

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ОПИСАНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ПЯТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С АССОЦИИРОВАННЫМ КОМПОНЕНТОМ

© 2012 А. М. Рудаков, М. С. Митрофанов, В. В. Сергиевский

Национальный ядерный исследовательский университет, Каширское ш., 31, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 09.04.2012 г.

Аннотация. Для бинарных смесей неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, получено уравнение для описания зависимостей избыточной мольной энтальпии от состава. Параметрами уравнения являются термодинамические константы и стандартные мольные энтальпии молекулярной ассоциации. Обоснован и формализован метод моделирования концентрационной зависимости давления пара по результатам параметрической идентификации зависимости избыточной мольной энтальпии от состава смеси. Для ряда систем получены результаты, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Ключевые слова: константы ассоциации, равновесие жидкость — пар, неэлектролиты, кластерная модель.

ВВЕДЕНИЕ

Смеси полностью взаиморастворимых веществ, демонстрирующие положительное отклонение от закона Рауля, находят широкое применение в различных областях промышленности. Термодинамическое поведение системы во многом определяется зависимостью химического потенциала компонентов от состава смеси. Химический потенциал при некоторой концентрации системы может быть рассчитан непосредственно из данных по давлению насыщенного пара над смесью с применением тех или иных модельных представлений.

Ранее [1] предложена модель ассоциированных растворов, параметрами которой являются константы ассоциации неэлектролита. В аналитическом виде были обоснованы уравнения для коэффициентов активности компонентов. Установлено, что уравнения модели адекватно описывают зависимость давления пара над растворами спиртов в галогенированных алканах, а качественные и количественные результаты практически полностью совпадают с выводами, сделанными ранее [2] при использовании кластерной модели ассоциации.

В литературе имеются многочисленные экспериментальные данные по избыточным мольным энтальпиям растворов, H_m^E . Значительный интерес представляет исследование возможности находде-

ния химического потенциала компонентов системы по данным об H_m^E . Целью данной работы является, во-первых, обоснование зависимости H_m^E от концентрации системы в рамках исследуемой модели ассоциации, и, во-вторых, установление возможности расчета концентрационной зависимости давления пара над раствором с использованием оценок параметров (констант термодинамического равновесия ассоциации), полученных при моделировании концентрационной зависимости избыточной мольной энтальпии H_m^E .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Обобщая полученный в [1] результат на случай образования ассоциатов с произвольным числом ассоциации, для коэффициентов активности компонентов можно записать следующие уравнения:

$$\ln f_s = x \frac{\sum_{i=0}^{\infty} ik_i x^i}{\sum_{i=0}^{\infty} k_i x^i} \quad \text{и} \quad \ln f = \ln \left(\frac{\sum_{i=0}^{\infty} k_i}{\sum_{i=0}^{\infty} k_i x^i} \right) - x_s \frac{\sum_{i=0}^{\infty} ik_i x^i}{\sum_{i=0}^{\infty} k_i x^i} \quad (1)$$

Здесь k_i — термодинамические константы равновесия процессов ассоциации i молекул одного из компонентов, x и f — мольная доля и коэффициент активности ассоциированного компонента, x_s и f_s — мольная доля и коэффициент активности неассоциированного компонента. В этом случае

для избыточной мольной энергии Гиббса будет справедливо уравнение:

$$G_m^E = xRT \ln \left(\frac{\sum_{i=0} k_i}{\sum_{i=0} k_i x^i} \right). \quad (2)$$

С использованием уравнения Гиббса — Гельмгольца и (2) для избыточной мольной энтальпии раствора H_m^E находим:

$$H_m^E = RT^2 x \left(\frac{\sum_i (\partial \ln k_i / \partial T) k_i x^i}{\sum_i k_i x^i} - \frac{\sum_i (\partial \ln k_i / \partial T) k_i}{\sum_i k_i} \right). \quad (3)$$

Из уравнения, связывающего стандартную энергию Гиббса с константой термодинамического равновесия реакции ассоциации, и уравнения Гиббса — Гельмгольца следует, что $\partial \ln k_i / \partial T = \Delta H_i^o / (RT^2)$. Здесь ΔH_i^o — изменения стандартных мольных энтальпий для процессов присоединения i молекул к произвольно выбранной молекуле ассоциирующего компонента. Итоговое уравнение концентрационной зависимости для избыточной мольной энтальпии раствора H_m^E имеет вид:

$$H_m^E = x \left(\frac{\sum_i \Delta H_i^o k_i x^i}{\sum_i k_i x^i} - \frac{\sum_i \Delta H_i^o k_i}{\sum_i k_i} \right). \quad (4)$$

Ограничим анализ термодинамического поведения ассоциированных систем двумя случаями: образованием соединений вида B_2 и B_3 и образованием соединений вида B_2 , B_3 и B_4 . Для упрощения изложения будем использовать подстрочные индексы «2», «3» и «4» для обозначения величин, относящихся к димерам, тримерам и тетрамерам соответственно. Таким образом, если анализ ограничивается образованием соединений вида B_2 и B_3 , уравнение для H_m^E имеет вид:

$$H_m^E = x^2 \left(\frac{k_2 \Delta H_2^o + k_3 \Delta H_3^o x}{1 + k_2 x + k_3 x^2} - \frac{k_2 \Delta H_2^o + k_3 \Delta H_3^o}{1 + k_2 + k_3} \right). \quad (5)$$

В свою очередь при образовании соединений вида B_2 , B_3 и B_4 уравнение для H_m^E имеет вид:

$$H_m^E = x \left(\frac{k_2 \Delta H_2^o x + k_3 \Delta H_3^o x^2 + k_4 \Delta H_4^o x^3}{1 + k_2 x + k_3 x^2 + k_4 x^3} - \frac{k_2 \Delta H_2^o + k_3 \Delta H_3^o + k_4 \Delta H_4^o}{1 + k_2 + k_3 + k_4} \right). \quad (6)$$

В уравнении (5) содержится 4 параметра, а в уравнении (6) — 6 параметров.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для задачи моделирования давления пара исходными данными являются концентрационные зависимости давления пара над раствором и избыточной молярной энтальпии смешения при постоянной температуре. В работе проводился анализ следующих бинарных систем: 2-метил-2-пропанол + 1-бромбутан, 1,4-диметилпиперазин + н-гептан, 2-диэтиламиноэтиламин + н-гептан, 3-диэтиламинопропиламин + н-гептан, 1,4-диметилпиперазин + циклогексан. Неидеальность этих систем, как принято считать, обусловлена молекулярной ассоциацией компонента, указанного первым.

На первом этапе работы была проверена адекватность описания давления пара над раствором математическими моделями, применявшимися в работе. Оценка параметров математической модели сводится к задаче оптимизации, в которой минимизируется сумма квадратов отклонений выходных данных модели от данных, полученных в ходе эксперимента. В рассматриваемой задаче целевая функция, очевидно, имеет несколько локальных экстремумов. Данное обстоятельство обуславливает необходимость применения методов оптимизации, способных осуществлять поиск глобального минимума.

В качестве критерия оптимизации использовали величину стандартного отклонения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^v (Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}})^2}{v - b - 1}}, \quad (7)$$

где $Y_{j,\text{exp}}$ и $Y(\theta)_{j,\text{mod}}$ — экспериментальное и расчетное значения некоторого экспериментального термодинамического свойства в j -ой точке, v — количество экспериментальных точек, b — число эмпирических параметров θ в уравнении модели. Средняя относительная погрешность определялась по формуле:

$$\Delta = \frac{\sum_{j=1}^v \sqrt{\left(\frac{Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}}}{Y_{j,\text{exp}}} \right)^2}}{v} \cdot 100, \%. \quad (8)$$

Поставленная задача решалась как задача глобальной оптимизации при помощи метода мультистарта [3]. Этот метод заключается в случайном или детерминированном выборе некоторого множества точек в области поиска. Из каждой точки делается спуск в локальный минимум с помощью

любого из методов оптимизации. В представленной работе для поиска локального минимума использовался метод Ньютона — Рафсона.

Как показано в табл. 1—2, для всех систем при выборе в качестве неассоциированного компонента производных алканов были получены решения, с высокой точностью описывающие давление пара над раствором. Предположение об обратном приводит к неадекватному описанию давления пара. Анализ, выполненный для раствора аминов и 1,4-диметилпиперазина в алканах, за исключением системы 1,4-диметилпиперазин+циклогексан, свидетельствует об образовании димеров и тримеров. Аналогичный расчет для раствора 2-метил-2-пропанола в 1-бромбутане свидетельствует об образовании димеров и тетрамеров.

На втором этапе работы проводился расчет давления пара над раствором по оценкам констант ассоциации моделей, полученных при решении задачи параметрической идентификации модели, описывающей избыточную молярную энтальпию.

В отличие от моделирования давления пара, для энтальпии было обнаружено множество решений, приблизительно с одинаковой точностью описывающих избыточную молярную энтальпию, но значительно различающихся по найденным оценкам параметров.

Существенную сложность представляло то обстоятельство, что параметры модели, отвечающие наилучшему описанию концентрационных зависимостей энтальпии, неудовлетворительно описывали давление пара над раствором. При этом данное решение не имело заметного преимущества перед найденными с помощью мультистарта решениями в точности описания энтальпии. Как следует из табл. 2, для системы 1-бромбутан+2-метил-2-пропанол решение для энтальпии, соответствующее глобальному оптимуму, обеспечивает ее моделирование со средней относительной погрешностью, равной 2.5%. Однако полученные из этого решения константы ассоциации при подстановке в уравнения для коэффициентов активности, опи-

Таблица 1. Результаты моделирования давления пара в некоторых бинарных системах в предположении об образовании димеров и тримеров первого компонента

Система	T, K	k_2	k_3	$\Delta, \%$	$\sigma, \text{кПа}$
2-диэтиламиноэтиламин + н-гептан [4]	298.15	1.0	0.3	0.4	0.02
3-диэтиламинопропиламин + н-гептан [5]	303.15	1.7	0.4	1.2	0.1
1,4-диметилпиперазин + н-гептан [6]	303.15	0.3	0.1	0.2	0.01
1,4-диметилпиперазин + циклогексан [6]	303.15	0.4	0	0.5	0.1

Таблица 2. Моделирование давления пара и расчет давления пара по результатам описания избыточной молярной энтальпии для системы 1-бромбутан+2-метил-2-пропанол [7] при 298.15 К в предположении об образовании ди-, три- и тетрамеров 2-метил-2-пропанола

Способ получения значений параметров	k_2	k_3	k_4	σ_1	σ_2	σ_3	$\Delta, \%$	$\sigma, \text{кПа}$
Моделирование давления пара	6	0	2	—	—	—	0.5	0.1
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 1	21	1	2	6	1	1	3.4	0.2
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 2	3	36	4	4	4	1	55	4.1
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 3	14	13	4	4	4	2	18	1.4
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 4	3	22	4	3	3	2	45	3.4
Расчет давления пара по энтальпии, кластер 5	2	11	3	2	2	2	33	2.6
Расчет давления пара по энтальпии, решение, соответствующее глобальному оптимуму для энтальпии	2	7	1	—	—	—	19	1.5

сывают давление пара с относительной погрешностью, превышающей 19%. Также наилучшее решение для энтальпии качественно противоречит данным, полученным при моделировании давления пара: по этому решению можно сделать вывод о преимущественном образовании тримеров в растворе. Вследствие этого для каждой химической системы собиралась статистика решений и исследовалась их воспроизводимость.

Для системы 2-метил-2-пропанол + 1-бромбутан использовалась модель с тремя константами ассоциации, для остальных, слабо ассоциированных систем, использовалась модель с двумя константами. При выборе в качестве ассоциированного компонента аминов, пиперазина и спирта было выявлено, что полученные решения начинают сходиться к нескольким точкам, что обуславливает возможность применения методов кластерного анализа.

На рис. 1 показаны значения констант ассоциации для оценок, полученных при решении задачи идентификации для системы 1,4-диметилпиперазин+n-гептан. Поиск решений проводился методом мультистарта при 100 стартовых точках и следующих ограничениях:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < k_j < 40 \\ -20000 < \Delta H_j < 0 \end{array} \right\}. \quad (9)$$

Полученные решения для констант ассоциации неравномерно распределены по координатной

плоскости и могут быть сгруппированы в несколько кластеров. Аналогичная ситуация наблюдалась для всех рассмотренных в работе систем. С помощью методов кластерного анализа можно выделить центры масс и среднеквадратичные отклонения констант ассоциации σ_i для скоплений оценок параметров и таким образом получить несколько вариантов решений. Поскольку параметры моделей имеют явный физический смысл, возможна экспертная оценка найденных кластеров решений и дальнейшее моделирование давления пара над раствором.

Рассмотрим подробнее анализ химической системы 1-бромбутан+2-метил-2-пропанол. В качестве исходных данных для кластеризации взята статистика из 100 запусков метода глобальной оптимизации при 150 стартовых точках и таких же ограничениях на параметры, как в (9).

Поскольку из анализа данных, описывающих давление пара, следует, что в растворе образуются ди- и тетрамеры, использовалась модель с тремя константами ассоциации. Примененный к выборке решений кластерный анализ обеспечивает пять вариантов для рассмотрения экспертом, которые вместе с характеристиками кластеров и результатами моделирования давления пара приведены в табл. 2. Графики зависимостей приведены на рис. 2.

На рис. 3—4 приведены результаты моделирования давления пара над раствором для рассмотренных в работе слабо ассоциированных химиче-

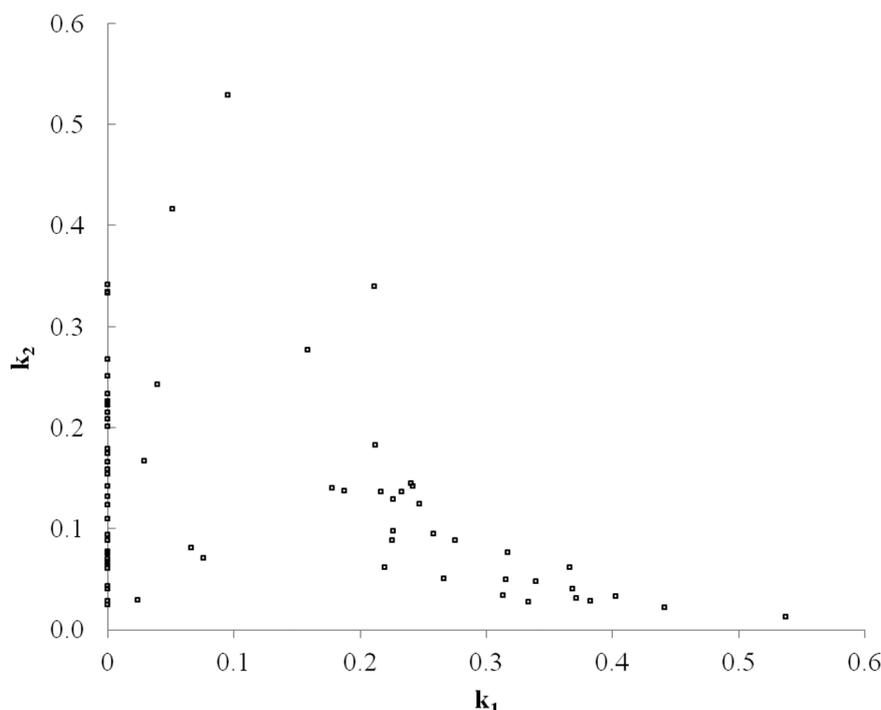


Рис. 1. Фрагмент множества решений для системы 1,4-диметилпиперазин+n-гептан при 303.15 К

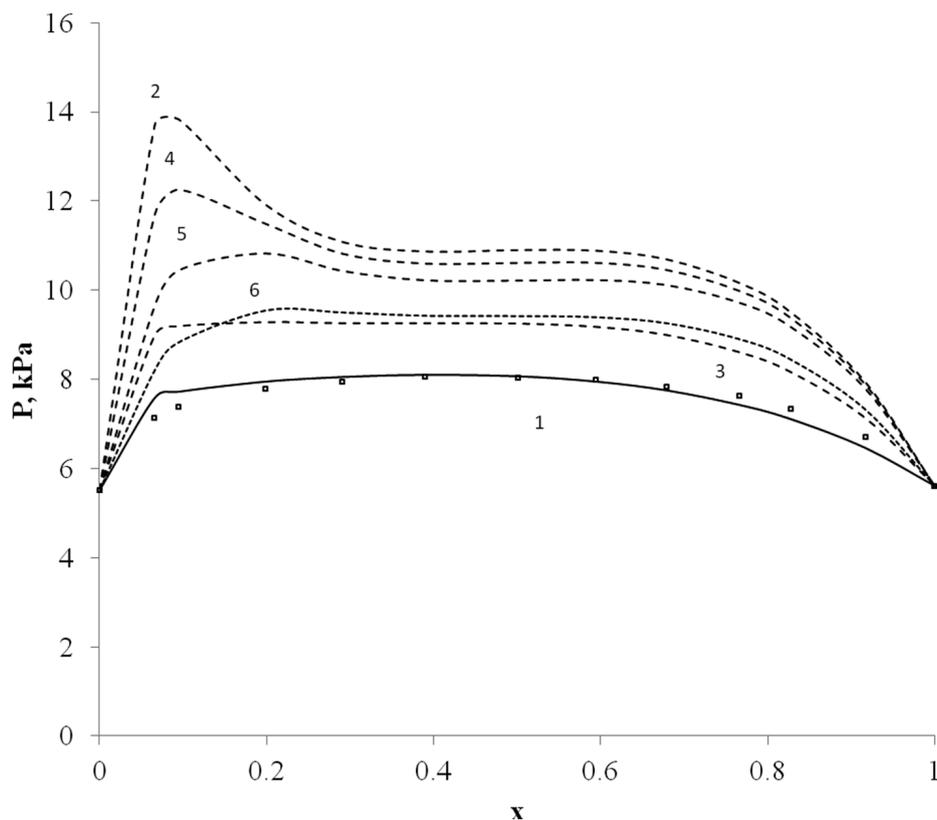


Рис. 2. Давление пара в системе 1-бромбутан — 2-метил-2-пропанол (x) при температуре 298.15 К. Линиями показаны результаты моделирования для различных кластеров решений (1—5) и для параметров, соответствующих глобальному оптимуму для модели, описывающей энтальпию (6) при выборе в качестве растворителя 1-бромбутана

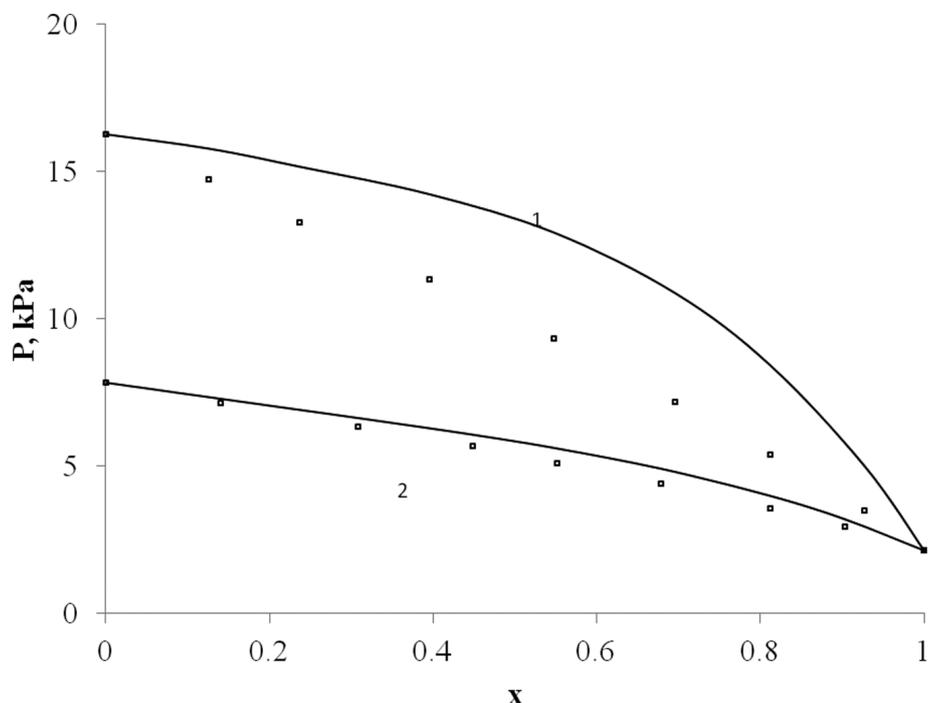


Рис. 3. Давление пара в системах 1,4-диметилпиперазин (x) — циклогексан (1), 1,4-диметилпиперазин (x) — н-гептан (2) при температуре 303.15 К. Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя алкана

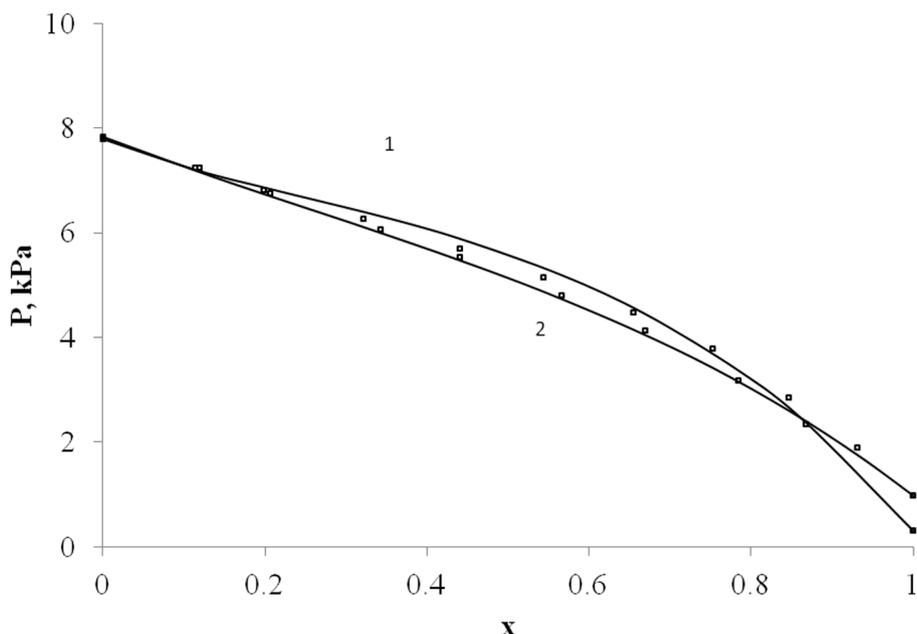


Рис. 4. Давление пара в системах 2-диметиламиноэтиламин (x) — н-гептан (1), 3-диэтиламинопропиламин (x) — н-гептан (2) при температуре 303.15 К. Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя алкана

ских систем. Для системы 1,4-диметилпиперазин + циклогексан не удалось добиться удовлетворительных результатов моделирования, что, возможно, связано с энтропийным фактором, который не учитывается математической моделью. Для остальных систем найдены удовлетворительные решения, описывающие давление пара. Результаты моделирования приведены в табл. 3. Несмотря на некоторые различия в оценках констант, полученные данные демонстрируют качественное сходство результатов моделирования по давлению пара и моделирования по энтальпии.

ВЫВОДЫ

Для бинарных смесей неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, получено уравнение для описания зависи-

мости избыточной мольной энтальпии от состава. В рамках рассматриваемой модели был формализован и проверен метод расчета концентрационной зависимости давления пара по результатам оценок параметров, полученных при моделировании избыточной мольной энтальпии. Полученные решения находятся в хорошем количественном и качественном соответствии с оценками параметров, найденными при моделировании давления пара. Качественный вывод об ассоциированном компоненте в исследованных системах полностью согласуется с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков А. М., Митрофанов М. С., Сергиевский В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. № 2. С. 233—238.

Таблица 3. Результаты моделирования концентрационной зависимости давления пара по избыточной мольной энтальпии в некоторых бинарных системах в предположении об образовании димеров и тримеров первого компонента

Система	T , К	k_2	k_3	Δ , %	σ , кПа
2-диэтиламиноэтиламин + н-гептан [4]	298.15	0.8	0	6.5	0.3
3-диэтиламинопропиламин + н-гептан [5]	303.15	3.1	0.4	5.2	0.3
1,4-диметилпиперазин + н-гептан [6]	303.15	0.6	0.2	9.1	0.4
1,4-диметилпиперазин + циклогексан [6]	303.15	6.1	1.8	41.4	2.9

2. Рудаков А. М., Скоробогатько Д. С., Сергиевский В. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2007. Т. 9. № 2. С. 147—151.

3. Чипига А. Ф., Колков Д. А. // *Фундаментальные исследования*. 2006. № 2. С. 24—26.

4. Khimeche K., Djellouli F., Dahmani A., et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 4972—4977.

5. Khimeche K., Dahmani A., Jose J. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. P. 777—781.

6. Dahmani A., Jose J., Ait Kaci A. // *Fluid Phase Equilibria*. 1997. V. 134. P. 255—265.

7. Garriga R., Martinez S., Perez P., et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. V. 47. P. 322—328.

Рудаков Андрей Минович — к.ф.-мат.н., доцент, НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 5739114; e-mail: amrudakov@rambler.ru

Митрофанов Михаил Сергеевич — аспирант НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov_mephi@mail.ru

Сергиевский Валерий Владимирович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, НИЯУ МИФИ; тел.: (916) 3283439, e-mail: vsERG@mail333.com

Rudakov Andrey M. — PhD (Phys.-Math.), associate professor, National Nuclear Research University; tel.: (903) 5739114, e-mail: amrudakov@rambler.ru

Mitrofanov Mikhail S. — postgraduate student, National Nuclear Research University; tel.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov_mephi@mail.ru

Sergievsky Valery V. — grand PhD (Chem.), professor, chief of chair, National Nuclear Research University; tel.: (916) 3283439, e-mail: vsERG@mail333.com