

УДК 544.015

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИВОЙ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

*З. Н. Есина, А. М. Мирошников, А. А. Третьяков, А. М. Гришаева, М. Р. Корчуганова*

Целью данной работы является изучение возможности определения состава, температуры и энтальпии плавления бинарных граничных растворов, входящих в состав многокомпонентного раствора, по температуре плавления и теплоте плавления чистых компонентов. Моделирование фазовых диаграмм как эвтектических, так и систем без образования эвтектики, позволит достигнуть поставленную цель. Ранее данные о бинарных смесях получались экспериментальным путем.

Изучение свойств растворов представляет интерес для развития теории и для решения ряда технических задач: создания антифризов на основе гликолей, в частности, малотоксичного пропиленгликоля с заданными свойствами для охлаждения двигателей внутреннего сгорания; увеличения сохранности пищевых продуктов и сохранения консервированной крови и трансплантантов в медицине; разработки составов теплоносителей для создания экономичных теплоаккумуляторов с заданными свойствами и в широком диапазоне температур; выбора оптимальных составов для обработки растений, пораженных вредителями, действие которых основано на разрушении природных антифризов, позволяющих насекомым переносить низкие температуры; создание моделей нефти и нефтепродуктов, позволяющих прогнозировать химические свойства отдельных компонентов нефти; моделирование термодинамических свойств расплавов с заданными свойствами и т. д.

При образовании гидратов значительно понижается температура замерзания водных растворов гликолей. На этом свойстве основано применение их как антифризов [1]. Гидратация молекул в растворах изучена недостаточно. Если посторонняя молекула в структуру льда не встраивается, то образуется эвтектическая механическая смесь льда и кристаллов вещества, называемая криогидратом. Для изучения свойств эвтектической смеси в основном применяют метод построения экспериментальных диаграмм плавкости. Растворы, содержащие гликоли, применяются в качестве антифризов, т. к. имеют температуру кристаллизации значительно ниже, чем температура кристаллизации чистых компонентов [1]. На рис. 1. приведена диаграмма плавкости бинарной системы этиленгликоль – вода.

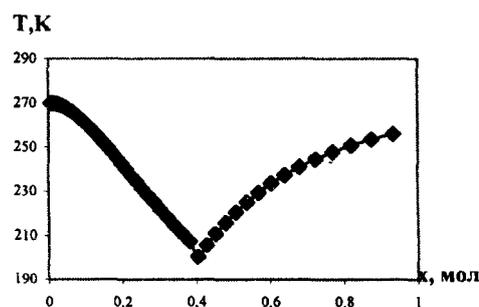
Вопросы определения параметров в точке эвтектики растворов на основе свойств чистых компонентов до сих пор не нашли своего решения.

Эвтектический состав и температура плавления бинарных систем получены предложенным нами методом [3]. Избыточная составляющая энергии Гиббса  $G^E$  отражает неидеальность раствора. Парциальные молярные избыточные энергии Гиббса компонентов раствора могут быть получены на ос-

нове экспериментальных данных о равновесии жидкость-твердое тело:

$$\Delta G_i^E = RT \ln \gamma_i, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура ликвидуса,  $\gamma_i$  – коэффициенты активности компонентов раствора,  $i = 1, 2$ .



*Рис. 1. Создание тепловых аккумуляторов, работающих на основе веществ с фазовым переходом в области низких и средних температур также базируется на изучении фазовых диаграмм жидкость – твердое тело, в основном получаемых методом низкотемпературного дифференциального термического анализа [2]*

Из экспериментальной информации по фазовому равновесию парциальные молярные избыточные энергии Гиббса можно также найти как разность энергий реальной и идеальной систем:

$$\Delta G_i^E = \Delta H_i^E (T(x_i) / T_i^0 - 1) - RT(x_i) \ln x_i, \quad (2)$$

где  $x_i$  – мольные доли компонентов раствора,  $\Delta H_i^E$  – парциальные энтальпии смешения,  $T_i^0$  – температуры плавления компонентов, образующих однокомпонентные фазы,  $T$  – температура смеси,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Если в растворе происходит образование ассоциатов молекул, то молярная масса компонентов может быть рассчитана по формуле:  $M_i = \lambda_i \mu_i$ , где  $\mu_i$  – молярная масса компонентов до смешения,  $\lambda_i$  – поправочные коэффициенты.

С учетом изменения молярной массы при образовании ассоциатов молекул эффективные молярные доли компонентов бинарной смеси [4]:  $z_1 = x_1 / [x_1 + \lambda x_2]$ ,  $z_2 = x_2 / [(x_1 / \lambda) + x_2]$ , где  $\lambda = \lambda_1 / \lambda_2$  – отношение числа молекул в ассоциатах чистых компонентов.

На основе введения эффективных мольных долей компонентов бинарного раствора и последую-

щей минимизации энергии Гиббса системы можно найти среднее соотношение молекул, отвечающее минимуму энергии Гиббса и характеризующее структуру раствора.

При постоянном давлении избыточную энергию Гиббса находим из уравнения, удовлетворительно описывающего кривую равновесия жидкость – твердое тело [3]:

$$\Delta G^E = z_1[\Delta H_1^E(T/T_1^0 - 1)] + z_2[\Delta H_2^E(T/T_2^0 - 1)] - RT(z_1 \ln z_1 + z_2 \ln z_2), \quad (3)$$

где  $z_i$  – эффективная молярная доля компонента раствора,  $i = 1, 2$ .

Среднее соотношение числа молекул в ассоциатах чистых компонентов  $\lambda$  характеризует устойчивую структуру раствора. Минимизация избыточной энергии по параметру  $\lambda$  приводит к уравнению Бернулли:

$$dT/dz_1 + f_1(z_1)T = f_2(z_1)T^2, \quad (4)$$

$$\text{где } f_1(z_1) = \frac{\alpha}{\frac{\Delta H_1^E}{R} - \alpha z_1}, \quad f_2(z_1) = -\frac{\beta + \ln(1-z_1)}{\frac{\Delta H_1^E}{R} - \alpha z_1},$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_1^E - \Delta H_2^E}{R},$$

$$\beta = \frac{\Delta H_2^E}{RT_2^0} - \frac{\Delta H_1^E}{RT_1^0}.$$

Получим зависимость, моделирующую  $T - z_1$  диаграмму фазового равновесия, представляющую собой сечение при  $P = const$  трехмерной  $P - T - z$  диаграммы состояния бинарной системы:

$$T(z_1) = [\Delta H_1^E z_1 + \Delta H_2^E (1 - z_1)] / \left\{ \frac{\Delta H_1^E}{T_1^0} z_1 + \frac{\Delta H_2^E}{T_2^0} (1 - z_1) - R[z_1 \ln z_1 + (1 - z_1) \ln(1 - z_1)] \right\}. \quad (5)$$

Энтальпию смешения  $\Delta H^E$  и парциальные энтальпии смешения  $\Delta H_i^E, i = 1, 2$  аппроксимируем рядом Редлиха-Кистера [4] методом наименьших квадратов.

Зависимость энтальпии смешения от состава раствора не всегда известна. Замена парциальных энтальпий смешения  $\Delta H_i^E$  энтальпиями фазового перехода чистых компонентов  $\Delta H_i^0, i = 1, 2$  также позволяет построить модель фазовой диаграммы.

Из условия экстремума функции (3) получено алгебраическое уравнение:

$$\ln \left[ (1 - z_1)^{-\frac{\Delta H_1^0}{R}} (z_1)^{-\frac{\Delta H_2^0}{R}} \right] = R^{-2} \Delta H_1^0 \Delta H_2^0 (1/T_2^0 - 1/T_1^0). \quad (6)$$

Решение системы уравнений (3 – 4) позволяет найти температуру плавления эвтектики и состав раствора в точках экстремума температуры. Оставляя в разложении функции в левой части (4) в сте-

пенной ряд члены второго порядка, получим алгебраическое уравнение второй степени. Решение уравнения имеет вид:

$$z_1 = \frac{3 + \frac{\Delta H_1^0}{\Delta H_2^0}}{3 - \frac{\Delta H_1^0}{\Delta H_2^0}} \pm \sqrt{\frac{(3 + \frac{\Delta H_1^0}{\Delta H_2^0})^2 + \frac{2\Delta H_1^0}{R} (\frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T_1^0}) - \frac{11}{3}}{(3 - \frac{\Delta H_1^0}{\Delta H_2^0})^2 + 3 - \frac{\Delta H_1^0}{\Delta H_2^0}}}. \quad (7)$$

Выбираем решения  $z \in (0, 1)$ . Подставляя  $z_1 = z$  в функцию  $T(z)$ , можно найти температуру плавления в эвтектической точке.

С помощью регрессии экспериментально полученных кривых ликвидуса можно рассчитать значения  $x_1^*$ ,  $x_2^*$ . Отсюда находим отношение коэффициентов  $\lambda = \lambda_1 / \lambda_2 = (z_2^* / z_1^*) / (x_2^* / x_1^*)$ . Отличие коэффициента  $\lambda$  от единицы свидетельствует о наличии отклонения от идеальности в изучаемой бинарной системе.

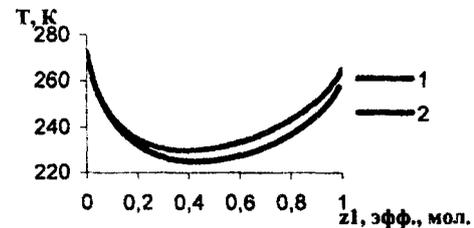


Рис. 2. Зависимость температуры плавления бинарной системы от эффективной молярной доли 1-ой компоненты, полученная расчетным путем по формуле (5): 1 – этиленгликоль – вода, 2 – диэтиленгликоль – вода

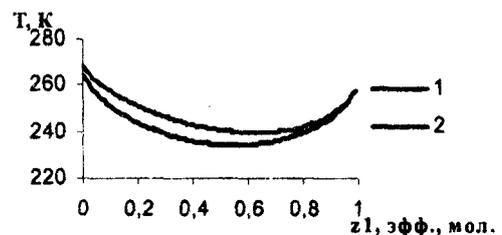


Рис. 3. Зависимость температуры плавления бинарной системы от эффективной молярной доли 1-ой компоненты, полученная расчетным путем по формуле (5): 1 – этиленгликоль – диэтиленгликоль, 2 – этиленгликоль – триэтиленгликоль

Таблица 1

**Расчет состава и температуры плавления двойной эвтектики  
в органических системах на основе гликолей**

Компоненты системы	Состав двойной эвтектики, $x$ , % мол.				Температура эвтектики $T$ , К			
	экспериментальный	расчетный*	относительная ошибка, $\Delta x / x$ , %	абсолютная ошибка, $\Delta x$	экспериментальная	расчетная**	относительная ошибка, $\Delta T / T$ , %	абсолютная ошибка, $\Delta T$ , К
НОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> ОН (этиленгликоль) Н <sub>2</sub> O	0,610	0,599 0,671	1,903 -10	0,011 -0,061	965	985,6 988,3	-2,13 -2,41	-20,6 -23,3
	0,390	0,401 0,329	-2,99 15,64	-0,011 0,061				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,430	0,431 0,438	-0,233 -1,86	-0,001 -0,008	910,6	910,6 910,6	0	0
NaCl	0,570	0,569 0,562	0,175 1,4	0,001 0,008				
NaF	0,340	0,341 0,322	-0,294 5,294	-0,001 0,018	954	948,1 948,3	0,6 0,6	5,9 5,7
NaCl	0,660	0,659 0,678	0,152 -2,73	0,001 -0,018				

Примечания: \* расчеты проводились с помощью численного метода Ньютона решения уравнения  $dT/dx = 0$  (верхнее значение) и с помощью формулы (5) (нижнее значение);

\*\* расчеты проводились по формуле (3).

Для идеальных систем информацию о составе и температуре плавления эвтектики возможно получить при наличии данных о теплоте и температуре плавления чистых компонентов.

Относительная ошибка между экспериментальными и расчетными значениями параметров рассчитывается следующим образом:

$$\Delta X / \Delta X = [(X_p - X_r) / X_p] \cdot 100\%.$$

Расчет состава и температуры кристаллизации тройной эвтектики в идеальных неорганических системах на основе солей натрия, а также в органических системах на основе циклогексана и  $n$ -алканов, представляет интерес для создания тепловых аккумуляторов [1 – 2]. Из экспериментальной информации по фазовому равновесию парциальные молярные избыточные энергии Гиббса можно найти как разность энергий реальной и идеальной систем.

На рис. 1 представлена расчетная кривая зависимости температуры плавления системы NaCl-NaF от мольной доли NaCl. На рис. 2 представлены результаты расчета зависимости температуры плавления системы C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> от мольной доли C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

Результаты проведенного математического моделирования параметров кристаллизации согласуются с данными [5], приведенными для бинарных эвтектик, входящих в тройную эвтектику Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaF-NaCl (табл. 2).

Расчетные параметры кристаллизации согласуются с экспериментальными данными, приведенными для бинарных эвтектик, входящих в тройную эвтектику циклогексан-октадекан-тетрадекан (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> – C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> – C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>) [6] (табл. 3).

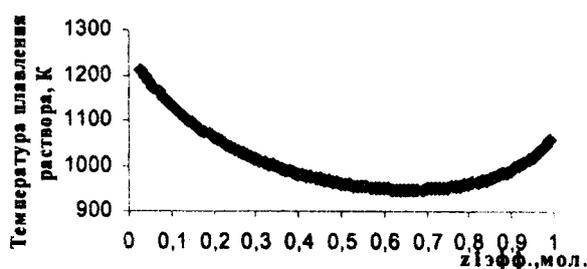


Рис. 4. Зависимость температуры плавления бинарной системы от мольной доли первого компонента:  $T$  – температура плавления системы NaCl – NaF,  $z_1$  – эффективная мольная доля NaCl

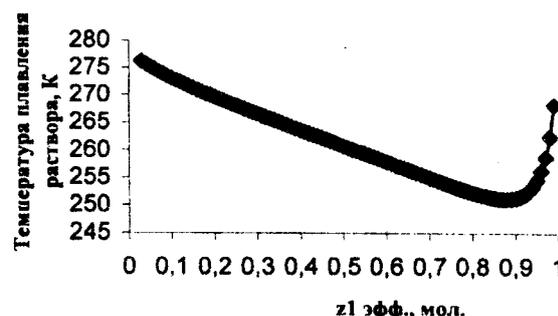


Рис. 5. Зависимость температуры плавления бинарной системы от мольной доли первого компонента:  $T$  – температура плавления системы C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> – C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>,  $z_1$  – эффективная мольная доля C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

По согласованным экспериментальным данным о кривых сосуществования идеальной системы можно определить температуру и теплоту фазового перехода и затем по формулам (3, 5) найти температуру кристаллизации эвтектики и состав в эвтектической точке.

Рассчитанные по данной методике параметры изучаемых эвтектических систем согласуются с результатами экспериментально определенных состава и температуры в точках экстремума бинарных растворов.

Поскольку рассчитанные по данной методике параметры изучаемых органических и неорганических эвтектических систем согласуются с результатами экспериментальных исследований данных сис-

тем, можно сделать вывод об отсутствии отклонений от идеальности в этих системах.

#### Литература

1. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 373 с.
2. Коган, В. Б. Гетерогенные равновесия / В. Б. Коган. – Л.: Химия, 1968. – 432 с.
3. Есина, З. Н. Водные растворы гликолей: избыточная энергия Гиббса и вопросы образования кластеров / З. Н. Есина, А. М. Мирошников, А. А. Третьяков // Сборник научных работ «Техника и технология пищевых производств». – Кемерово: Изд-во КемТИПП, 2005. – С. 71 – 76.

Таблица 2

Расчет состава и температуры плавления двойной эвтектики в неорганических системах на основе солей натрия

Компоненты системы	Состав двойной эвтектики, $x$ , % мол.				Температура эвтектики $T$ , К			
	экспериментальный	расчетный*	относительная ошибка, $\Delta x / x$ , %	абсолютная ошибка, $\Delta x$	экспериментальная	расчетная**	относительная ошибка, $\Delta T / T$ , %	абсолютная ошибка, $\Delta T$ , К
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,610	0,599 0,671	1,903 -10	0,011 -0,061	965	985,6 988,3	-2,13 -2,41	-20,6 -23,3
NaF	0,390	0,401 0,329	-2,99 15,64	-0,011 0,061				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,430	0,431 0,438	-0,233 -1,86	-0,001 -0,008	910,6	910,6 910,6	0 0	0 0
NaCl	0,570	0,569 0,562	0,175 1,4	0,001 0,008				
NaF	0,340	0,341 0,322	-0,294 5,294	-0,001 0,018	954	948,1 948,3	0,6 0,6	5,9 5,7
NaCl	0,660	0,659 0,678	0,152 -2,73	0,001 -0,018				

Примечания: \* расчеты проводились с помощью численного метода Ньютона решения уравнения  $dT/dx = 0$  (верхнее значение) и с помощью формулы (5) (нижнее значение);

\*\* расчеты проводились по формуле (3).

Таблица 3

Расчет состава и температуры плавления двойной эвтектики в органических системах на основе циклогексана и предельных углеводов

Компоненты системы	Состав двойной эвтектики, $x$ , % мол.				Температура эвтектики $T$ , К			
	экспериментальный	Расчетный*	относительная ошибка, $\Delta x / x$ , %	абсолютная ошибка, $\Delta x$	экспериментальная	расчетная**	относительная ошибка, $\Delta T / T$ , %	абсолютная ошибка, $\Delta T$ , К
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,954	0,952 0,952	0,21	0,002	270,9	268,3	0,96	2,6
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,046	0,048 0,048	-4,34	-0,002				
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,875	0,876 0,878	-0,5 -3,8	-0,004 -0,033	250,6	251,6 251,96	-0,4 -0,54	-1 -1,36
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,125	0,121 0,122	3,2 26,4	0,004 0,033				
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,873	0,884 0,884	-1,26	-0,011	-	277,3	-	-
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,123	0,116 0,116	5,7	0,007				