

Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий

77-48211/483186

08, август 2012

Трусов Б. Г.

УДК 536-1+519.688

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

btrusov@mail.ru

Модель термодинамического равновесия широко используется в научной и производственной практике при изучении поведения сложных по химическому составу систем при повышенных температурах, когда существенную роль играют химические и (или) фазовые превращения. В химико-технологических процессах, в металлургии, экологии основной задачей моделирования является определение состава компонентов и фаз. В плазмохимии, энергетике, теплотехнике требуется, кроме того, нахождение свойств системы, таких как энтальпия, удельная теплоемкость, коэффициенты переноса. Для реальных процессов, несомненно, допущение о фазовом и химическом равновесии является предельной оценкой состояний, но даже такая информация играет неоценимую роль при анализе малоизученных систем.

Достоинством термодинамического метода является его универсальный характер, позволяющий исследовать произвольные по химическому составу системы на основании одной только справочной информации о термохимических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ – компонентов равновесия. Эти свойства известны для широкого спектра химических соединений, находящихся в газообразном, конденсированном и ионизированном состоянии, в температурном диапазоне, характерном для большинства инженерных приложений. Однако физическая прозрачность модели сочетается с вычислительными сложностями обобщенного алгоритма, трудностями подготовки исходных данных и представления множества результатов. Эти обстоятельства затрудняют практическую реализацию метода в частных случаях, а обращение к коммерческим системам моделирования уменьшает оперативность получения результатов в широком диапазоне изменения параметров.

Целью настоящего доклада является представление компьютерной программы термодинамического моделирования для определения состава и свойств произвольных систем, которая может быть установлена на рабочем месте любого исследователя и доступна благодаря простоте формулировки проблемы и удобству представления результатов.

В основу использованного метода положен принцип максимума энтропии, который справедлив в соответствии со вторым началом термодинамики для любой равновесной системы независимо от пути, по которому система достигла равновесия.

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l$$

где $S_i^{(p_i)}$ - энтропия i -го компонента газовой фазы при том парциальном давлении $p_i = R_0 T n_i / v$, которой он будет иметь в равновесном состоянии; S_l - энтропия конденсированной фазы l , зависящая только от температуры; v - удельный объем всей системы; S_i^0 - стандартная энтропия i -го компонента газовой фазы при температуре T и давлении, равном 1 физ.атм.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых величина S достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются дополнительные связи, отражающие условия существования системы: постоянство полной внутренней энергии, ибо система по условию является изолированной, постоянство массы химических элементов для замкнутой системы и условие общей электронейтральности.

$$-U + \sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i = 0 ;$$

$$b_j = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i, \quad j = 1, 2, \dots, m ;$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i = 0 ;$$

В результате, для нахождения состава и свойств произвольной композиции, соответствующих состоянию максимума энтропии условно изолированной системы необходимо решать нелинейную систему уравнений

$$G_i - R_0 \ln \frac{R_0 T}{v} - R_0 \ln n_i + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + a_{ei} \lambda_e, \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

$$\left(G_l + \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j \right) \cdot n_l = 0, \quad (l = 1, 2, \dots, L)$$

$$\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i - b_j = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, m)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i = 0; \quad R_0 T \sum_{i=1}^k n_i - p v = 0; \quad \sum_{i=1}^{k+L} U_i n_i - U = 0$$

Общий характер постановки задачи моделирования позволил создать многоцелевую программную систему TERRA, целью которой является определение состава фаз и характеристик равновесного состояния произвольных систем. Программа разработана для персональных IBM PC-совместимых компьютеров, работающих под управлением операционной системы Windows.

The screenshot shows the 'Terra' window titled 'Химическое и фазовое равновесие многокомпонентных систем'. It contains three main sections:

- Исходный состав системы (Initial system composition):** A table with 5 rows. The first three rows contain chemical formulas and their contents:

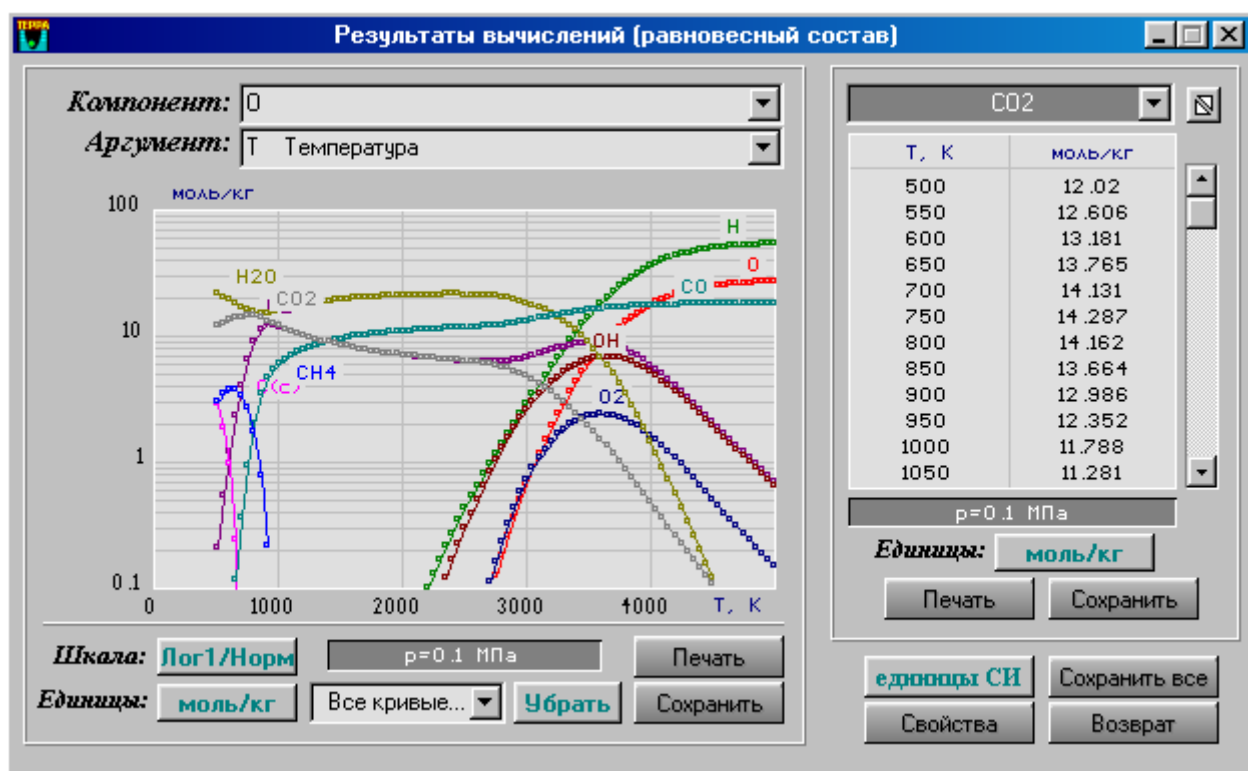
	Химическая формула вещества	Содержание
1	C3H8 [-103.84]	0.8
2	C4H10 [-124.68]	0.2
3	N54.63O14.67 [0 , 1.012]	15.675 [500]
4		
5		
- Параметры равновесия (Equilibrium parameters):**
 - 1-й параметр: внутренняя энергия (checkbox checked)
 - 2-й параметр: удельный объем (dropdown arrow)
 - U, кДж/кг: 185.687
 - v, куб.м/кг: 0.1-0.001
- Ограничения (Restrictions):**
 - ☐ Исключить ионы
 - ☐ Исключить конд. вещества
 - ☐ Исключить вещества из списка
 - ☐ Задать набор инд. веществ
 - ☐ Фиксировать концентрации
 - ☐ Дополнительно ...

On the right side, there are buttons: Обновить, Открыть, Вещество, Старт, Сохранить, Справка, and Выход.

Программный интерфейс спроектирован таким образом, чтобы максимально упростить описание системы и условий ее существования. Содержание химических элементов задается их массовыми или мольными частями, либо массовыми частями простых веществ, из которых первоначально образуется система. Условия, при которых требуется найти параметры равновесного состояния, могут быть заданы значениями любой пары параметров из числа следующих шести: давление, температура, удельный объем, энтропия, энтальпия, внутренняя энергия. Благодаря высокой скорости вычислений имеется возможность в пределах одного задания проводить серию расчетов, задавая до ста значений параметра равновесия.

Набор компонентов фаз, рассматриваемый в ходе каждого расчета, определяется содержимым базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ. Выбираются все соединения, какие только могут быть образованы из химических элементов, входящих в систему. Предусмотрена возможность в ходе исследований корректировать этот набор и по желанию пользователя либо исключать из рассмотрения любые соединения, либо выборочно формировать список веществ, включаемых в расчет.

После завершения всех вычислений, заданных исходными данными, результаты расчета равновесного состава и свойств отображаются на экране в виде графиков и таблиц, могут быть сохранены в файле на диске или напечатаны на принтере. Состав фаз может быть представлен в размерности моль/кг, мольные доли, объемные доли, массовые доли, парциальные давления, объемные концентрации. Рассчитываемые характеристики состояния включают в себя термодинамические параметры состояния и транспортные свойства системы: давление, температура, удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия, суммарное число молей системы, замороженная и равновесная теплоемкость системы, отношение удельных теплоемкостей, изобарический коэффициент объемного расширения; изохорический термический коэффициент давления; изотермическая сжимаемость, газовая постоянная, коэффициент динамической вязкости, коэффициент теплопроводности, число Прандтля, равновесная скорость звука, массовая доля всех конденсированных фаз системы.



Многообразие исследуемых систем по химическому составу и степени сложности зачастую ставит задачу расширения базы данных свойств индивидуальных веществ и уточнения ранее внесенных термохимических и термодинамических характеристик. Для решения этой проблемы создана сопряженная с программой TERRA справочная база данных, содержащая в настоящий момент свойства около 3000 соединений в газообразном, конденсированном и ионизированном состоянии. Основу этой базы данных составляют сведения из систематизированных отечественных и зарубежных справочных руководств [1, 2], а также собранная в течение многих лет информация из специализированных и периодических изданий.

Проблема оперативного расширения базы данных и уточнения ранее внесенных свойств, а также исключения ошибочных данных решена путем создания специальной сервисной программы INFO. Эта программа с целью контроля позволяет отображать свойства любого индивидуального вещества в графической и табличной форме. Кроме того, предусмотрены функции удаления, добавления, изменения и восстановления. Любая модификация базы данных с помощью программы INFO контролируется встроенными средствами разграничения прав доступа

Справочник по свойствам индивидуальных веществ

Имя индивидуального вещества: **ZrSi2(c)**

Энтальпия образования $\Delta_f H^0(298) = -150624$ Дж/моль
Молярная масса = 147.3920 г/моль

Температура, К	1200.00	+ -
Энергия Гиббса, $G^*(T)$	103.999	Дж/(моль.К)
Энтальпия, $H^0(T)$	80248	Дж/моль
Энтропия, $S^0(T)$	170.873	Дж/(моль.К)
Уд. теплоемкость, $C_p^0(T)$	88.269	Дж/(моль.К)

Список веществ

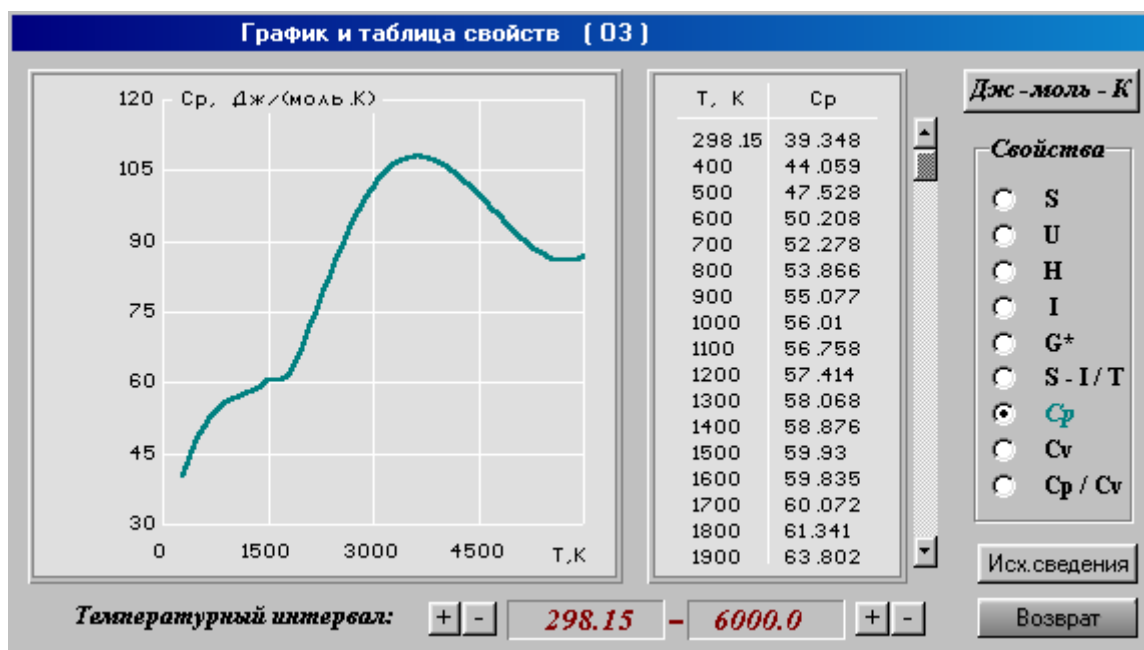
- ZrI3(c)
- ZrI3
- ZrI4(c)
- ZrI4
- ZrS
- ZrS2(c)
- ZrS2
- ZrN(c)
- ZrN
- ZrC(c)
- ZrSi(c)
- ZrSi2(c)**
- ZrB2(c)

Восстановить Удалить Добавить Изменить Показать Выход

В базе данных для каждого индивидуального вещества (в конденсированном, газообразном и ионизированном состоянии) хранится энтальпия образования и полиномы, описывающие зависимость приведенной энергии Гиббса от температуры. Кроме термодинамических свойств для каждого газообразного вещества в базе данных хранятся значения параметра Леннарда-Джонса (Штокмайера). Они используются для вычисления свойств переноса – вязкости и теплопроводности. Для веществ в конденсированном состоянии в базу занесены сведения о молярном удельном объеме, что дает возможность учитывать влияние собственного объема, занимаемого конденсированной фазой, при определении параметров равновесного состояния.

ZrSi2(c)	(40 1 14 2 0 0 0 0 0 0 1 0)	m=147.392	ΔH=-150624 Дж/моль
ρ=4880	кг/куб.м		
(298-1100)	G*=207.053+58.1158ln(x)+0.68744x ⁻¹ +120.294x		
(1100-1750)	G*=144.398+25.1878ln(x)+0.04027x ⁻² -2.2242x ⁻¹ +239.536x		
(1750-6000)	G*=291.173+111.6711ln(x)+6.0350x ⁻¹		

Ниже в качестве примера приведен вид окна, содержащего отображение свойств выбранного вещества в графической и табличной форме.



Список литературы

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.- М: Наука, 1978-1982.
2. JANAF Thermochemical Tables (Third Edition). J.Phys. Chem. Ref. Data vol.14 (1985) Suppl. No.1. (см. также NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov>).