

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 517.958

З.Н. Есина, М.Р. Корчуганова, В.В. Мурашкин

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ

Представлена математическая модель фазового равновесия жидкость – твердое для бинарных и трехкомпонентных смесей при постоянном давлении, полученная минимизацией избыточной энергии Гиббса по параметру сольватации. Математическая модель не требует информации о взаимодействии в растворе, а основана только на данных о температуре и теплоте плавления чистых компонентов.

Ключевые слова: *равновесие жидкость – твердое, избыточная энергия Гиббса, минимизация по параметру сольватации, параметр ассоциации.*

Математическое моделирование фазового равновесия жидкость – твердое для бинарных и многокомпонентных смесей имеет значение для многих областей промышленности, таких, как химическая, пищевая, фармацевтическая и др. [1–4]. Основное применение методы математического моделирования находят при решении задач выбора составов и расчете термодинамических параметров антифризов, теплоаккумуляторов, теплозащитных покрытий, моделирования состава нефти, ректификации с использованием разделяющих агентов. Изучение равновесного состояния важно для всех процессов, где существует взаимодействие между твердым телом и жидкой фазой. Для таких процессов термодинамические свойства иногда трудно измерить экспериментально, особенно при экстремальных условиях (например, высокое давление, низкая температура и т.д.), и поэтому необходимо математическое моделирование. Разработка теоретических методов, позволяющих выбрать оптимальный состав антифризов и теплохладоаккумуляторов с требуемой температурой и теплотой плавления, является актуальной задачей, представляющей научный и практический интерес.

Равновесие жидкость – твердое может быть рассчитано многими способами [5, 6]. Термодинамические модели для рассмотрения фазового равновесия растворов могут быть классифицированы на две категории: модели коэффициента активности и модели уравнения состояния. Термин «прогнозирующие термодинамические модели» характеризует типы моделей, которые могут описывать фазовое равновесие при условии, что молекулярные структуры или физические свойства чистых компонентов в смеси известны. Прогнозирующие термодинамические модели также можно классифицировать на две категории: модели с использованием экспериментальных данных, например модель «UNIFAC» [5], в которой параметры взаимодействия найдены из экспериментальных данных и прогноз термодинамических свойств делается на основе существующих параметров для атомных групповых вкладов молекул, присутствующих в смеси; и модели без ис-

пользования экспериментальных данных (или априори прогнозирующие модели), например модель «COSMO-RS», в которой требуются только специфические атомные параметры и прогноз термодинамических свойств делается на основе квантовых химических вычислений, что дает необходимую информацию для оценки молекулярных взаимодействий в жидкостях. Кривые фазового равновесия могут дать информацию о характеристиках чистых компонентов и смеси. Достоверное определение фазового равновесия необходимо для корректного прогноза образования фаз и их композиций.

1. Минимизация избыточной свободной энергии Гиббса

Понятие термодинамического потенциала было введено Гиббсом по аналогии с потенциалом в механике. Термодинамический потенциал G^E назван потенциалом Гиббса, или изобарно-изотермическим потенциалом. В данной работе для построения математической модели применяется минимизация свободной энергии Гиббса по параметру сольватации λ , введенному как отношение числа молекул компонента А к числу молекул компонента В в молекулярном соединении, образующемся в растворе. Модель, в которой используется минимизация по параметру сольватации, может быть отнесена к прогнозирующей модели уравнения состояния, так как вначале предлагается модель уравнения состояния реальной системы, зависящая от параметра сольватации λ , а также потому, что она не требует ввода данных о взаимодействиях в растворе, а основана только на экспериментальных данных о температуре и энтальпии плавления чистых компонентов. Представленный метод вычисления равновесия твердое тело – жидкая фаза для бинарных систем позволяет получить выражение для температуры как функции мольной доли компонента смеси. Модель также может применяться для описания равновесия жидкость – пар и для систем твердое – твердое с образованием соединений в твердой фазе. Этот метод используется при расчете фазовых равновесий в тройных и многокомпонентных реальных системах, сопровождающихся сольватацией молекул в растворе и ассоциацией чистых компонентов. Преимуществом описываемого метода моделирования фазового равновесия является использование малого числа параметров, необходимых для расчета, для идеальных систем – это температура и энтальпия плавления чистых компонентов.

Избыточная свободная энергия Гиббса G^E является разностью между свободной энергией Гиббса реальной и идеальной систем. Для идеальных систем, где отсутствует взаимодействие между молекулами, избыточная свободная энергия Гиббса равна нулю. Таким образом, избыточная свободная энергия Гиббса является мерой взаимодействия в системе, причем она может быть положительной или отрицательной, что связано с видом взаимодействия.

Если за параметры состояния принимаются мольные доли компонентов в смеси x_i , температура T и давление P , то уравнение состояния фазы многофазной, многокомпонентной системы имеет вид [7]

$$dG^E = -S dT + V dP + \sum \mu_i dx_i,$$

где S – энтропия, V – объем, μ_i – химический потенциал компонента.

Условием равновесия системы является минимум внутренней энергии. Из этого условия следует, что $dU = 0$. Если температура и давление постоянны, то для равновесия системы, представляющей собой одну фазу, должны выполняться равенства

$$dT = 0, dP = 0, dG = 0. \quad (1)$$

В случае двухфазной системы для равновесия необходимо, чтобы были равны химические потенциалы фаз $\mu' = \mu''$ и выполнялись условия (1). Фазовая диаграмма жидкость – твердое бинарной системы может быть получена минимизацией свободной энергии Гиббса. Избыточная свободная энергия Гиббса бинарной системы дается выражением [7]

$$\Delta G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i,$$

где γ_i – коэффициент активности компонента, $i = 1, 2$; x_i – мольная доля i -го компонента.

Разность уравнений состояния бинарной системы, для реальной и идеальной равновесных фаз, можно представить в виде [7]

$$(-\Delta H^E/RT^2)dT + (\Delta V^E/RT)dP = \sum x_i d \ln \gamma_i,$$

где ΔH^E – энтальпия смешения; ΔV^E – избыточный объем; P – давление раствора; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Если происходит образование соединения чистых компонентов в растворе, то суммарная молярная масса i -го компонента с учетом числа молекул данного вида λ_i , входящих в соединение, может быть рассчитана по формуле: $\mu'_i = \lambda_i \mu_i$, где μ_i – молярная масса чистого компонента. Среднее соотношение числа молекул в сольватах чистых компонентов $\lambda = \lambda_1/\lambda_2$ характеризует устойчивую структуру раствора. С учетом изменения молярной массы эффективные мольные доли компонентов бинарной смеси вычисляются по формуле [7] $z_1 = x_1/(x_1 + \lambda x_2)$, $z_2 = x_2/(x_1/\lambda + x_2)$. В том случае, если из эксперимента известны данные о составе раствора x_1^3 , x_2^3 в точке экстремума температуры, можно найти отношение коэффициентов $\lambda = \lambda_1/\lambda_2 = (z_2^3/z_1^3)/(x_2^3/x_1^3)$. Одним из методов определения среднего параметра сольватации компонентов в растворе является вычисление λ_{cp} по формуле средней арифметической взвешенной, где в роли весов выступают концентрации одного из компонентов в точках возможных эвтектик:

$$\lambda_{cp} = \sum \lambda_j x_j^3.$$

Растворимость компонента, образующего однокомпонентную фазу в многофазной многокомпонентной смеси конденсированных сред при постоянном давлении описывается уравнением

$$d(\ln x_i \gamma_i)/dT = \Delta H_i / RT^2, \quad (2)$$

где ΔH_i – парциальная молярная теплота растворения i -го компонента в насыщенном им растворе.

Теплота перехода компонента, образующего твердую фазу, в жидкое состояние ΔH_i складывается из теплоты плавления $\Delta H_i^{пл}$ и дифференциальной теплоты разбавления компонента $\Delta H_i^{разб}$ до концентрации, соответствующей насыщенному раствору [7]. Теплота разбавления зависит от характера взаимодействия компонент в растворе и может быть как положительной, так и отрицательной. Поскольку теплота разбавления для большинства систем неизвестна, то расчет по уравнению (2) возможен лишь для идеальных систем, для которых $\gamma_i = 1$ и $\Delta H_i = \Delta H_i^{пл}$:

$$d(\ln x_i \gamma_i)/dT = \Delta H_i^{пл} / RT^2.$$

Теплота плавления $\Delta H_i^{пл}$ зависит от температуры:

$$\Delta H_i^{пл} = \Delta H_i^0 + (c_i^ж - c_i^т)(T - T_i^0),$$

где ΔH_i^0 – теплота плавления чистого i -го компонента при температуре T_i^0 ; $c_i^ж - c_i^т$ – молярные теплоемкости i -го компонента при постоянном давлении в жидком и твердом состояниях.

Отличие коэффициента λ от единицы свидетельствует о наличии отклонения от идеальности в бинарной системе и необходимости перехода к эффективным мольным долям. Для реальных систем, в которых возможно образование молекулярных соединений, называемых сольватами, необходимо в уравнении (2) сделать переход к эффективным мольным долям:

$$d(\ln z_i \gamma_i)/dT = \Delta H_i / RT^2,$$

где $\Delta H_i = \Delta H_i^{\text{пл}} + \Delta H_i^{\text{разб}} = \Delta H_i^0 + (c_i^{\text{ж}} - c_i^{\text{т}})(T - T_i^0) + \Delta H_i^{\text{разб}}$; ΔH_i^0 – энтальпия плавления и T_i^0 – температура плавления компонента, образующего однокомпонентную фазу.

В том случае, если теплоемкости в жидком и твердом фазовом состояниях различаются незначительно и диапазон температур плавления невелик, пренебрегая теплотой разбавления, парциальные коэффициенты активности можно представить в виде $\ln \gamma_i = \Delta H_i^0(1 - T_i^0/T)/(RT_i^0) - \ln z_i + \ln F_i(z_i)$, где $F_i(z_i)$ – произвольные функции от состава. При постоянном давлении и малом интервале температур плавления избыточную энергию Гиббса как функцию от эффективной молярной доли компонента находим из уравнения

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

Здесь $F(z_1) = z_1 F_1(z_1) + (1 - z_1) F_2(z_1)$ – функция, которая выбирается из условия термодинамической согласованности модели по методу Херингтона и Редлиха – Кистера [7]:

$$\int_0^1 \lg \gamma_1 / \gamma_2 dz_1 = 0.$$

Согласно этому уравнению, должны быть равны площади, ограниченные кривой $\lg \gamma_1 / \gamma_2$ и осями координат.

Минимизация избыточной энергии (3) по внутреннему параметру λ приводит к уравнению Бернулли:

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

где $f_1(z_1) = \alpha/(\Delta H_1^0/R - \alpha z_1)$, $f_2(z_1) = -[\beta + \ln(1 - z_1)/z_1]/(\Delta H_1^0/R - \alpha z_1)$,
 $\alpha = (\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0)/R$, $\beta = \Delta H_2^0/RT_2^0 - \Delta H_1^0/RT_1^0$.

Решение уравнения (4) имеет вид

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

Таким образом, минимизация избыточной энергии Гиббса ΔG^E по параметру сольватации λ позволяет найти уравнение, моделирующее Tz -диаграмму фазового равновесия. Эта диаграмма представляет собой сечение при $P = \text{const}$ трехмерной PTz -диаграммы состояния бинарной системы.

Из условия экстремума функции (5) получено алгебраическое уравнение

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

Уравнения (5), (6) позволяют найти температуру плавления эвтектики и состав раствора в точках экстремума температуры в случае их существования. Оставляя в разложении в степенной ряд функции в левой части (6) члены второго порядка, получим алгебраическое уравнение второй степени. Решение уравнения имеет вид

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

Мольная доля компонента в растворе не превышает единицы, поэтому выбираем решение $z \in (0,1)$. Подставляя $z_1 = z_1^3$ в функцию (5), можно найти температуру плавления в эвтектической точке.

В общем случае, если известна парциальная молярная теплота растворения i -го компонента в насыщенном им растворе ΔH_i , то в уравнениях (3) – (7) следует заменить энтальпию плавления чистого компонента ΔH_i^0 на ΔH_i .

2. Численные результаты

В табл. 1 приведены результаты расчета характеристик эвтектических систем, включающих гликоли и воду.

Таблица 1

**Расчет состава, температуры плавления эвтектики
и параметров сольватации и ассоциации в растворах гликолей**

Компоненты системы	Состав эвтектики x_1^3, x_2^3 масс	Температура эвтектики $T, ^\circ\text{C}$	Энтальпия плавления в точке эвтектики $\Delta H_{\text{пл}}^3$, кДж/моль	Коэффициент сольватации λ	Коэффициент ассоциации k
Этиленгликоль	0,6977	–62,7	8,306	0,97	0,98
Вода	0,3023				
Диэтиленгликоль	0,7306	–57,22	8,909	0,96	0,875
Вода	0,2694				
Триэтиленгликоль	0,6871	–48,81	9,897	0,94	0,75
Вода	0,3129				
Этиленгликоль	0,4364	–38,64	12,455	1	1,037
Диэтиленгликоль	0,5636				
Триэтиленгликоль	0,4688	–29,87	15,475	1	0,917
Диэтиленгликоль	0,5312				

На рис. 1 приведена кривая, моделирующая среднюю температуру плавления системы (этиленгликоль – вода); точками, соединенными ломаными линиями, показаны возможные в данной системе эвтектики. На рис. 2 приведены кривые $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ для системы (этиленгликоль – вода), полученные в результате предварительного моделирования и проведения процедуры термодинамического согласования. На рис. 3 приведены кривые $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ для системы (этиленгликоль – вода), полученные в результате проведения процедуры термодинамического согласования.

Из условия термодинамической согласованности построенной модели определяется коэффициент ассоциации $k = k_1 / k_2$, имеющий смысл отношения числа молекул компонента А, объединившихся в кластер до образования раствора или непосредственно в данном растворе, к числу молекул в кластере компонента В. Это позволяет построить кривые ликвидуса, близкие к экспериментально найденным (рис. 3).

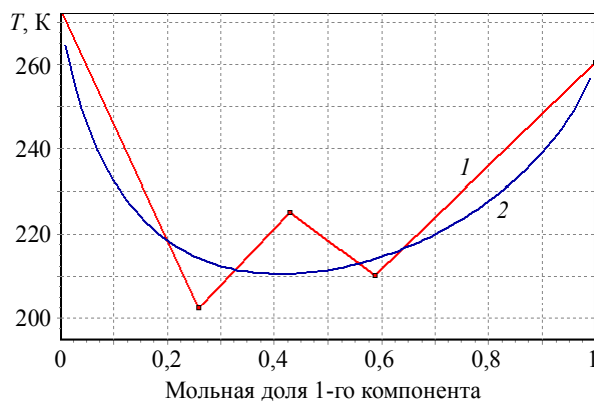


Рис. 1. Средняя температура плавления раствора (этиленгликоль – вода); точками показаны предполагаемые эвтектики

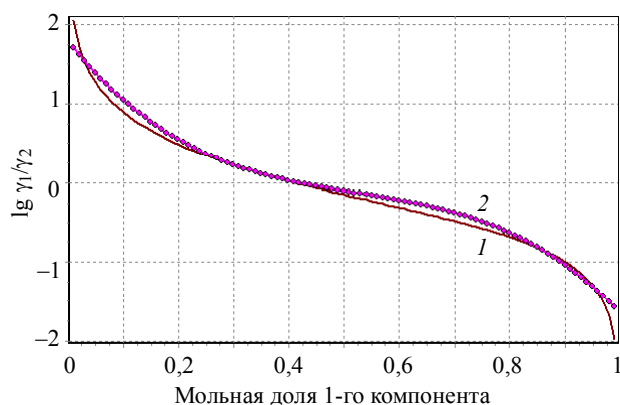


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma_1 / \gamma_2$ от мольной доли первого компонента в бинарной смеси (этиленгликоль – вода); кр. 1 – расчет по модели; кр. 2 – результат термодинамического согласования

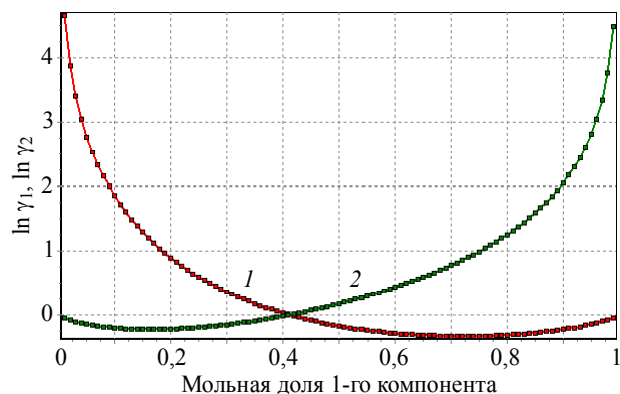


Рис. 3. Зависимости $\ln \gamma_1, \ln \gamma_2$ от мольной доли первого компонента в бинарной смеси (этиленгликоль – вода)

В том случае, если кривые $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ удовлетворяют условию термодинамической согласованности, представим их в виде ряда Редлиха – Кистера

$$\ln \gamma_1 = z_2^2 [B + C(3z_1 - z_2)], \ln \gamma_2 = z_1^2 [B + C(z_1 - 3z_2)] \quad (8)$$

или аппроксимируем их уравнениями Ван-Лаара

$$\ln \gamma_1 = A[Bz_2/(Az_1 + Bz_2)]^2, \ln \gamma_2 = B[Az_1/(Az_1 + Bz_2)]^2.$$

По эвтектическим данным: z_1^3 , z_2^3 , $\ln \gamma_1^3$, $\ln \gamma_2^3$ находим коэффициенты моделей Редлиха – Кистера и Ван-Лаара.

Используя полученные выражения для логарифмов коэффициентов активности, находим функции (рис. 4 – 7), аппроксимирующие экспериментально определенные кривые ликвидуса для систем: (этиленгликоль – вода) и насыщенных жирных кислот.

Найдем состав раствора на ветвях ликвидуса в зависимости от температуры по формулам:

$$\ln v_1 = \Delta H_1^0/R T_1^0 (1 - T_1^0/T) - \ln \gamma_1, \ln w_2 = \Delta H_2^0/R T_2^0 (1 - T_2^0/T) - \ln \gamma_2,$$

где v_1 – мольная доля 1-го компонента раствора на левой ветви кривой ликвидуса; w_2 – мольная доля 2-го компонента раствора на правой ветви кривой ликвидуса; $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ – логарифмы коэффициентов активности по модели Редлиха – Кистера, рассчитанные по формулам (7).

На рис. 4 можно видеть, что экспериментальные данные [8], полученные для левой и правой ветвей кривых ликвидуса, имеют хорошее согласие с расчетными кривыми.

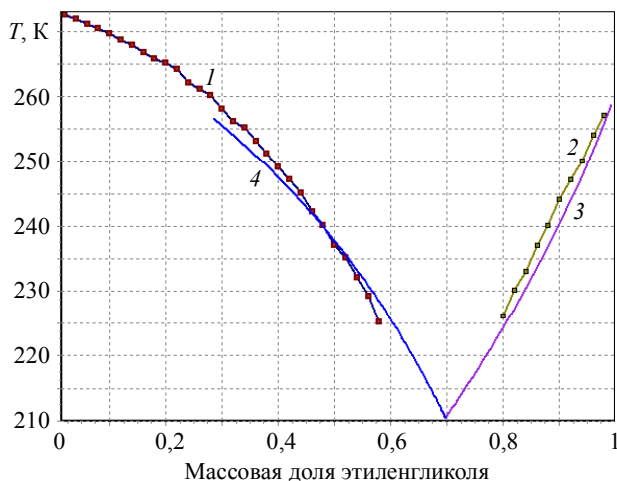


Рис. 4. Зависимость температуры плавления раствора (этиленгликоль – вода) от массовой доли этиленгликоля. кр. 1, 2 – эксперимент [8], кр. 3 и 4 – расчет по модели

Для бинарных эвтектик, входящих в тройную эвтектику $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaF} - \text{NaCl}$, проведено математическое моделирование параметров кристаллизации. Полученные результаты (табл. 2) согласуются с данными, приведенными в [9].

Относительная ошибка между экспериментальными и расчетными значениями параметров:

$$\Delta X/X = [(X_{\text{эксп}} - X_{\text{расч}})/X_{\text{эксп}}] \cdot 100 \, \%.$$

Таблица 2

Расчет состава и температуры плавления эвтектики
в неорганической бинарной системе

Компоненты системы	Состав эвтектики, x, мол.			Температура эвтектики, T, К		
	Эксперимент [9]	Расчет	Относит. ошибка $\Delta x/x, \%$	Эксперимент [9]	Расчет	Относит. ошибка $\Delta T/T, \%$
Na ₂ CO ₃	0,610	0,599	1,903	985,00	985,6	-0,06
NaF	0,390	0,401	- 2,99			
Na ₂ CO ₃	0,430	0,431	-0,233	910,6	910,6	0
NaCl	0,570	0,569	0,175			
NaF	0,340	0,341	-0,294	954	948,1	0,6
NaCl	0,660	0,659	0,152			

В табл. 3 приведены экспериментальные и расчетные параметры эвтектических точек в системах насыщенных жирных кислот.

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения состава и температуры плавления
эвтектики в бинарных системах насыщенных жирных кислот

Компоненты системы	Состав эвтектики, x, мол.			Температура эвтектики, T, К		
	Эксперимент	Расчет	Относит. ошибка $\Delta x/x, \%$	Эксперимент	Расчет	Относит. ошибка $\Delta T/T, \%$
Лауриновая	0,7 [3]	0,669	4,43	308,45	307,95	0,16
Миристиновая	0,3 [3]	0,331	-10,33			
Лауриновая	0,849 [4]	0,846	0,35	312,31	313,6	-0,41
Стеариновая	0,151 [4]	0,154	- 2,99			
Капроновая	0,848 [4]	0,891	-10,22	299,28	301,33	0,68
Пальмитиновая	0,152 [4]	0,109	28,28			

Моделирование состава и температуры плавления тройной эвтектики осуществлялось на основе результатов расчета бинарных систем. Расчет состава и температуры кристаллизации тройной эвтектики проводили по алгоритму [9]. Проводится минимизация целевой функции $W(x_3^3)$, с этой целью вычисляется такое значение x_3^3 , что $W(x_3^3) < W(x_3 < x_3^3)$;

$$W(x_3^3) = \{x_1^{13} \exp[(\Delta H_1^0/\Delta H_3^0)\ln(x_3^3/x_3^{13})] + x_3^{23} \exp[(\Delta H_2^0/\Delta H_3^0)\ln(x_3^3/x_3^{23})] + x_3^3 - 1\}^2,$$

где x_i^3 – мольная доля i -го компонента в тройной эвтектике; x_i^{ik} – мольная доля i -го компонента в бинарной эвтектике, образованной компонентами i и k ; ΔH_i^0 – мольная теплота плавления чистого i -го компонента.

Рассчитываются мольные доли первого x_1^3 и второго x_2^3 компонентов в тройной эвтектике:

$$x_i^3 = x_i^{i3} \left(x_3^3 / x_3^{i3} \right)^{\Delta H_i^0 / \Delta H_3^0}, i = 1, 2.$$

По формуле

$$(T^3)^{-1} = (T_{ik}^3)^{-1} + R / \Delta H_i^0 \ln(x_i^3/x_i^{ik}), (i, k=1, 2, 3)$$

определяется температура кристаллизации тройной эвтектики T^3 . Здесь T_{ik}^3 – температура плавления двойной эвтектики, включающей компоненты i и k .

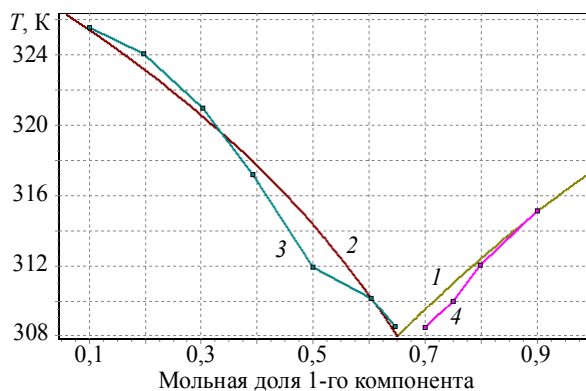


Рис. 5. Экспериментальные данные [3], полученные для левой и правой ветвей кривых ликвидуса в системе (лауриновая кислота – миристиновая кислота) (кр. 3 и 4) и расчетные кривые (кр. 1 и 2)

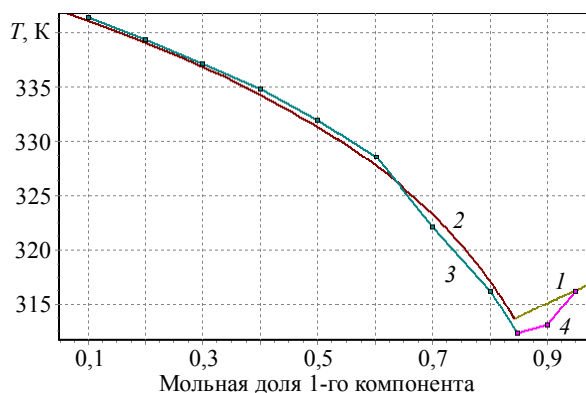


Рис. 6. Экспериментальные данные [4], полученные для левой и правой ветвей кривых ликвидуса в системе (лауриновая кислота – стеариновая кислота) (кр. 3) и расчетные кривые (кр. 1 и 2)

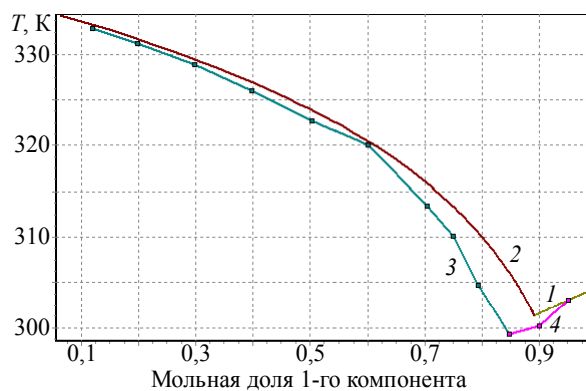


Рис. 7. Экспериментальные данные [4], полученные для левой и правой ветвей кривых ликвидуса в системе капроновая кислота – пальмитиновая кислота (кр. 3 и 4) и расчетные кривые (кр. 1 и 2)

Модель, основанная на опытных данных о температуре и теплоте плавления чистых компонентов, входящих в тройную систему, может использоваться при прогнозировании температур плавления эвтектик трехкомпонентных систем. Рассчитанные по данной методике параметры изучаемых эвтектических систем согласуются с результатами экспериментально определенных состава и температуры в точках эвтектики трехкомпонентных систем (табл. 5).

Таблица 5

**Расчет состава и температуры плавления эвтектики
в неорганической трехкомпонентной системе**

Компоненты системы	Состав эвтектики, x , мол.			Температура эвтектики, T , К		
	Эксперимент [9]	Расчет	Относит. ошибка $\Delta x/x$, %	Эксперимент [9]	Расчет	Относит. ошибка $\Delta T/T$, %
Na_2CO_3	0,370	0,330	10,8	854	857,572	-0,418
NaF	0,220	0,218	0,9			
NaCl	0,410	0,452	-10,2			

В табл. 6 приведены результаты расчета эвтектических параметров в тройной системе насыщенных жирных кислот.

Таблица 6

**Экспериментальные и расчетные значения теплоты и температуры плавления
эвтектики в трехкомпонентной системе насыщенных жирных кислот**

Молекулярное соединение	Теплота кристаллизации ΔH , Дж/моль				Температура эвтектики T , К			
	Эксперимент [10]	Расчет	Отн. ошибка $\Delta H/H$, %	Абс. ошибка, ΔH	Эксперимент	Расчет	Отн. ошибка $\Delta T/T$, %	Абс. ошибка ΔT , К
$\text{Ми}_6(\text{Па Ст})_4$	155720	152026,0	2,37	3694	320,6	320,7	0,05	0,1
$[\text{Ми}_6(\text{Пе Ст})] \cdot 2$	139900	134056,5	4,18	5843,5	324,4	318,24	1,9	6,16
$[\text{Пе}_3(\text{Па Ст})] \cdot 2$	154200	170606,2	10,6	16406,2	325,3	319,62	1,75	5,68

Заключение

В заключение отметим, что предлагаемая математическая модель может использоваться для построения кривых ликвидуса бинарных систем жидкость – твердое, при прогнозировании составов и температур плавления эвтектик бинарных и многокомпонентных систем, а также для уточнения формул возможных молекулярных соединений в изучаемой системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rocha S.A., Guirardello R. An approach to calculate solid-liquid phase equilibrium for binary mixtures // Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 281. P. 12–21.
2. Tumakaka F.I., Prihodko V., Sadowski G. Modeling of solid-liquid equilibria for systems with solid-complex phase formation // Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 260. P. 98–104.
3. Costa M.C., Krahenbuhl M.A., Meirelles A.J.A., et al. High pressure solid-liquid equilibria of fatty acids // Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 253. P. 118–123.
4. Costa M.C., Rolemberg M.P., Boros L.A.D., et al. Solid-Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. P. 30–36.

5. Domanska U., Goskowska M. Experimental solid + liquid equilibria and excess molar volumes of alkanol + hexylamine mixtures: Analysis in terms of the ERAS, DISQUAC and Mod. UNIFAC models // Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 216. P. 135–145.
6. Khimeche K., Dahmani A. Measurement and prediction of (solid + liquid) equilibria of (alkanediamine + biphenyl) mixtures // J. Chem. Thermodynamics. 2006. V. 38. P. 1192–1198.
7. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
8. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 373 с.
9. Мариничев А.Н., Турбович М.Л., Зенкевич И.Г. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ: Справ. изд. Л.: Химия, 1990. 256 с.
10. Доценко С.П. Марцинковский А.В., Данилин В.Н. // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем [Электронный ресурс]. 2004. Вып. 1. URL: <http://www.kubstu.ru/th/fams/dopoln3.htm>

Есина Зоя Николаевна

Корчуганова Маргарита Рашидовна

Мурашкин Виталий Васильевич

Кемеровский государственный университет

E-mail: ezn2@rambler.ru, markarina@mail.ru, zitner@mail.ru

Поступила в редакцию 17 февраля 2011 г.