

УДК 541.11

РАСЧЕТЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ МЕТОДОМ ВЫПУКЛЫХ ОБОЛОЧЕК

Г.Ф. Воронин, А.Л. Восков

(кафедра физической химии; e-mail: gf.voronin@gmail.com)

Время выхода в свет этого номера журнала приходится на юбилейные даты известнейших химиков, ученых и преподавателей, профессоров Санкт-Петербургского университета Наталии Александровны Смирновой и Алексея Георгиевича Морачевского. Авторы имеют честь поздравить этих замечательных людей, поблагодарить за их неоценимый вклад в науку и образование, за написанные ими монографии и учебники и пожелать юбилярам новых творческих успехов, доброго здоровья и долголетия.

Приведен обзор и анализ результатов развития за последние годы нового метода расчета фазовых равновесий с помощью построения выпуклых оболочек характеристических функций гетерогенных систем. Рассмотрены теоретические основы метода, возможности и особенности его практического использования в научных исследованиях и преподавании химической термодинамики. Кратко представлены разработанные на химическом факультете МГУ расчетные программные комплексы.

Ключевые слова: химическая термодинамика, расчеты равновесий, выпуклые оболочки, фазовые равновесия, фазовые диаграммы.

На международной конференции по химической термодинамике в Санкт-Петербурге в 2002 г. один из авторов этой статьи делал доклад по работе, в которой для расчетов фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм применяли прямой метод определения координат гиббсовской «поверхности рассеянной энергии» гетерогенной системы. В его основе лежит геометрическое программирование выпуклой оболочки, огибающей множества характеристических функций такой системы [1]. В отличие от традиционных методов решения подобных нелинейных задач, в методе выпуклых оболочек не требуется задавать начальные приближения или разрабатывать особые меры при возможности расслаивания фаз. За прошедшие годы метод выпуклых оболочек применяли довольно часто и у нас, и за рубежом [2–7]. В частности, на химическом факультете МГУ его использовали в научных исследованиях для решения конкретных химико-технологических задач, а также при преподавании химической термодинамики [8–10]. Дело, по-видимому, не только в упомянутых упрощениях программирования расчетов равновесий, но и в более простых и интуитивно понятных многим формулировках основных постулатов термодинамики, выраженных в терминах выпуклых свойств термодинамических функций.

В предлагаемой работе предпринята попытка кратко представить имеющиеся результаты и оценить место и перспективы сравнительно нового подхода в ряду других традиционных способов решения подобных проблем. Автором идеи метода выпуклых оболочек следует считать самого Гиббса. Он не только показал возможности расчета фазовых равновесий с помощью названного его именем термодинамического потенциала, но и детально описал геометрические особенности соответствующей поверхности равновесной гетерогенной системы. Следует учесть, что строгие формулировки понятия выпуклости появились в математике через 40 лет после публикации термодинамических работ Гиббса [11], а возможности программировать расчеты равновесий для компьютеров еще позже. Однако изменения в терминологии и усложнение решаемых задач не затрагивают существа проблемы. Речь может идти не о том, что *рассчитывать*, а как *рассчитывать*, т.е., пользуясь современными средствами, эффективно строить «поверхность рассеянной энергии».

Применение в термодинамике понятий и методов выпуклого анализа

Начатый Массье и развитый Гиббсом процесс перевода законов термодинамики на язык особых свойств

характеристических функций продолжился и в XX в. Особенно много работ, посвященных «математизации» термодинамики, опубликовано в 60–70-е годы. В них рассматривалась проблема рационального аксиоматического построения термодинамики с привлечением понятий и методов сформировавшегося к тому времени нового раздела математики, который сейчас называют выпуклым анализом. В нем гармонично сочетаются алгебра и геометрия, что характерно и для термодинамических работ Гиббса. Вместо начальных формулировок виртуальных изменений в энтропии и внутренней энергии при процессах в изолированной системе, на которых Гиббс построил все здание термодинамики, в работах его последователей постулируется супераддитивность энтропии $S(U, V, N)$ в зависимости от энергии, объема и количества веществ. Такое свойство соответствует части второго закона термодинамики о возможном возрастании энтропии в изолированной и не полностью равновесной системе. Считается также, что в равновесном состоянии энтропия является однородной функцией 1-й степени своих переменных, а ее зависимость от U , согласно постулату о температуре, монотонная. Этого набора свойств достаточно, чтобы доказать, что функция $S(U, V, N)$ вогнутая и супераддитивная, а $U(S, V, N)$ – выпуклая и субаддитивная [12, 13]. Математические выражения этих свойств следующие:

однородность (экстенсивность)

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \text{ при } \lambda \geq 0;$$

монотонность

$$S(U'', V, N) \geq S(U', V, N) \text{ при } U'' \geq U';$$

супераддитивность

$$S(U'+U'', V'+V'', N'+N'') \geq S(U', V', N') + S(U'', V'', N'');$$

субаддитивность

$$U(S'+S'', V'+V'', N'+N'') \leq U(S', V', N') + U(S'', V'', N'');$$

вогнутость

$$S(\alpha U'+(1-\alpha)U'', \alpha V'+(1-\alpha)V'', \alpha N'+(1-\alpha)N'') \geq \alpha S(U', V', N') + (1-\alpha)S(U'', V'', N'') \text{ при } 1 \geq \alpha \geq 0;$$

В трех последних определениях имеются в виду соотношения между независимыми переменными системы в целом и ее отдельных частей, λ и α – неотрицательные действительные числа. На рис. 1 показаны взаимные связи между указанными свойствами энтропии и внутренней энергии, позволяющие при использовании постулатов о монотонности, экстенсивности и одной из четырех оставшихся характеристик получить все другие свойства, приведенные на этом рисунке [13]. Например, доказывается супераддитивность энтропии, исходя из ее экстенсивности и вогнутости. С помощью преобразований Лежандра эти свойства энтропии и энергии распространяются на все другие характеристические функции [14, 15]. В итоге получается, что термодинамические потенциалы *равновесных систем* должны быть выпуклыми функциями экстенсивных и вогнутыми функциями интенсивных переменных, а функции Массье, наоборот, выпуклыми функциями интенсивных и вогнутыми – экстенсивных переменных.

Приведенных определений достаточно, чтобы вывести основные термодинамические особенности характеристических функций и способ их использования при расчетах равновесий, при анализе устойчивости, выпуклом программировании, формулировке сопряженных двойственных задач программирования и других традиционных операциях с этими функциями. Часто при этом не требуется дополнительных доказательств, так как интересующее свойство следует из определения. Так, следствием выпуклости функции является ее непрерывность во всей области определения и экстремальность при дополнительных условиях, ограничивающих эту область, причем в этом случае необходимые условия экстремума явля-

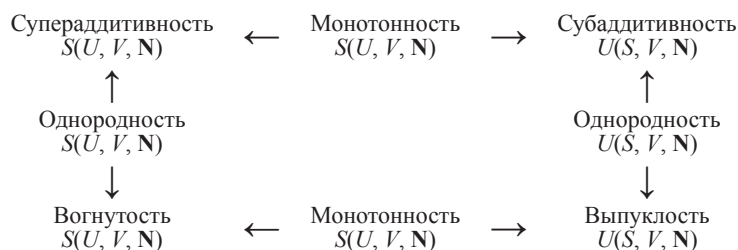


Рис. 1. Взаимосвязи между свойствами функций $S(U, V, N)$ и $U(S, V, N)$

ются одновременно и достаточными [16]. Иначе говоря, существует единственный условный минимум или максимум функции, что значительно упрощает процедуру расчета равновесий с помощью выпуклого программирования.

Математическая строгость обсуждаемого подхода к формулировке основ термодинамики, надо заметить, не исключает возможности осложнений при его применении к решению конкретных термодинамических задач. Прежде всего это недоразумения, вызванные разными названиями одних и тех же понятий. Так, в выпуклом анализе не используется понятие вогнутых функций, поскольку они определяются как выпуклые функции со знаком минус. Но при этом встречаются разные определения выпуклости, выпуклость вверх или выпуклость вниз в зависимости от расположения множества, на котором определены выпуклая функция или выпуклая оболочка. Записанные выше соотношения основаны на понятии выпуклости вниз. Однако, например, функция $S(U, V, \mathbf{N})$ может называться и выпуклой, если изменить систему отсчета выпуклости. Другая проблема – использование для термодинамической функции равновесной гетерогенной системы названия «выпуклая функция» там, где речь должна идти о выпуклой оболочке функций, т.е. выпуклой огибающей множества функций отдельных фаз системы. Причина в том, что прототипом термодинамических систем, на которых отрабатывались методы применения упомянутых выше понятий из области выпуклого анализа, были флюидные системы (это касается тех публикаций, в которых есть адекватное термодинамическое описание объектов исследования). Особенностью флюидных систем считается существование общего уравнения состояния, связывающего единой функцией свойства равновесных фаз. Именно это обстоятельство позволяет при описании свойств гетерогенной системы ограничиться выпуклыми функциями. Не вдаваясь в подробности, укажем на *формальные* осложнения, которые возникают при этом в случае гетерогенных равновесий между фазами с разной симметрией, не способными к взаимным превращениям через критическую фазу. Выпуклость функции неотделима от выпуклости множества значений аргумента, на котором функция определена. Однако термодинамические функции виртуальных фаз гетерогенной системы могут быть определены и на непересекающихся множествах значений аргумента, например, если они имеют разный химический состав или концентрацию компонентов раствора. Множество аргументов, на котором заданы такие фазы, не выпуклое. Поэтому вместо выпуклых термодинамических функций системы в общем

случае следует рассматривать выпуклые оболочки множества таких функций, так как они, в отличие от выпуклых функций, могут быть определены и на невыпуклых множествах. Поскольку выпуклая оболочка множества функций сама является выпуклой функцией, можно понять, чем вызвана указанная замена названий, но отсутствие необходимых пояснений в работах математиков, наверное, не способствует их популярности у химиков.

Возможности метода

Метод выпуклых оболочек существенно отличается от обычных, традиционных методов расчета фазовых равновесий и нередко имеет перед ними значительные преимущества. Однако эти преимущества проявляются только тогда, когда хотя бы одной из координат выпуклой оболочки является экстенсивная переменная, например, V , \mathbf{N} или соответствующие мольные свойства, в частности, мольная концентрация \mathbf{x} . В противном случае, как нетрудно заметить, характеристическая функция не будет однородной функцией 1-й степени, и при разных составах гетерогенной смеси фаз ее зависимость от экстенсивных переменных будет выражаться сложной, нелинейной функцией. При этом, конечно, необходимо также, чтобы экстенсивные аргументы функции входили в число ее естественных характеристических переменных. С учетом этого можно выделить следующие основные варианты построения выпуклых оболочек на основе энергий Гиббса и Гельмгольца закрытых или частично открытых систем, которые целесообразно использовать для расчетов фазовых равновесий: $G_{TP}(\mathbf{x})$, $G_{TP\mu}(\mathbf{x}')$, $G_{TPx}(\mathbf{x}')$, $F_{Tx}(V)$, $F_T(V, \mathbf{x})$, $F_{TV}(\mathbf{x})$, $F_{T\mu}(V, \mathbf{x}')$, $F_{TV\mu}(\mathbf{x}')$, $F_{Tx}(V, \mathbf{x}')$. Подстрочными индексами здесь обозначены параметры (переменные, фиксированные при построении оболочки), \mathbf{x}' и μ – векторы мольных долей и химического потенциала системы за вычетом одного или нескольких компонентов. Последний вариант применяется при расчетах равновесий в открытых системах или равновесий, предназначенных для последующего построения сечений фазовой диаграммы. Кроме записанных выше термодинамических потенциалов с внешними переменными интерес могут представлять и характеристические функции с внутренними экстенсивными параметрами. Такими параметрами могут быть, например, степень протекания реакции (координата реакции) при возможности химических превращений или степень упорядочения атомов в кристаллической решетке соединения. Выпуклые оболочки с участием внутренних параметров рассматривались в [8]. Их построение не отличается от расчетов обычных оболочек, но определение

равновесного значения внутреннего параметра производится с помощью отдельной процедуры минимизации. Каждый внутренний параметр увеличивает размерность оболочки на единицу.

В общем случае при расчете одного сечения выпуклой оболочки рассчитываются при фиксированных значениях температуры и давления лишь некоторые из представленных на диаграмме фазовых равновесий. Проекция особых точек этого сечения, таких как, например, границы фазовых областей на координатную ось (плоскость, объем) фазовой диаграммы, дает соответствующее сечение фазовой диаграммы. При последовательном построении диаграммы по отдельным сечениям все или некоторые параметры из набора сечений выпуклых оболочек становятся переменными на осях фазовой диаграммы. Однако в отдельных случаях для определения как фазовых равновесий, так и фазовой диаграммы достаточно найти координаты одной единственной выпуклой оболочки (см. пример в следующем разделе). Приведенные выше варианты выпуклых оболочек позволяют строить разнообразные фазовые диаграммы [8]. При переходе от выпуклой оболочки к фазовой диаграмме, как уже говорилось, надо выделять особые точки выпуклой оболочки и проектировать их на координатные оси, плоскости или объем диаграммы (выпуклая оболочка имеет размерность на единицу больше размерности диаграммы). В современных расчетных программах общего назначения эти операции относятся к числу стандартных. Однако если ограничиться этим, то фазовая диаграмма будет состоять из набора точек, а фазовый состав некоторых областей такой диаграммы будет трудно идентифицировать (см. рис. 7 в [1]). Чтобы представить диаграмму в каноническом виде, надо сформулировать и запрограммировать правила термодинамически корректных сопряжений симплексов (отрезков, треугольников, тетраэдров) фазовой диаграммы в ее особых точках, а для получения однозначных выводов при полном решении задачи следует начинать с анализа особенности самой выпуклой оболочки [17, 18]. Этот этап работы наиболее сложный. Полное решение еще не получено даже для трехкомпонентных систем. В монографии [19, с. 369] описаны семь возможных вариантов пересечения линий равновесия на диаграммах двойных систем, но, похоже, до сих пор есть сомнения в правильности этих результатов.

Расчетами фазовых равновесий нередко называются две взаимосвязанные, но разные задачи. С одной стороны, это расчет химического состава сосуществующих фаз, с другой – определение количеств каждой

из равновесных фаз при заданном компонентном составе всей гетерогенной смеси. С помощью построения выпуклой оболочки химический состав равновесных фаз определяется как функция химического состава системы в целом. Поэтому для нахождения числа фаз надо выбрать определенный химический состав в конкретной области фазовой диаграммы, как это делается при линейном программировании или других обычных способах расчетов фазовых равновесий, например, с помощью условной минимизации энергии Гиббса. Иначе говоря, построение выпуклых оболочек позволяет сразу выполнить триангуляцию всей диаграммы. При этом вопрос о количестве равновесных фаз не ставится. Однако выпуклый анализ дает общий метод решения и этой задачи. По определению $(n - 1)$ -мерного симплекса координаты любой точки x_i ($i = 1, \dots, n$), расположенной внутри или на его поверхности, единственным образом связаны с координатами n вершин этого симплекса $x_i^{(k)}$ ($k = 1, \dots, n$) уравнением

$$x_i = \sum_k^n z^{(k)} x_i^{(k)},$$

причем сумма так называемых барицентрических координат $z^{(k)}$ точки x_i равняется 1. Нетрудно заметить, что это совпадает с записью условия сохранения количества i -го компонента системы, распределенного по k равновесным фазам, где $x_i^{(k)}$ – мольная доля компонента в фазе, а $z^{(k)}$ – мольная доля фазы в симплексе. В термодинамике подобные равенства в зависимости от числа компонентов в системе обычно называют правилом рычага или правилом центра тяжести соответствующей фигуры.

На химическом факультете МГУ разработаны программы, позволяющие строить фазовые диаграммы, их сечения и проекции для систем, состоящих из индивидуальных соединений, которые содержат до четырех–пяти компонентов. Эти соединения могут быть и растворами, но других дополнительных компонентов, относительно которых система является открытой (должны быть известны химические потенциалы этих дополнительных компонентов). Для закрытых систем рассчитываемые фазовые диаграммы ограничены тремя компонентами [9, 20]. В основном для учебных целей создана программа PhDi построения фазовых диаграмм двойных и квазибинарных систем с возможностью демонстрировать динамику расчета диаграммы в реальном времени [10].

Выпуклые оболочки успешно применяются в качестве вспомогательного средства при расчетах равновесий либо вместо решения системы нелинейных

уравнений, либо для задания начального приближения при решениях такой системы уравнений. Так, при непосредственном участии Н.А. Смирновой с использованием выпуклых оболочек была модифицирована методика расчета флюидных равновесий по уравнениям состояния на основе дырочной групповой квазихимической модели [21, 22]. В этом случае флюид моделируется решеточной суммой специально выбранных псевдокомпонентов, один из которых – дырка. Задача определения равновесных составов фаз и давления в системе при заданной температуре сводится к построению выпуклой оболочки энергий Гиббса смешения псевдокомпонентов на множестве их концентраций. Расчет выпуклой оболочки заменяет в этом варианте решение системы квазихимических уравнений. Преимущество такой замены – отсутствие необходимости задавать начальные приближения и единообразное программирование разных систем и равновесий. Это бывает особенно полезно при решении обратных задач – оптимизации численных значений параметров модели по экспериментальным данным, когда расчетные процедуры приходится повторять многократно.

Примеры применения метода

Построение выпуклой оболочки может существенно упростить расчет фазового равновесия по сравнению с обычно используемыми для этого методами. Особенно это касается многофазных равновесий в многокомпонентных системах. На рис. 2 показана рассчитанная объемная фазовая диаграмма равновесий индивидуальных соединений в четырехкомпонентной системе $\text{Al}_{1,5}\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ при температуре 473,15 К и атмосферном давлении. Составы и исходные данные для расчета значений энергии Гиббса

49 образующихся в этой системе соединений взяты из базы данных FactSage 6.0. На рис. 2 представлено изображение проекции четырехмерной выпуклой оболочки энергии Гиббса системы на тетраэдр, по осям которого отложены мольные доли компонентов. Устойчивыми при заданных условиях являются 23 фазы, обозначенные на рис. 2 точками, которые образуют 36 гетерогенных областей тетраэдрических симплексов. Обычно такие задачи решают с помощью метода линейного программирования, который позволяет определить равновесный фазовый состав при одном заданном химическом составе интересующей гетерогенной смеси. В данном случае это будет один из тетраэдров, и для построения всей диаграммы придется сканировать весь объем фигуры, не зная заранее, какой объем может занять интересующая гетерогенная область. По-видимому, метод выпуклых оболочек является наиболее рациональным способом решения подобных задач.

Аналогично рассчитываются равновесия в многокомпонентных открытых системах с участием растворов, когда растворяется только компонент с заданным химическим потенциалом, по которому система открыта. Например, это система $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ при температуре 800 К и атмосферном давлении кислорода, в которой из 20 возможных стехиометрических оксидов три фазы (123, 247 и 124) являются нестехиометрическими растворами кислорода в смешанных оксидных соединениях [1]. На той же основе строились квазибинарные сечения диаграмм трехкомпонентных систем $\text{Cd}-\text{Zn}-\text{Te}$, $\text{Cd}-\text{Hg}-\text{Te}$, $\text{Hg}-\text{Zn}-\text{Te}$ [2].

Выпуклые оболочки широко используются с разными целями, и методы их программирования, особенно для пространств малой размерности, подробно разработаны и описаны в литературе [23]. Мы ис-

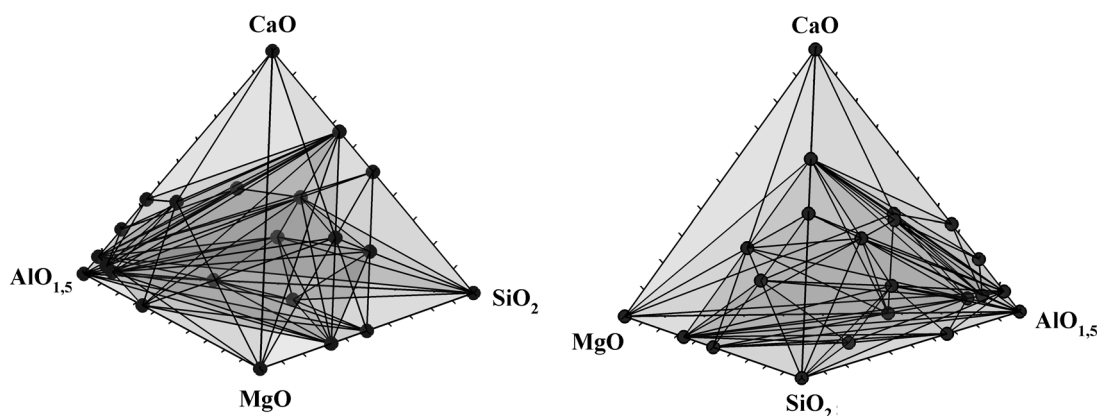


Рис. 2. Проекция четырехмерной поверхности выпуклой оболочки энергии Гиббса системы $\text{AlO}_{1,5}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ на тетраэдр составов в мольных долях компонентов при 473,15 К и атмосферном давлении

пользовали, главным образом, алгоритм QuickHull, позволяющий находить координаты узлов выпуклой оболочки, построенной на заданном множестве дискретных точек, в том числе и в многомерных пространствах [24]. Для построения выпуклой оболочки фаз-растворов вводится сетка узлов, от плотности которой зависит точность расчета оболочки. В простейшем варианте результат расчета одного, например, изотермического или изобарного сечения оболочки можно выразить набором двоичных чисел, записанных в каждой из ячеек, образованных заданной сеткой узлов. Например, это может быть 1, если координаты рассчитываемой оболочки совпадают с координатами характеристической функции гетерогенной системы, и 0, если не совпадают. Переход от 1 к 0 и от 0 к 1 означает пересечение границы между фазой и гетерогенной областью. Локализация этих границ эквивалентна расчету гетерогенного равновесия в системе при заданных условиях, а их проекция на симплекс составов позволяет построить соответствующий участок фазовой диаграммы. Ранее уже говорилось о невозможности получить таким способом привычное изображение диаграммы в виде непрерывных линий, разделяющих фазовые поля и соединяющих особые точки диаграммы. Но этого часто и не требуется, а незавершенность графики компенсируется простотой и наглядностью процедуры расчета.

Для примера на рис. 3 показано решение одной из учебных задач расчетного практикума на химическом факультете МГУ – расчет равновесия между твердыми, жидкими и газообразными растворами в двухкомпонентной системе А–В. Твердые и жидкие растворы считаются регулярными, а газовый – идеальным. Задача заключается в подборе термодинамических параметров компонентов А, В и растворов, которые позволяют получить диаграмму заданного преподавателем типа. Показанная на рис. 3, а диаграмма построена описанным выше способом с помощью программы PhDi (<http://td.chem.msu.ru>). Из-за ограниченного количества узлов сетки некоторые участки диаграммы могут оказаться недостаточно разрешенными. В этом случае программа позволяет увеличить масштаб при сохранении прежнего разрешения построением непосредственно интересующей части диаграммы, как это показано на рис. 3, б.

При расчете фазовых равновесий и построении диаграмм трехкомпонентных систем методом выпуклых оболочек, в отличие от двойных систем, возникает проблема описания различий между двух- и трехфазными областями диаграммы и построения коннод в двухфазных областях. Кроме того, с ростом

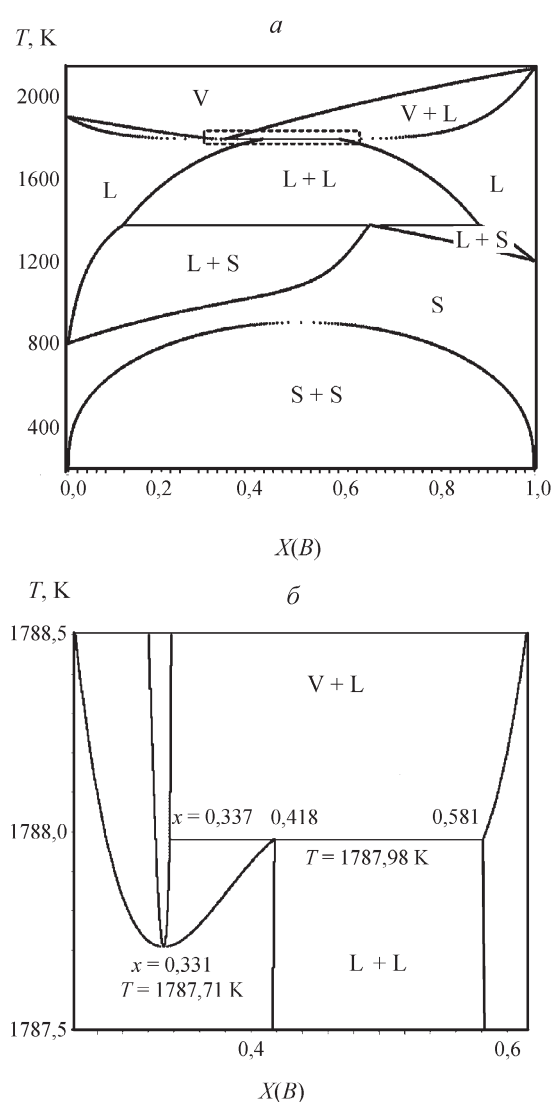


Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий твердых, жидких и газообразных растворов в модельной системе А–В при фиксированном давлении. Построено с помощью программы PhDi

размерности пространства, если среди фаз системы имеются растворы, возрастают требования к рациональному выбору сетки узлов, которая должна максимально уменьшить число обращений программы к расчетам характеристической функции системы. Анализ этих трудностей и пути их решения рассмотрены в [9]. Описанный в этой статье алгоритм расчета фазовых диаграмм трехкомпонентных систем реализован в программе TernAPI на языке MATLAB [9, 20]. Он основан на анализе топологии проекции выпуклой оболочки на плоскость мольных долей компонентов (x_2, x_3). Эта проекция состоит из треугольников, которые являются проекциями граней выпуклой оболочки, построенной на конечном множестве точек. Каждый треугольник соответствует либо

и η р описывались полиномами Редлиха–Кистера, а растворов γ , T и σ – с помощью моделей подрешеток.

Таким образом, многолетний опыт применения метода выпуклых оболочек позволяет сделать определенные выводы о его особенностях, преимуществах и недостатках по сравнению с другими известными методами расчета равновесий в гетерогенных системах. Как уже отмечалось, общие преимущества метода выпуклых оболочек – надежность решения (нет проблем со сходимостью, с расслаивающимися фазами), отсутствие начальных приближений и естественная возможность представлять как процесс, так и результат расчетов в виде графиков. Последнее качество нередко используется в публикациях, программах и презентациях, предназначенных для обучения студентов химической термодинамике и ее расчетным методам даже там, где для расчетов равновесий метод выпуклых оболочек не применяют. Оптимальный вариант построения выпуклой оболочки – сочетание табличного ввода исходных данных с графическим выводом результатов расчета. Преимущество таблиц заключается в возможности представлять сложные зависимости, не описываемые аналитически с требуемой точностью, а их недостаток – большой объем данных или необходимость интерполировать данные между узлами таблицы. Если система состоит из индивидуальных соединений, то исходные данные можно представить в виде компактной таблицы, а диаграмма фазовых равновесий в этом случае не требует специальной расшифровки, поскольку химические составы исходных и равновесных фаз совпадают. В этом случае метод выпуклых оболочек не имеет себе равных по любым характеристикам: универсальности, надежности, удобству применения, наглядности представления результата, скорости работы. Если интересующая система содержит растворы, то исходными данными являются аналитические модели термодинамических функций растворов. Для их преобразования в точечное множество, на котором строится выпуклая оболочка, приходится задавать сетку узлов аппроксимации непрерывных функций, и точность результатов расчета зависит от качества этой аппроксимации. При расчетах равновесий в бинарных и квазибинарных системах каких-либо значительных, труднопреодолимых проблем не замечено. При использовании плотных сеток для получения результата, по-видимому, требуется большее время работы программы, чем при расчетах обычными методами выпуклого программирования. Однако в данном случае этот недостаток можно не учитывать, поскольку речь

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №11-03-00499-а и №12-03-31069-мол_а).

идет обычно о малых долях секунды. Более серьезное ограничение – точность определения фазовых границ в растворах. Использование метода выпуклых оболочек можно считать целесообразным, если допустимая погрешность расчета концентрации компонента в бинарном растворе составляет $\sim 0,001$ мольной доли и более. Это средняя оценка. Она зависит от многих факторов, прежде всего от качества исходных данных и вида фазовой диаграммы. Например, в большинстве случаев такая точность определения координат области расслаивания вблизи критической точки недостижима при любом методе расчета. Системы, содержащие растворы трех и более компонентов, рассчитываются, конечно, менее надежно и менее точно, чем двухкомпонентные. Впрочем это касается не только выпуклых оболочек, но и других методов. Из проблем, характерных именно для метода выпуклых оболочек с фазами-растворами, надо учитывать быстрое падение эффективности работы программы с ростом размерности задачи. Это особенность расчетов, в которых многомерные функции задаются на сетке узлов. Для трехкомпонентных систем время расчетов возрастает не настолько, чтобы отказываться от метода выпуклых оболочек, но эта проблема может стать серьезной, если строить многомерные оболочки более сложных растворов без оптимизации сетки узлов и ее сокращения. Методы выпуклого программирования можно применять для расчетов равновесий как при интенсивных, так и при экстенсивных переменных характеристической функции. С их помощью можно строить, например, диаграммы в координатах давление–температура, химический потенциал–температура. Сделать то же непосредственно методом выпуклых оболочек не удастся. Можно, конечно, исключить, объем рассчитываемых с выпуклыми оболочками зависимостей температура–объем и давление–объем, но эту операцию надо специально программировать, и она будет менее эффективной, чем прямое решение задачи стандартными методами. Другая область расчетов, в которой выпуклые оболочки уступают обычным методам – сложные химические равновесия. Если речь идет об одной–двух независимых химических реакциях, то задача решается методом выпуклых оболочек с использованием в качестве внутренних переменных координат химических реакций. Но рассчитать равновесия десятков независимых реакций методом выпуклых оболочек, не прибегая к итерационной процедуре, как это делается в существующих программах, не удастся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Г. Ф. // ЖФХ. 2003. **77**. № 10. С. 1874.
2. Воронин Г. Ф., Пентин И. В. // ЖФХ. 2005. **79**. № 10. С. 1771.
3. Lee D. D., Choy J. H., Lee J. K. // J. Phase Equilib. 1992. **13**. N 4. P. 365.
4. Hildebrandt D., Glasser D. // Chem. Eng. J. 1994. **54**. N 3. P. 187.
5. Chen S.-L., Zhang J.-Y., Lu X.-G., Chou K.-C., Chang Y.A. // J. Phase Equilib. Diffus. 2006. **27**. N 2. P. 121.
6. Cool T., Batrol A., Kasenga M., Modi K., Garcia R. A. // CALPHAD. 2010. **34**. N. 4. P. 393.
7. Perevoshchikova N., Appolaire B., Teixeira J., Aeby-Gautier E., Denis S. // Computational Materials Science. 2012. **61**. P. 54.
8. Воронин Г.Ф. // ЖФХ. 2005. **79**. № 12. С. 2126.
9. Восков А.Л., Воронин Г. Ф. // ЖФХ. 2010. **84**. № 4. С. 605.
10. Белов Г.В., Воронин Г. Ф., Горячева В. И., Емелина А. Л., Успенская И. А. // Матем. моделирование. 2006. **18**. № 1. С. 67.
11. Wightman A.S. Introduction to: Israel R. B. Convexity in the theory of lattice gases. Princeton, New Jersey, 1979.
12. Galgani L., Scotti A. // Physica. 1968. **40**. P. 150.
13. Landsberg P. T. // Pure and Appl. Chem. 1970. **22**. P. 215.
14. Galgani L., Scotti A. // Physica. 1969. **42**. P. 242.
15. Galgani L., Scotti A. // Pure Appl. Chem. 1970. **22**. Iss. 34. P. 229.
16. ter Horst H. J. // Annals of Physics. 1987. **176**. P. 183.
17. Варченко А.Н. // Итоги науки и техники. Сер. Современные проблемы математики, Новейшие достижения. 1988. **33**. С. 157.
18. Айкарди Ф. // Функциональный анализ и его приложения. 2003. **37**. № 3. С. 1.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика // М., 1964.
20. Восков А.Л., Шишин Д.И., Простакова В.А., Успенская И.А., Воронин Г.Ф. // Вестн. КГТУ. 2010. № 1. С. 110.
21. Smirnova N. A., Victorov A. I. // Fluid Phase Equilibria. 1987. **34**. Iss. 23. P. 235.
22. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л., 1989.
23. Препарата Ф., Шеймос М. Вычислительная геометрия: Введение. М., 1989.
24. Barber C. F., Dobkin D. P., Huhdanpaa H. // ACM Trans. Math. Software. 1996. **22**. N 4. P. 469.
25. Liang H., Chen S.L., Chang Y.A. // Metall. Mater. Trans. A. 1997. **28A**. N 9. P. 1725.
26. Liang P., Tarfa T., Robinson J. A., Wagner S., Ochin P., Harmelin P., Seifert H. J., Lukas H.L., Aldinger F. // Thermochim. Acta. 1998. **314**. N 12. P. 87.
27. Jianrong Y., Watson A. // CALPHAD. 1994. **18**. N 2. P. 165.

Поступила в редакцию 20.10.12

THE CALCULATION OF PHASE EQUILIBRIA AND CONSTRUCTION OF DIAGRAMS BY CONVEX HULL METHOD

G.F. Voronin, A.L. Voskov

The work is devoted to the review and analysis of the few past years' results of the new method developed for the phase equilibria calculation. The method is based on the construction of convex hulls of characteristic functions in heterogeneous systems. Theoretical basis of the method, its possibilities and features of its practical application in scientific research and teaching chemical thermodynamics have been considered. Software complexes developed on the Department of Chemistry of Lomonosov Moscow State University have been briefly presented.

Key words: *Chemical thermodynamics, calculation of phase equilibria, convex hull, phase diagrams.*

Сведения об авторах: Воронин Геннадий Федорович – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (gf.voronin@gmail.com); Восков Алексей Леонидович – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (alvoskov@gmail.com).