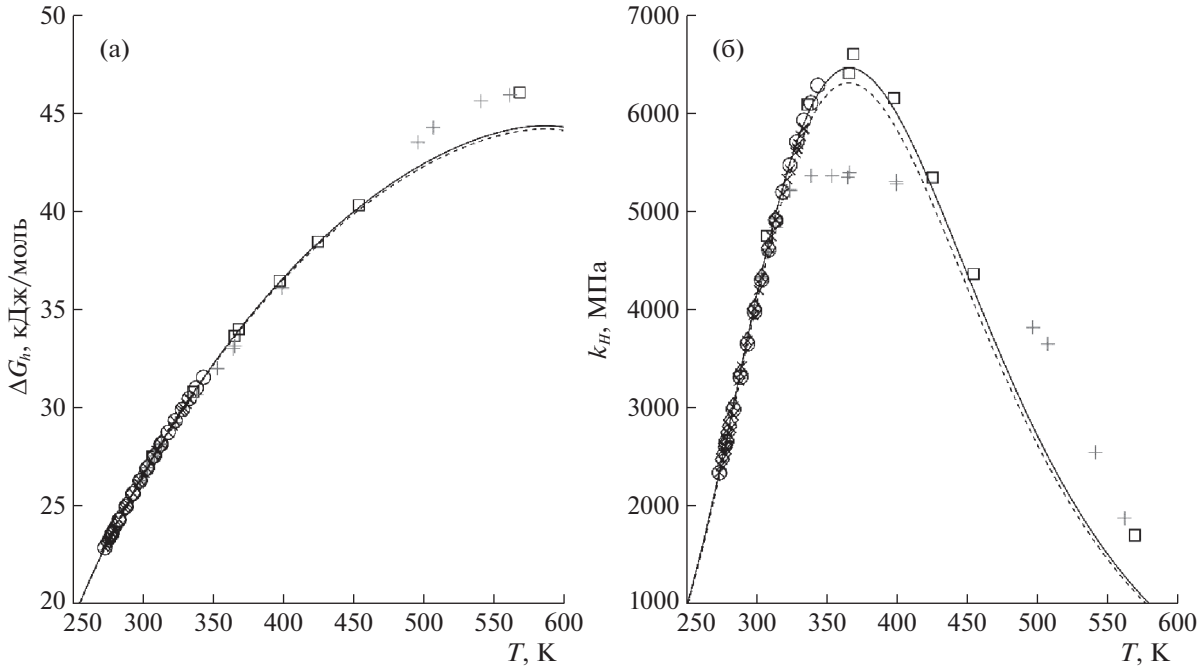

Рис. 3. а – Энергия Гиббса гидратации, б – константа Генри Ar в H_2O при p = 0.1 МПа (T < 373.15 K) и при $p = p_{sat}$ (T > 373.15 K). Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктирная линия – предсказание модели на основе данных при 298.15 K, символы – экспериментальные данные (□ – [34], ○ – [15], ◇ – [36], × – [37], + – [33]).

ΔH_h) был дан статистический вес, равный $w_Z = 3$, в то время как данным по стандартным свойствам (V^∞, C_p^∞) приписывался вес, равный $w_Z = 1$. Значимость первых данных было решено повысить, так как они собраны из различных источников, в то время как данные по V^∞ и C_p^∞ приводятся в одной и двух статьях коллектива Biggerstaff et al., соответственно. В литературе также высказывалось мнение [8], что высокотемпературные данные Biggerstaff et al. могут быть неточны, в связи с чем данные при T > 650 K не учитывались при оптимизации. Также не учитывались сведения о координационных числах.

При определении значений параметров экстраполяционной модели по данным о ΔG_h, ΔH_h, V^∞ и N_c все статистические веса были приняты равными.

В качестве начального приближения для параметров модели жестких сфер использовались литературные данные: $\sigma_1 = 3.0$ [22, 27], $\sigma_2 = 3.2$ [16], а для энергетических параметров: $\lambda = 1.5$, $\varepsilon_{12} = 1000$ Дж/моль.

Вычисление свойств воды производилось на основе уравнения состояния IAPWS [30, 31], реализованного А.Л. Восковым для среды MATLAB в работе [32].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость Ar

Предложенное уравнение состояния находится в прекрасном согласии с литературными данными о константах Генри (k_H) при умеренных температурах. Существенные отклонения наблюдаются только в области высоких температур (T > > 450 K), для которых приведены сведения всего в двух работах. При этом только одна из этих работ может рассматриваться как достоверная, так как данные авторов [33] не согласуются с другими работами. Некоторые причины их ошибочных результатов приведены в [34].

Отклонения расчета от эксперимента при высоких температурах могут быть объяснены низкой точностью определения k_H. В пользу правильности модели также свидетельствует то, что она демонстрирует превосходное согласие с данными о C_p^∞ в этой области температур. Косвенно это подтверждается тем, что другие уравнения состояния (AD [6], POCW [8]) демонстрируют аналогичное поведение k_H для тех же данных (рис. 3).

Модель также адекватно описывает данные по энтальпии гидратации (ΔH_h) в пределах экспериментальной погрешности (рис. 4). Впрочем, данные о ΔH_h при различных температурах немногочисленны.

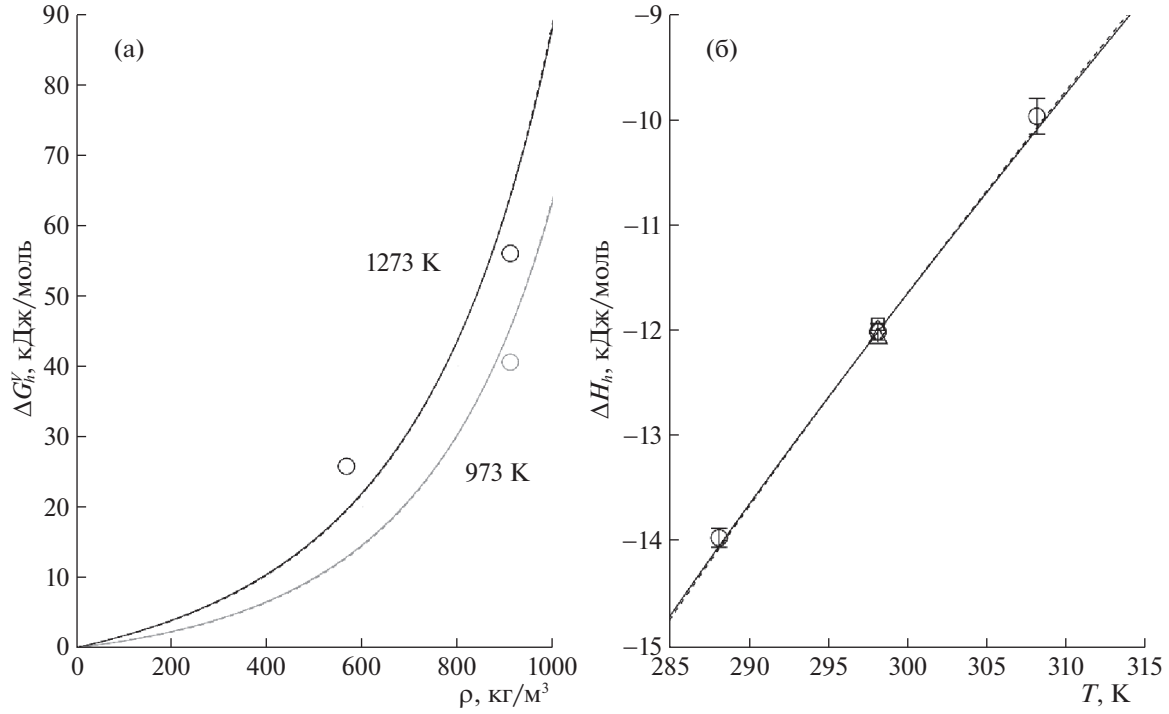

Рис. 4. а – Энергия Гиббса переноса Ar из газовой фазы в равный объем H_2O при $T = 973$ и 1273 K; б – энтальпия гидратации при $p = 0.1$ МПа. Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктир – предсказание модели на основе данных при 298.15 K, символы: а – результаты расчета (○ – [8, 38, 39]), б – экспериментальные данные (○ – [40], □ – [41], △ – [42], ◇ – [43]).

Как и авторы [8], мы проверили способность модели к предсказанию энергетических свойств системы в сверхкритической области ($T > T_c$). Для этого мы сопоставили предсказанную энергию Гиббса переноса Ar из газовой фазы в равный объем воды (ΔG_h^V) с расчетами по уравнению состояния "SUPERFLUID" [38, 39]:

$$\Delta G_h^V = \Delta G_h - \Delta G_{ss}.$$

Уравнение состояния "SUPERFLUID" было построено на основе результатов описания смесей сверхкритических флюидов, полученных методом молекулярной динамики, а потому может использоваться для независимой проверки модели. С учетом погрешности молекулярно-динамических расчетов предложенное нами уравнение состояния удовлетворительно предсказывает ΔG_h^V вплоть до 1273 K.

Стандартные свойства Ar

Помимо ограниченных измерений при 0.1 МПа [44, 45], стандартные свойства Ar (V^∞, C_p^∞) были подробно исследованы только коллективом авторов [46–48] в широком диапазоне температур и давлений. К сожалению, независимые проверки их результатов отсутствуют. При этом в [8] отмечалось, что реальная погрешность измерений в [46–48] в сверхкритической области, вероятно, существенно выше заявленной.

Предложенная нами модель с высокой точностью описывает данные [46–48], вплоть до температур около ~660 K, как по V^∞, так и по C_p^∞ (рис. 5, 6). Она также в целом правильно воспроизводит ход кривых при более высоких температурах. Наблюдаемые отклонения расчета от эксперимента по знаку такие же, как и для уравнений состояния AD [6] и POCW [8]. Учитывая высокую погрешность экспериментов в [46–48] при $T > T_c$, можно заключить, что модель удовлетворительно описывает имеющиеся данные.

Параметры уравнения состояния

Оптимизированные значения параметров модели приведены в табл. 1. Эффективный диаметр молекулы H_2O как жесткой сферы хорошо согласуется с другими оценками из литературы, в то время как эффективный диаметр атома Ar оказался заниженным на 30–40%. Вероятно, это обусловлено тем, что оценки производились по свойствам чистого Ar. Эффективный размер атома в растворителе может отличаться от него.

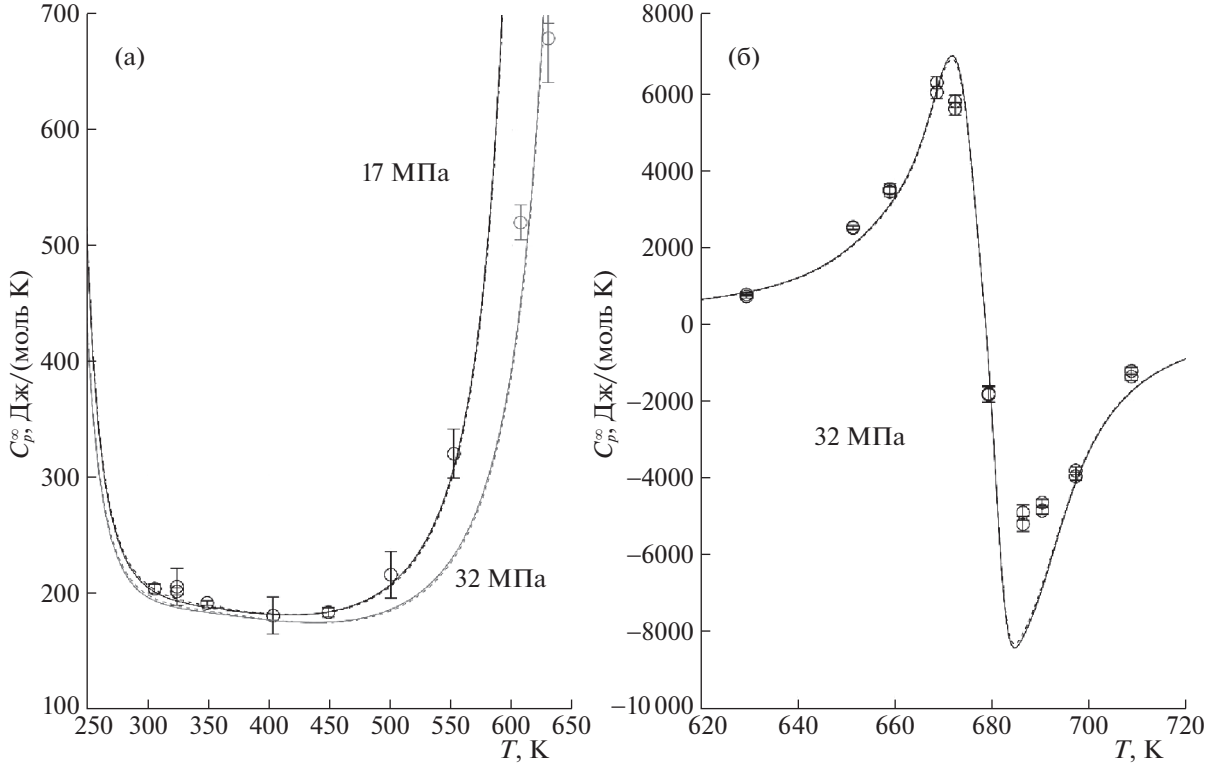

Рис. 5. Стандартная теплоемкость Ar в H_2O при p = 17 и 32 МПа. Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктир – предсказание модели на основе данных при 298.15 K, символы – экспериментальные данные (○ – [46, 47]).

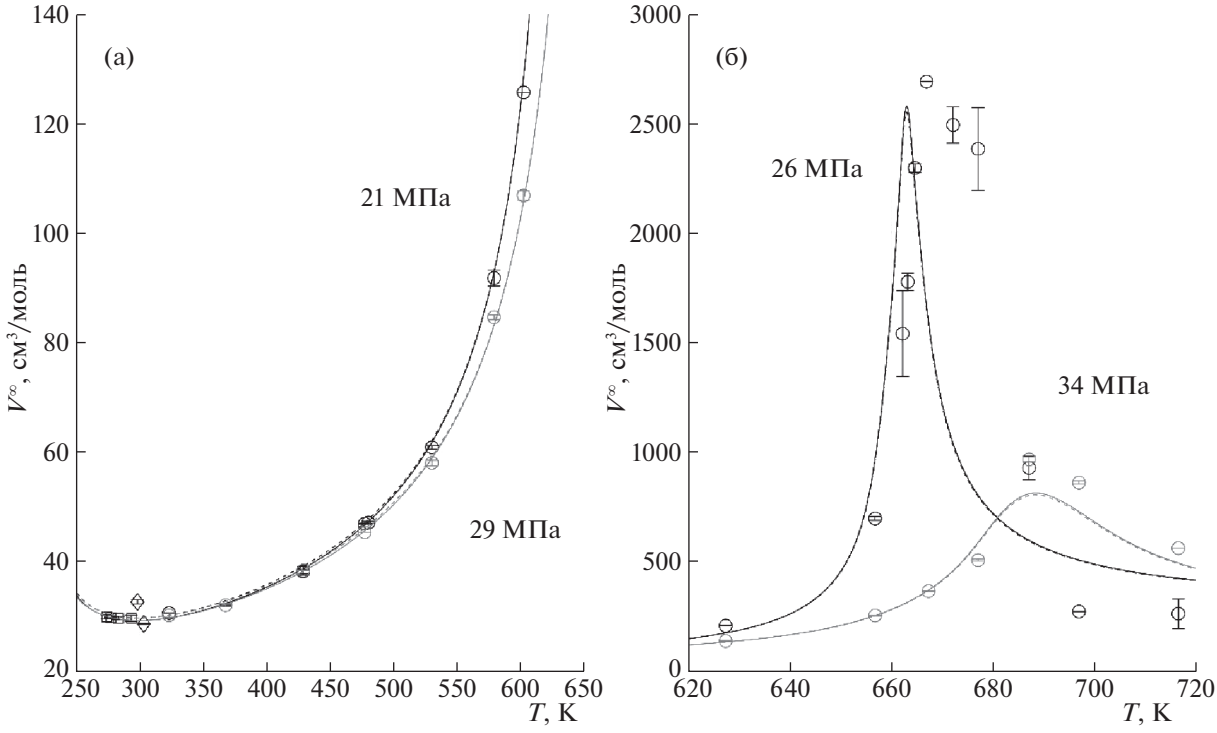

Рис. 6. Стандартный объем Ar в H_2O при p = 21 и 29 (а), 26 и 32 МПа (б). Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктир – предсказание модели на основе данных при 298.15 K, символы – экспериментальные данные (□ – [44], ◇ – [45], ○ – [48]).

Косвенным подтверждением высокой точности модели и, в частности, параметров притяжения (λ, ε_{12}) служит прекрасное соответствие между расчетными и экспериментальными значениями вириального коэффициента B_{12} газовой смеси H_2O – Ar. Модель прямоугольной потенциальной ямы позволяет получить для него выражение в явном виде:

$$B_{12} = \frac{2\pi}{3} N_A \sigma_{12}^3 \left[1 - \left(\lambda^3 - 1\right)\left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{12}}{RT}\right) - 1\right)\right],$$

где N_A – число Авогадро.

Как видно из рис. 7, с учетом высоких погрешностей измерения, модель также удовлетворительно предсказывает значения координационного числа N_c.

Напомним, что сведения о коэффициенте B_{12} и координационном числе N_c не использовались при оптимизации модели, однако полученное описание хорошо согласуется с экспериментальными данными и квантово-химическим расчетом. Способность модели предсказывать B_{12} можно рассматривать как еще одно подтверждение корректности и прогнозирующей способности предложенной модели.

Таблица 1. Параметры уравнения состояния бесконечно разбавленного раствора Ar в H_2O (I и II – оптимизация по всему набору и по ограниченному набору данных, III – рекомендованные значения из литературы)

Параметр	I	II	III
σ_1, Å	3.119	3.126	2.922 [16]
			2.90–3.00 [22]
			3.03 [27]
σ_2, Å	2.181	2.173	3.400 [12]
			3.241 [16]
			3.47 [49]
λ	1.710	1.744	
ε_{12}, Дж/моль	1078	1028	1106 [12]

Экстраполирующая способность модели

Данные о стандартных свойствах и параметрах гидратации различных веществ порой весьма ограниченны. В связи с этим важным показателем качества уравнения состояния бесконечно разбавленного раствора является его способность к предсказанию свойств на основе небольшого набора данных.

Для проверки модели мы оптимизировали ее параметры на ограниченном наборе данных по ΔG_h, ΔH_h, V^∞ и N_c при низких температурах (табл. 2).

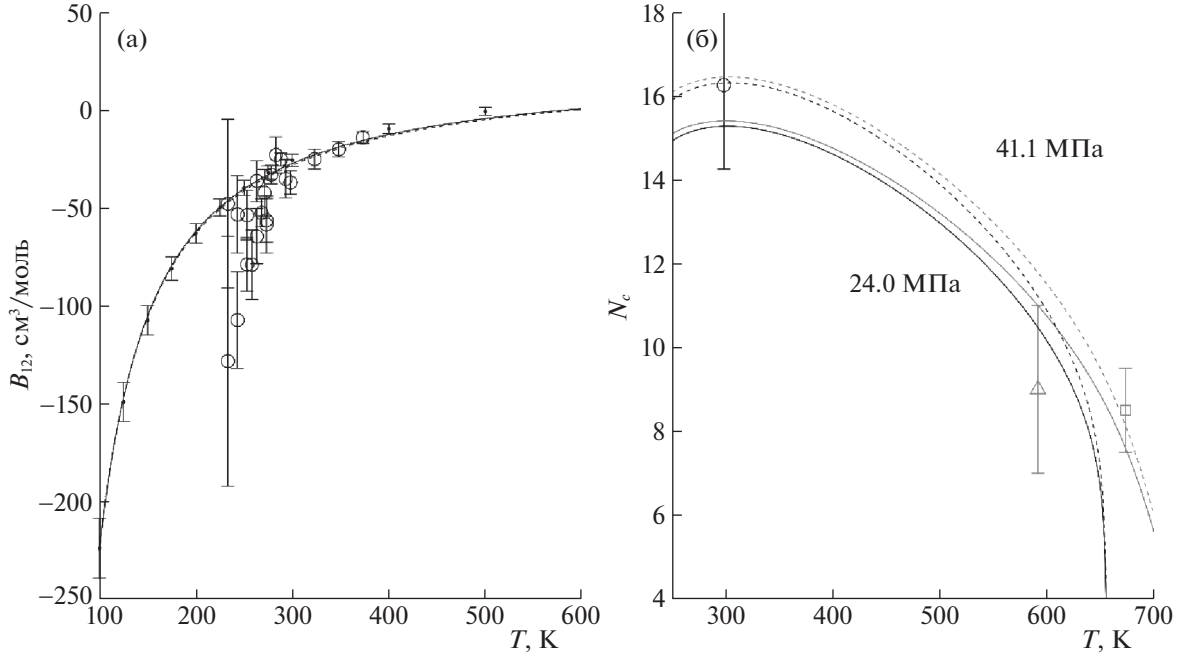

Рис. 7. а – Вириальный коэффициент B_{12} газовой смеси H_2O – Ar; б – среднее координационное число Ar в H_2O. Сплошная линия – расчет по параметрам, полученным оптимизацией по всем данным, пунктирная линия – предсказание модели на основе данных при 298.15 K, символы – экспериментальные данные ((а) ○ – обзор [50]; (б) ○ – [51], △ – [52], □ – [53]) и квантово-химический расчет ((а) ● – [50]).

Таблица 2. Набор данных, использованных для проверки предсказательной способности модели

Свойство		Условия, источник
ΔG_h, кДж/моль	26.25	298.15 K, 0.1 МПа [35]
ΔH_h, кДж/моль	12.01	298.15 K, 0.1 МПа [40]
V^∞, см^3/моль	29.69	293.15 K, 0.1 МПа [44]
N_c	16.3	298.15 K, 24 МПа [51]

Полученные значения параметров приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 3–7, модель, параметризованная при помощи сокращенного набора данных, практически не отличается от основной модели. Относительное расхождение между свойствами, предсказанными двумя моделями, не превышает 1.5% в исследованной области температур и давлений. Из этого можно сделать вывод, что предложенное уравнение состояния обладает высокой экстраполирующей способностью и может корректно предсказывать поведение системы в широком диапазоне температур и давлений, включая сверхкритическую область воды с использованием только данных при 298.15 K и 0.1 МПа.

Таким образом, несмотря на теоретическую простоту модели и малое количество параметров, предложенное уравнение состояния бесконечно разбавленного раствора способно удовлетворительно описать параметры растворения (гидратации) и стандартные свойства инертного газа в воде. Оно пригодно для описания стандартных свойств в сверхкритической области как при низких, так и высоких плотностях флюида. Предложенное уравнение состояния также может использоваться для предсказания стандартных свойств в широком диапазоне температур и давлений на основе ограниченного набора данных.

Для доказательства универсальности предложенного подхода планируется рассмотреть в будущем возможные улучшения модели на примере более сложных систем.

Приложение А

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ИНЕРТНОГО ГАЗА

Свойства компонента при бесконечном разбавлении обозначаются символом ∞ (Z^∞).

$$G^\infty = G^\circ_{\mathrm{id}} + \Delta G_h,$$

$$G^\circ_{\mathrm{id}} = G_{\mathrm{id}}\big|_{p=p^\circ},$$

$$\frac{\Delta G_h}{RT} = \frac{\Delta G_{ss}}{RT} + \frac{\Delta G_{\mathrm{cav}}}{RT} + \frac{\Delta G_{\mathrm{att}}}{RT},$$

$$\frac{\Delta G_{ss}}{RT} = \ln\frac{RT}{p^\circ V_1},$$

$$\frac{\Delta G_{\mathrm{cav}}}{RT} = \frac{3\eta d}{(1-\eta)} + \frac{3\eta(2-\eta)(1+\eta)d^2}{(1-\eta)^2} + \frac{\eta(1+\eta+\eta^2-\eta^3)d^3}{(1-\eta)^3} + \ln(1-\eta),$$

$$\frac{\Delta G_{\mathrm{att}}}{RT} = -\frac{\varepsilon_{12}N_c}{RT},$$

$$N_c = \frac{4\pi}{3}(\lambda^3-1)\rho_1\sigma_{12}^3\frac{(1+0.57\rho_1\sigma_1^3)\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{12}}{RT}\right)}{1+\rho_1\sigma_{12}^3\left[\exp\left(\frac{\alpha\varepsilon_{11}}{RT}\right)-1\right]},$$

$$\alpha = 1 + 0.1044\eta - 2.8469\eta^2 + 2.3785\eta^3,$$

где $d = \sigma_2/\sigma_1$, $\eta = (\pi/6)\rho_1\sigma_1^3$; σ_1, σ_2, ε_{12}, λ – варьируемые параметры модели;

$$\varepsilon_{11} = 250R.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plyasunov A.V., Korzhinskaya V.S., O'Connell J.P.* // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 498. P. 9.
2. *Plyasunov A.V., Korzhinskaya V.S.* // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 521. P. 112690.
3. *Plyasunov A.V., Korzhinskaya V.S.* // Fluid Phase Equilib. 2021. V. 529. P. 112872.
4. *Majer V., Sedlbauer J., Wood R.H.* // Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures / Ed. by *D.A. Palmer*. N.Y.: Elsevier Ltd., 2004. P. 99.
5. *Sedlbauer J., O'Connell J.P., Wood R.H.* // Chem. Geol. 2000. V. 163. № 1–4. P. 43.
6. *Akinfiev N.N., Diamond L.W.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 4. P. 613.
7. *Plyasunov A.V., O'Connell J.P., Wood R.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64, № 3. P. 495.
8. *Plyasunov A.V., O'Connell J.P., Wood R.H. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 16. P. 2779.
9. *Plyasunov A.V., O'Connell J.P., Wood R.H. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2001. V. 183–184. P. 133.
10. *Mei Y., Liu W., Brugger J. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 226. P. 84.
11. *Hu Y., Lüdecke D., Prausnitz J.* // Fluid Phase Equilib. 1984. V. 17. № 2. P. 217.
12. *Hu Y., Xu Y.-N., Prausnitz J.* // Fluid Phase Equilib. 1985. V. 23. № 1. P. 15.
13. *Ben-Naim A., Marcus Y.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 4. P. 2016.
14. *Cooney W.R., Connell J.P.* // Chem. Eng. Commun. 1987. V. 56. № 1–6. P. 341.
15. *O'Connell J.P., Sharygin A.V., Wood R.H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 8. P. 2808.

16. *de Souza L.E.S., Ben-Amotz D.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 11. P. 9858.
17. *Ben-Amotz D., Omelyan I.P.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 20. P. 9401.
18. *Matyushov D.V., Ladanyi B.M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 15. P. 5815.
19. *Pierotti R.A.* // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
20. *Ben-Amotz D.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 18. P. 184504.
21. *Pohorille A., Pratt L.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 13. P. 5066.
22. *Floris F.M., Selmi M., Tani A. et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 16. P. 6353.
23. *Ashbaugh H.S., Pratt L.R.* // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. № 1. P. 159.
24. *Bickes R.W., Duquette G., van den Meijdenberg C.J.N. et al.* // J. Phys. B At. Mol. Phys. 1975. V. 8. № 18. P. 3034.
25. *Cao D., Wang W.* // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. № 11. P. 2099.
26. *Lee R.J., Chao K.C.* // Mol. Phys. 1987. V. 61. № 6. P. 1431.
27. *Trejos V.M., Pizio O., Sokolowski S.* // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 473. P. 145.
28. *Neff R.O., McQuarrie D.A.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 3. P. 413.
29. *Moré J.J.* // Numerical analysis. 1978. P. 105.
30. *Wagner W., Pruß A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 2. P. 387.
31. *Fernández D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 4. P. 1125.
32. *Voskov A.L., Kovalenko N.A.* // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 507. P. 112419.
33. *Potter R.W., Clynne M.A.* // J. Solution Chem. 1978. V. 7. № 11. P. 837.
34. *Crovetto R., Fernández-Prini R., Japas M.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 2. P. 1077.
35. *Solubility Data Series*. Volume 4. Argon / Ed. by *H.L. Clever*. N.Y.: Pergamon Press, 1980. 331 p.
36. *Rettich T.R., Battino R., Wilhelm E.* // J. Solution Chem. 1992. V. 21. № 9. P. 987.
37. *Krause D., Benson B.B.* // J. Solution Chem. 1989. V. 18. № 9. P. 823.
38. *Belonoshko A., Saxena S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. № 10. P. 3611.
39. *Belonoshko A.B., Shi P., Saxena S.K.* // Comput. Geosci. 1992. V. 18. № 9. P. 1267.
40. *Olofsson G., Oshodj A.A., Qvarnström E. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. № 11. P. 1041.
41. *Dec S.F., Gill S.J.* // J. Solution Chem. 1985. V. 14. № 6. P. 417.
42. *Крестов Г.А., Пророков В.Н., Долотов В.В.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 238.
43. *Alexander D.M.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 6. P. 994.
44. *Watanabe H., Iizuka K.* // Metrologia. 1985. V. 21. № 1. P. 19.
45. *Zhou T., Battino R.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 2. P. 331.
46. *Biggerstaff D.R., White D.E., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 4378.
47. *Biggerstaff D.R., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 7. P. 1994.
48. *Biggerstaff D.R., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 7. P. 1988.
49. *Nezbeda I., Aim K.* // Fluid Phase Equilib. 1984. V. 17. № 1. P. 1.
50. *Hodges M.P., Wheatley R.J., Harvey A.H.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 15. P. 7169.
51. *Broadbent R.D., Neilson G.W.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100, № 10. P. 7543.
52. *Sullivan D.M., Neilson G.W., Fischer H.E.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 339.
53. *Botti A., Bruni F., Isopo A. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 1. P. 235.