

УДК 544.344.2+536.71

РАЗВИТИЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА PhDi ДЛЯ РАСЧЕТА ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РАСТВОРОВ

В.А. Простакова, М.О. Ломако, А.Л. Восков, Г.В. Белов, И.А. Успенская,
И.Б. Куценко

(кафедра физической химии, e-mail: ibk@td.chem.msu.ru)

Модернизирован разработанный ранее программный комплекс PhDi для расчетов фазовых равновесий методом выпуклых оболочек за счет введения в него дополнительных модулей «Уравнения состояния» и «Модели локального состава». Показана возможность применения метода выпуклых оболочек для построения фазовых диаграмм бинарных систем с использованием уравнений состояния кубического типа. Программный комплекс дополнен новой базой данных, содержащей параметры соответствующих термодинамических моделей. Продемонстрирована эффективность работы комплекса при решении задачи выбора уравнений состояния для прогноза условий фазовых равновесий в двухкомпонентных системах.

Ключевые слова: расчет фазовых диаграмм, уравнения состояния, равновесия жидкость-пар, термодинамические модели растворов, термодинамические базы данных.

Информационно-вычислительный комплекс PhDi, созданный в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ, предназначен для построения фазовых диаграмм однокомпонентных, бинарных, квазиоднокомпонентных и квазибинарных систем [1, 2] и может быть использован как при решении прикладных задач, так и в образовательном процессе (в курсах физической и неорганической химии, а также химической технологии). В состав комплекса входят модуль расчета фазовых диаграмм и база данных по термодинамическим свойствам бинарных систем. Его принципиальным отличием от аналогичных программных продуктов является применение метода выпуклых оболочек для решения прямой задачи расчета фазовых равновесий, что позволяет отказаться от условной минимизации термодинамических потенциалов или решения системы нелинейных уравнений [3]. Первоначально база данных PhDi включала информацию о фазовых диаграммах около двухсот металлических систем, в которых избыточные энергии Гиббса фаз аппроксимировали полиномиальными функциями [2]. При этом можно было либо использовать функциональные зависимости энергий Гиббса (Гельмгольца) фаз от естественных переменных, хранящиеся в базе данных, либо вводить их самостоятельно. Использование полиномиальных моделей – не единственный способ описания термодинамических свойств реальных растворов. Цель настоя-

щей работы состояла в расширении возможностей расчетного комплекса за счет включения в него уравнений состояния для расчета равновесий жидкость-пар и широко распространенных моделей «локального состава» для расчета парожидкостных и жидкофазных равновесий. Чтобы исключить обращение пользователя к довольно громоздким аналитическим выражениям, описывающим характеристические функции фаз системы, в новой версии программного комплекса была предусмотрена возможность выбора вида уравнения состояния или модели раствора и введения только их параметров. Численные значения параметров термодинамических моделей для многих систем приведены в литературе, они также могут быть предварительно рассчитаны по экспериментальным данным.

В работе представлены результаты модернизации программного комплекса PhDi и на конкретных примерах рассмотрены особенности расчета с его помощью диаграмм состояний бинарных систем различного типа.

Использование уравнений состояния кубического типа для расчета равновесий жидкость-пар и построения фазовых диаграмм

Термические уравнения состояния представляют собой алгебраические соотношения между температурой, давлением и молярным объемом индивидуального вещества. Практическая ценность таких уравнений существенно возрастает, если использовать их

для описания смесей, параметры которых выражаются через характеристики чистых компонентов [4, 5]. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что наилучшие результаты при оценке термодинамических свойств растворов и фазовых равновесий с помощью кубических уравнений состояния удается получить для смесей неполярных и слабополярных веществ [5]. Поэтому в данной работе мы ограничились именно такими системами, а для расчета зависимостей характеристических функций фаз использовали наиболее известные уравнения состояния кубического типа (уравнения Ван-дер-Ваальса, Редлиха–Квонга и Пенга–Робинсона и Соава), приведенные табл. 1. Параметры a и b рассчитывали по значениям критических температуры, давления и объема компонентов системы [5].

В общем случае выражения для энергии Гельмгольца ($A(T,V)$) и энергии Гиббса ($G(T,p)$) раствора имеют следующий вид:

$$A(T,V) = \int_V \left(p - \frac{RTn}{V} \right) dV - \sum_i RT \cdot n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (U_i^0 - TS_i^0), \quad (1)$$

$$G(T,p) = \int_V \left(p - \frac{RTn}{V} \right) dV - \sum_i RT \cdot n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i (U_i^0 - TS_i^0) + pV, \quad (2)$$

где T – температура, V – объем, p – давление, R – универсальная газовая постоянная, n – число молей, n_i – мольная доля i -го компонента, U – внутренняя энергия, S – энтропия. Конкретные выражения для энергии Гельмгольца и энергии Гиббса применительно к каждому из использованных нами уравнений состояния приведены в табл. 1. Для нахождения численных значений термодинамических потенциалов при фиксированной температуре необходимо знать объемы жидкой и газовой фаз. Эти величины определяются в результате решения соответствующего кубического уравнения при заданных температуре и давлении насыщенного пара, при этом наибольшее значение объема соответствует паровой фазе, а наименьшее – жидкой. Рассчитанные таким образом значения энергии Гиббса (или энергии Гельмгольца) использовались непосредственно для построения фазовой диаграммы методом выпуклых оболочек в комплексе PhDi. Так как с помощью уравнения состояния свойства и жидкой, и газовой фазы описываются единым набором парамет-

ров, число их оказывается меньше, чем при отдельном описании фаз, что является несомненным достоинством такого способа построения термодинамической модели системы в целом.

Для расчета параметров уравнений состояния бинарных смесей использовали следующие правила смешения:

$$a = a_1 x^2 + 2x(1-x)\sqrt{a_1 a_2} + a_2 (1-x)^2, \quad (3)$$

$$b = b_1 x + b_2 (1-x), \quad (4)$$

$$T_k = T_{k1} x + T_{k2} (1-x), \quad (5)$$

$$\omega = \omega_1 x + \omega_2 (1-x), \quad (6)$$

где T_k – критическая температура, a , b , ω – параметры уравнения состояния (см. табл. 1), x – мольная доля первого компонента системы; индексы 1 и 2 относятся соответственно к первому и второму компонентам системы.

Блок-схема работы подпрограммы «Уравнения состояния» PhDi представлена на рис. 1, а. Входные данные – значения критических параметров (температура, давление и объем) компонентов системы. В настоящее время база данных программного комплекса содержит информацию о различных физико-химических свойствах (в том числе, критических параметрах) около 500 химических соединений, численные значения которых заимствованы из [5]. Все промежуточные расчеты и построение диаграмм состояний (см. рис. 1, пп. II–IV) выполняются автоматически. Функции пользователя сводятся к введению исходных данных (рис. 1, п. I), выбору вида уравнения состояния и заданию типа строящейся фазовой диаграммы.

В литературе представлено много кубических уравнений состояния, удовлетворительно описывающих свойства индивидуальных веществ. Тем не менее до сих пор не сформулированы общие принципы и правила, руководствуясь которыми можно было бы априори выбирать уравнения состояния и правила смешения для оценки свойств фаз систем с размерностью, большей или равной двум. В ряде работ (например, [7]) указывается, что с помощью уравнения Редлиха–Квонга хорошо описываются смеси углеводородов, в то время как для других веществ экспериментальные данные лучше аппроксимировать уравнениями Соава и Пенга–Робинсона. Для двухкомпонентных смесей, содержащих углеводороды, водород, азот, сероводород, монооксид и диоксид углерода, можно достичь удовлетворительного соответствия между рассчитанными и экспериментальными данными по равновесию жидкость–пар при использовании уравне-

Уравнения состояния, используемые для расчетов характеристических функций фаз в программном комплексе PhDi

Тип уравнения состояния	Вид уравнения состояния	Параметры уравнения состояния	Выражение для расчета энергии Гельмгольца ($A(T, V)$) и энергии Гиббса ($G(T, V)$)
Уравнение Ван-дер-Ваальса	$p = \frac{10RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$	$a = \frac{27(10RT_c)^2}{64 p_c}$ $b = \frac{10RT_c}{8p_c}$	$A(T, V) = A^0(T) - \frac{a}{V} - 10RT \ln(V-b)$ $G(T, V) = G^0(T) - \frac{a}{V} - 10RT \ln(V-b) + pV$
Уравнение Редлиха-Квонга	$p = \frac{10RT}{(V-b)} - \frac{a}{\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{V^2 + bV}$	$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{p_c}$ $b = \frac{0,8664RT_c}{p_c}$	$A(T, V) = A^0(T) - 10RT \ln(V-b) - \frac{a}{b\sqrt{T}} \cdot \ln \frac{V+b}{V}$ $G(T, V) = G^0(T) - 10RT \ln(V-b) - \frac{a}{b\sqrt{T}} \cdot \ln \frac{V+b}{V} + pV$
Уравнение Пенга-Робинсона	$p = \frac{10RT}{(V-b)} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}$	$a = \frac{0,45724(10RT_c)^2}{p_c}$ $b = \frac{0,778RT_c}{p_c}$ $\alpha = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2$	$A(T, V) = A^0(T) - 10RT \ln(V-b) + \frac{a\alpha}{2b\sqrt{2}} \ln \frac{V+b-b\sqrt{(2)}}{V+b+b\sqrt{(2)}}$ $G(T, V) = G^0(T) - 10RT \ln(V-b) + \frac{a\alpha}{2b\sqrt{2}} \ln \frac{V+b-b\sqrt{(2)}}{V+b+b\sqrt{(2)}} + pV$
Уравнение Соаве	$p = 10 \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}$	$a = 0,42747 \frac{(10RT_c)^2}{p_c}$ $b = \frac{0,8664RT_c}{p_c}$ $\alpha = \left[1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2$	$A(T, V) = A^0(T) - 10RT \ln(V-b) - \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{V+b}{V}$ $G(T, V) = G^0(T) - 10RT \ln(V-b) - \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{V+b}{V} + pV$

Примечание. R – газовая постоянная; V – мольный объем; p – давление; T_c и p_c – критические параметры; a, b, c, d – параметры уравнений состояния.

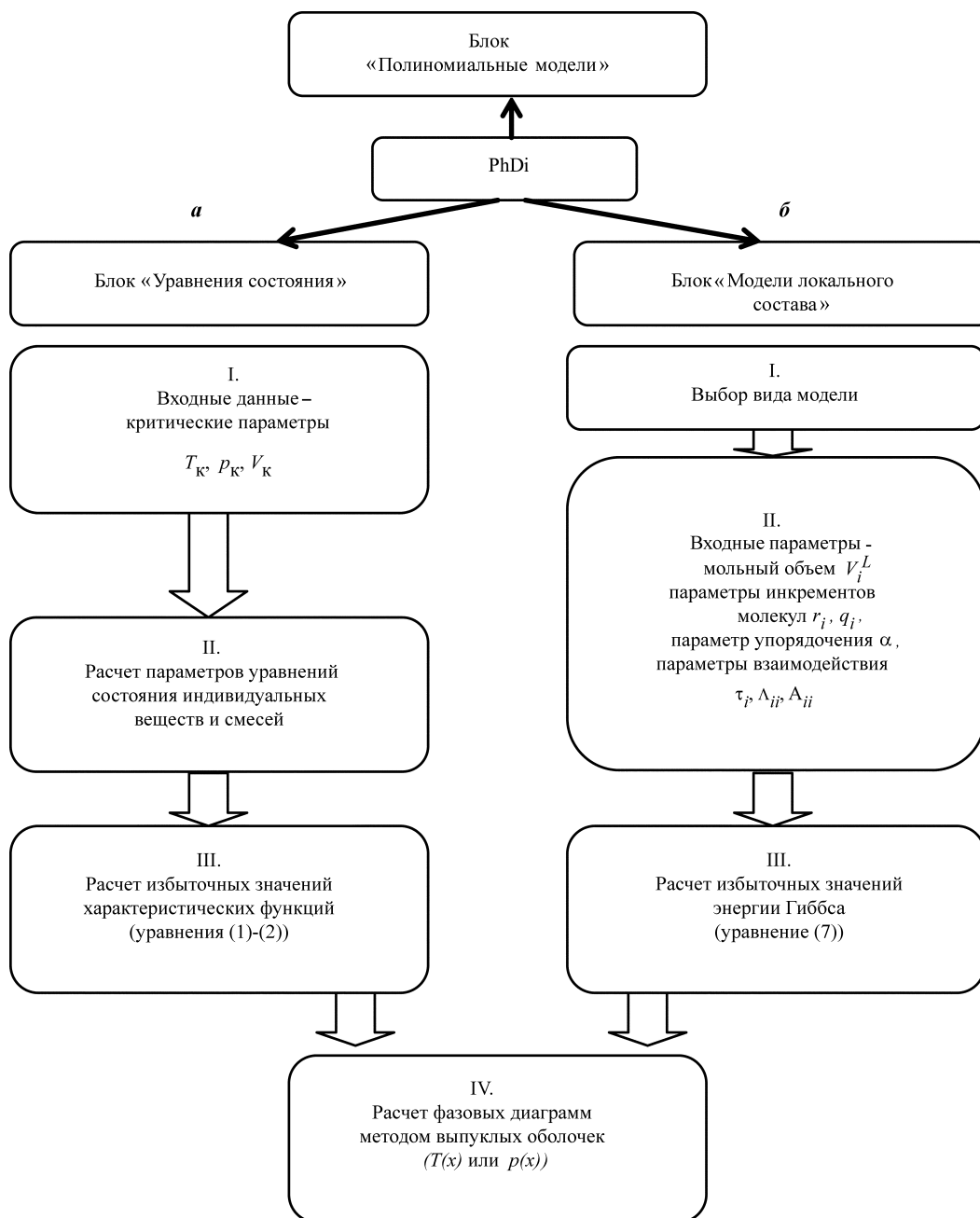
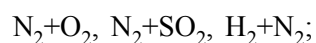


Рис. 1. Блок-схема работы программного комплекса PhDi

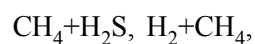
ния Соава. В то же время для смесей полярных веществ уравнения Соава и Пенга–Робинсона малоприменимы и требуют модификаций. С учетом вышесказанного при тестировании программного комплекса обращали внимание как на корректность воспроизведения условий фазовых равновесий по известным значениям параметров, так и на пригодность того или иного уравнения состояния для описания каждой конкретной системы или нескольких однотипных систем.

Все исследованные в данной работе системы были разделены на 5 групп:

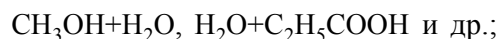
1) смеси неорганических веществ с инертными газами и азотом



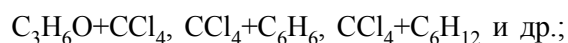
2) смеси углеводородов с углеводородами и другими веществами



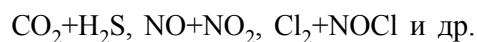
3) смеси воды с неорганическими и органическими веществами



4) смеси органических веществ (за исключением смеси углеводородов)



5) смеси полярных неорганических веществ



Так как переход от одного вида уравнения состояния к другому в рамках модернизированного про-

граммного комплекса PhDi не вызывает затруднений, фазовые диаграммы каждой из перечисленных выше систем рассчитывали с помощью разных типов кубических уравнений состояния. Результаты расчетов (T - x - и p - x -диаграммы) для некоторых систем представлены на рис. 2. Для иллюстрации полученных результатов выбраны по одной системе из каждой перечисленной выше группы веществ. Для сравнения на графики нанесены также экспериментальные данные из работы [6].

На рис. 2, *a* показано, что для системы метан-*n*-пропан из трех использованных уравнений состояния экспериментальные данные лучше всего описываются с помощью уравнения Редлиха-Квонга. Системы этанол-вода (2, *б*), сероуглерод-тетрахлористый углерод (2, *в*) и хлор-нитрозилхлорид (2, *з*) примерно оди-

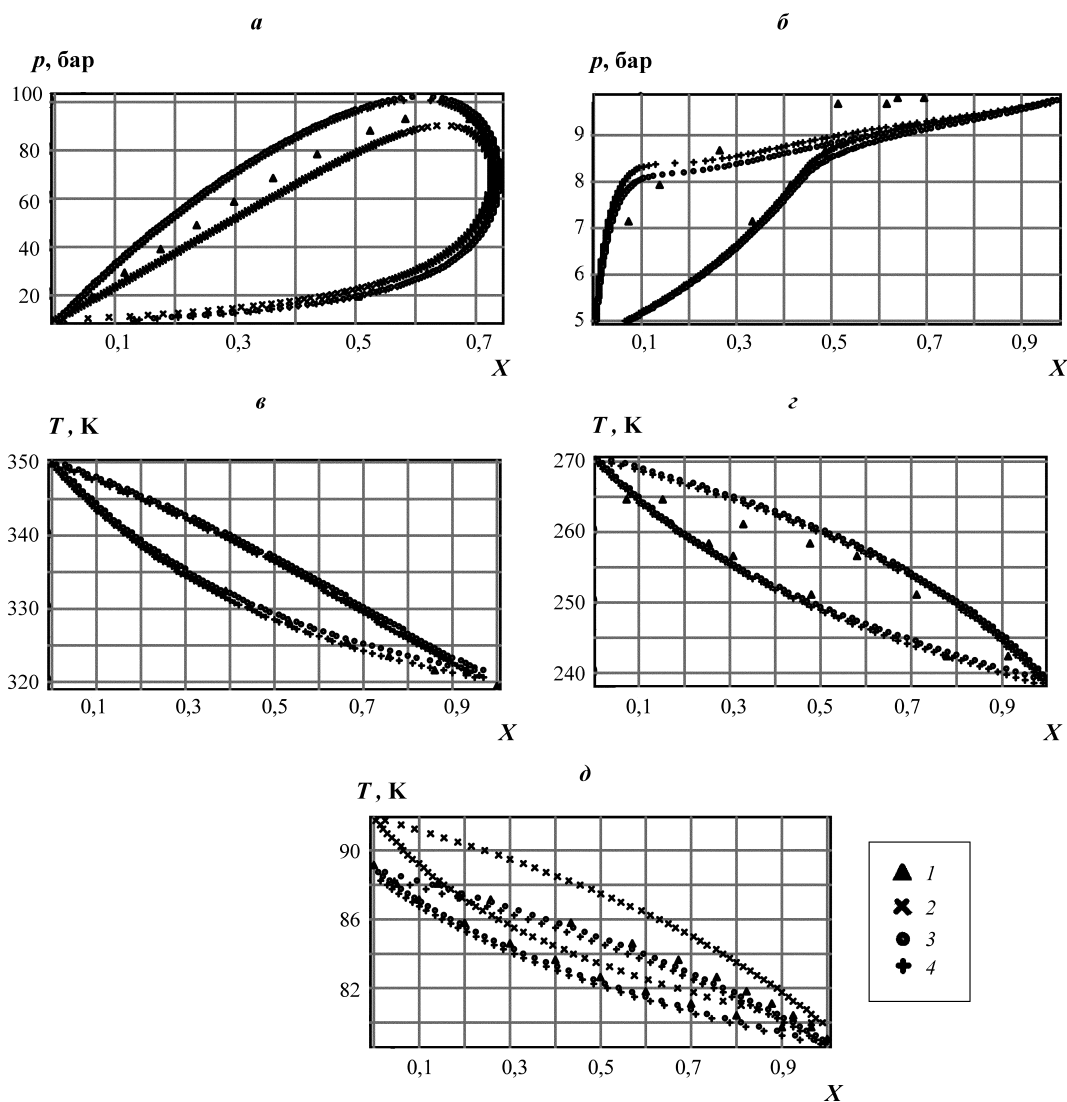


Рис. 2. p - x -диаграммы систем метан-*n*-пропан при $T = 293,15 \text{ K}$ (*a*); этанол-вода при $T = 423,15 \text{ K}$ (*б*); T - x -диаграммы систем сероуглерод-тетрахлористый углерод при $P = 1,013 \text{ бар}$ (*в*); хлор-нитрозилхлорид при $P = 1,013 \text{ бар}$ (*з*); азот-аргон при $P = 1,177 \text{ бар}$ (*д*) (1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по уравнению Редлиха-Квонга, 3 – расчет по уравнению Соава, 4 – расчет по уравнению Пенга-Робинсона)

наково воспроизводятся с помощью уравнений Соава и Пенга–Робинсона. Для описания системы азот–аргон (2, δ) лучше всего подходит уравнение Соава, а уравнение Редлиха–Квонга в данном случае использовать нельзя. К сожалению, не все исследованные системы удалось описать в пределах погрешностей эксперимента с помощью выбранных уравнений состояния. Причины этого могут заключаться как в принципиальных ограничениях использования того или иного уравнения состояния, так и в применении правил смещения типа (3)–(6).

Следует иметь в виду, что в рамках настоящей работы не ставилась задача определить, какие из уравнений состояния наилучшим образом описывают имеющиеся экспериментальные данные в конкретных системах; проведенные расчеты лишь подтверждают высказанные выше известные соображения о применимости тех или иных уравнений для описания разных классов веществ. Важно было показать, что с помощью модернизированного комплекса PhDi можно удовлетворительно воспроизводить экспериментальные данные по диаграммам состояний различных классов систем, используя информацию только о критических параметрах компонентов. Поскольку интерфейс пользователя устроен таким образом, что переход от одного типа уравнений состояния к другому не представляет каких-либо затруднений, процедура выбора типа уравнения для каждой конкретной системы существенно облегчена.

В настоящее время программный комплекс PhDi содержит данные примерно о 100 бинарных системах, фазовые диаграммы которых были рассчитаны по критическим параметрам компонентов. В дальнейшем предполагается расширить перечень уравнений состояния индивидуальных веществ и ввести дополнительные правила смещения.

Использование моделей «локального состава растворов» для построения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем

Другое направление модернизации комплекса PhDi заключалось в расширении числа термодинамических моделей за счет инкорпорирования в существующий программный комплекс моделей «локального состава» (модели Вильсона [8], NRTL [9] и UNIQUAC [10, 11]) и применения их для расчета фазовых диаграмм бинарных систем. Выбор именно таких выражений для аппроксимации температурно-концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса обусловлен тем, что в последние годы в термодинамике растворов сложился некий «стандартный» набор моделей,

являющихся общепринятыми и наиболее распространенными. Они представлены в большинстве коммерческих пакетов для оптимизации технологических процессов и, на наш взгляд, могут существенно расширить возможности проведения практических расчетов с помощью программного комплекса PhDi. Поскольку комплекс PhDi активно используется в учебном процессе на химическом факультете и факультете наук о материалах МГУ, ознакомление студентов с данными моделями в курсе химической термодинамики позволит им в дальнейшем более осмысленно проводить расчеты, имеющие практическое значение. В этот же расчетный блок включена и модель Маргулеса [12], часто используемая при описании растворов органических и водно-органических смесей и представляющая собой разложение функций коэффициентов активности в виде степенных рядов по составу.

Так как описание перечисленных выше моделей и их теоретическое обоснование представлено во многих монографиях и учебных пособиях, в данной работе приводятся выражения только для коэффициентов активности компонентов (γ_i , $i = 1, 2$) и избыточной энергии Гиббса:

$$G^{ex} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i, \quad (7)$$

использованные нами при расчетах фазовых диаграмм (табл. 2) [8–12]. Переменной x обозначена мольная доля второго компонента, индексы 1 и 2 относятся к первому и второму компонентам соответственно. Входные данные – мольные объемы веществ (модель Вильсона) [13] и геометрические параметры инкрементов молекул (модель UNIQUAC) [14]. Параметр α в модели NRTL характеризует степень упорядоченности распределения молекул в растворе и, по сути, является варьируемой величиной. Однако при недостаточно полной или недостаточно точной информации его значение задают априори: $\alpha = 0,2$ для систем с малой взаимной растворимостью компонентов, $\alpha = 0,3$ для смесей воды с полярными неассоциированными веществами, $\alpha = 0,4$ для смесей насыщенных углеводородов с перфторуглеводородами [15]. Параметры модели, характеризующие энергии межчастичных взаимодействий (табл. 2), приведены в литературе. Они также могут быть рассчитаны пользователем по экспериментальным данным, например, методом нелинейной регрессии при обработке данных по давлению насыщенного пара компонентов смеси.

Все термодинамические расчеты в комплексе PhDi с использованием перечисленных выше моделей

Выражения для избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности, используемые для расчетов в программном комплексе PhDi

Модель раствора	Выражение для избыточной энергии Гиббса	Выражение для коэффициентов активности	Параметры уравнений
Модель Маргулеса	$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 - A_{21} x_2)$	$\ln \gamma_1 = (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1)x_2^2,$ $\ln \gamma_2 = (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2)x_1^2.$ <p>A_{12} и A_{21} – параметры модели, рассчитываемые регрессионным методом из экспериментальных данных</p>	$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty,$ $A_{21} = \ln \gamma_2^\infty.$ <p>где γ_i^∞ – коэффициент активности компонента при бесконечном разбавлении</p>
Модель Вильсона	$\frac{G^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2)$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right),$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right),$ <p>λ_{12} и λ_{21} – параметры модели, рассчитываемые регрессионным методом из экспериментальных данных</p>	$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right)$ $\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right)$ <p>где V_i^L – мольный объем i-го компонента</p>
Модель NRTL	$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + G_{21} x_2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 + x_2} \right]$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right],$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right],$ <p>τ_{12} и τ_{21} – параметры модели, рассчитываемые регрессионным методом из экспериментальных данных</p>	$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT},$ $\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT},$ $G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}),$ $G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}),$ <p>где $\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha$ – параметр, принимающий определенные значения, согласно рекомендациям [15]</p>

Продолжение табл.2

Модель UNIQUAC	$G^{ex} = G_{comb}^{ex} + G_{res}^{ex}$ $\frac{G_{comb}^{ex}}{RT} = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} \right)$ $\frac{G_{res}^{ex}}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$	$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i_comb} + \ln \gamma_{i_res}$ $\ln \gamma_{i_comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + \varphi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right),$ $\ln \gamma_{i_res} = -q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right),$ $= i, j = 1, 2, i \neq j,$ <p>где C_{ij} и C_{ji} – параметры модели, рассчитываемые регрессионным методом из экспериментальных данных и связанные с разностью энергий взаимодействия пар i-j и j-i уравнением $C_{ij} = g_{ij} - g_{ji}$.</p>	$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{C_{ij}}{RT} \right)$ $l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$ $\varphi_i = r_i x_i / \sum_{j=1}^n r_j x_j$ $\theta_i = q_i x_i / \sum_{j=1}^n q_j x_j,$ <p>где r_i, q_i – Ван-дер-ваальсовы объем и поверхность молекулы i в единицах стандартного сегмента, оцениваемые по [14]; z – координационное число, причем принято, что $z = 10$. Геометрические параметры r_i, q_i являются характеристиками чистых веществ, они могут быть рассчитаны суммированием соответствующих вкладов химических групп, составляющих молекулу.</p>
-------------------	--	--	---

растворов начинаются после выбора типа модели и введения всех необходимых констант. Блок-схема работы подпрограммы «Модели локального состава» комплекса PhDi представлена на рис. 1, б.

Для проверки корректности работы модернизированного комплекса PhDi мы провели расчеты равновесий в трех группах систем с различными типами диаграмм фазовых состояний. К первой группе относились системы, изотермические $p(x)$ -сечения которых не имели экстремумов (так называемая «чечевица»), ко второй и третьей группам относились системы с симметричным и асимметричным азеотропами соответственно. Параметры стабильности паровой фазы относительно жидкой находили с помощью уравнений Антуана, приведенных в базе данных NIST, расположенной в Интернете по адресу: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Для каждой группы систем параметры моделей, характеризующие энергии межчастичных взаимодействий, мы рассчитывали по первичным экспериментальным данным, приведенным в литературе. Было показано, что кривые фазовых равновесий, рассчитанные с помощью модернизированного комплекса PhDi, практически совпадают с литературными данными (рис. 3, 4).

Для иллюстрации работы программного комплекса PhDi на рис. 3 приведены результаты расчета фазовой диаграммы системы ацетон–гексан («симметричный азеотроп»), выполненные с использованием модели Вильсона. Заметим, что фазовая диаграмма этой системы описывается одинаково хорошо при использовании любой из четырех перечисленных выше моделей растворов. На рис. 4 в качестве примера приведены фазовые диаграммы системы тетрахлорметан–гептан («чечевица»), рассчитанной при использовании модели Маргулеса (рис. 4, а), и системы вода–этанол («несимметричный азеотроп»), рассчитанной с помощью модели NRTL (рис. 4, б). Видно,

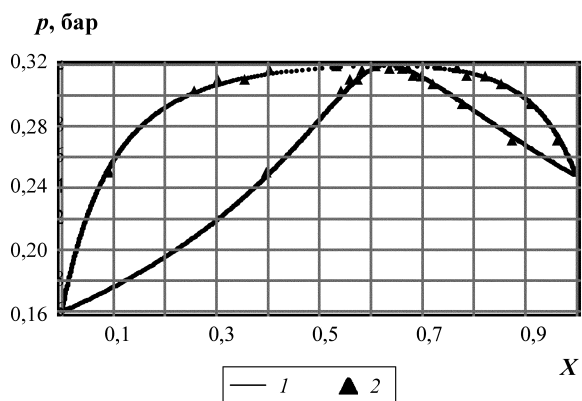


Рис. 3. P - x -диаграмма системы ацетон–гексан, рассчитанная с помощью модели Вильсона (1 – рассчитанные границы фазовых областей, 2 – экспериментальные точки)

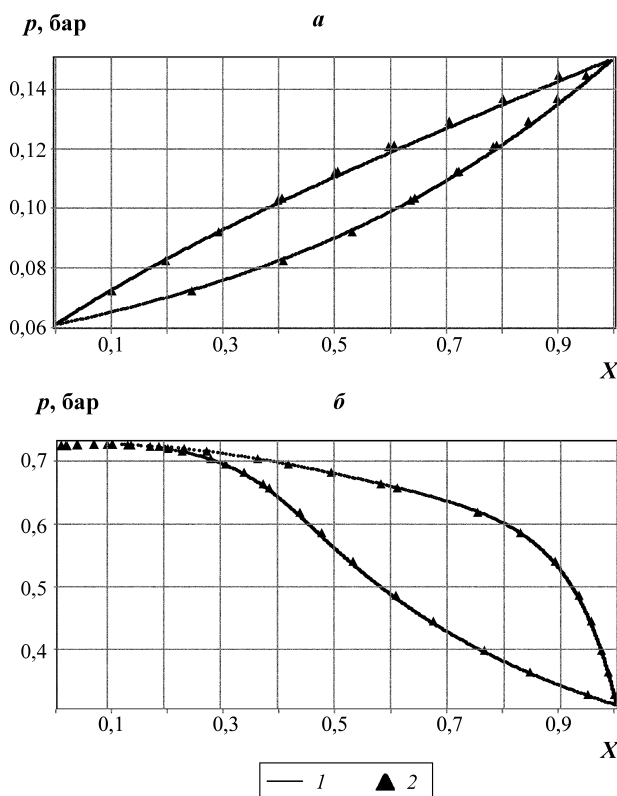


Рис. 4. P - x -диаграммы системы тетрахлорметан–гептан, рассчитанная с использованием модели Маргулеса (а), и вода–этанол (б), рассчитанная с помощью модели NRTL (1 – рассчитанные границы фазовых областей, 2 – экспериментальные точки)

что во всех приведенных примерах наблюдается удовлетворительное описание экспериментальных данных при использовании каждой из перечисленных моделей растворов.

Анализ полученных результатов позволил выявить ряд закономерностей. Так, все вышеперечисленные модели дают хорошее описание исходных данных в системах типа «чечевица». С помощью моделей Вильсона и UNIQUAC хорошо воспроизводятся парожидкостные равновесия в системе тетрахлорметан–гептан, но сами параметры оказываются статистически незначимыми. По-видимому, для описания равновесий в аналогичных системах целесообразно использовать наиболее простую модель Маргулеса. Избыточные энергии Гиббса растворов в системах с азеотропом лучше аппроксимировать более сложными моделями, которые учитывают межмолекулярные взаимодействия в растворе, например, моделью Вильсона или UNIQUAC. При этом параметры модели Вильсона практически во всех случаях определяются с меньшей погрешностью по сравнению с параметрами UNIQUAC. При описании водных систем лучшие результаты дает модель NRTL, что вполне согласуется с выводами [4].

Таким образом, модернизирован разработанный ранее программный комплекс PhDi для расчетов фазовых равновесий методом выпуклых оболочек за счет введения в него дополнительных модулей «Уравнения состояния», «Модели локального состава» и создания новой базы данных, предназначенной для моделирования парожидкостных и жидкофазных равновесий в бинарных системах. В результате модернизации расширился круг систем, фазовые диаграммы которых могут быть рассчитаны как на основании свойств индивиду-

альных компонентов, так и с использованием формально-математических и «физических» моделей фаз. Показана возможность применения метода выпуклых оболочек для построения фазовых диаграмм бинарных систем с использованием уравнений состояния кубического типа. Продемонстрированы преимущества расчетного комплекса PhDi с точки зрения варьирования и выбора типа уравнения состояния для описания реальных двухкомпонентных смесей. Корректность работы комплекса проверена на ряде тестовых систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00506-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.В., Воронин Г.Ф., Горячева В.И., Емелина А.Л., Успенская И.А. // Математическое моделирование. 2006. **18**. № 1. С. 67.
2. Belov G.V., Emelina A.L., Goriacheva V.I., Uspenskaya I.A., Voronin G.F. // J. Alloys and Comp. 2008. **452**. N 1. P. 133.
3. Воронин Г.Ф. // ЖФХ. 2003. **77**. С. 1874.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1. М., 1989.
5. Reid C.R., Prausnitz J.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids. N.Y., 1987.
6. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М., 1966.
7. Wei Y.S., Sados R.J. // AIChE J. 2000. **46**. P. 171.
8. Wilson G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. **86**. P. 127.
9. Renon H., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1968. **14**. P. 135.
10. Guggenheim E.A. / Mixtures. Oxford, 1952. P. 270.
11. Staverman A.J. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1950. **69**. P. 163.
12. Cajander B.C., Hipkin H.G., Lenoir J.M. // J. Chem. Eng. Data. 1960. **5**. P. 251.
13. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. CRC Press 84-th. 2003-2004.
14. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. N.Y., 1968.
15. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. / Под ред. А.Г. Морачевского. Л., 1989.

Поступила в редакцию 26.02.09.

DEVELOPMENT OF THE SOFTWARE PACKAGE PhDi FOR THE STATE DIAGRAM CALCULATIONS OF BINARY SYSTEMS BY INCORPORATING MODULES OF THE STATE EQUATION AND THERMODYNAMIC SOLUTION MODELS

V.A. Prostakova, M.O. Lomako, A.L. Voskov, G.V. Belov, I.A. Uspenskaya, I.B. Kutsenok

(Division of Physical Chemistry)

The software package PhDi developed earlier for phase diagram calculations by means of the convex hulls method has been modified by incorporating two additional modules: “equations of state” and “local composition thermodynamic models”. The efficiency of combination of the convex hulls method with cubic equations of state for phase diagram constructing has been shown. A new database containing parameters of thermodynamic models and critical parameters of substances has been added to the initial version of the PhDi package. The main feature of the modified PhDi package consists in simplification of choosing an appropriate equation of state and solution models for an adequate description of phase equilibria in binary systems.

Key words: phase diagram calculation, equation of state, liquid-vapor equilibrium, thermodynamic solution models, thermodynamic databases.

Сведения об авторах: Простакова Виктория Александровна – студентка кафедры физической химии химического факультета МГУ (victoria.prostakova@gmail.com); Ломако Максим Олегович – студент кафедры физической химии химического факультета МГУ (maxint@mail.ru); Восков Алексей Леонидович – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ (avoskov@rambler.ru); Белов Глеб Витальевич – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. техн. наук (gbelov@yandex.ru); Успенская Ирина Александровна – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (ira@td.chem.msu.ru); Куценко Илья Борисович – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (ibk@td.chem.msu.ru).