

О ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ДЛЯ РАСТВОРОВ АЛКИЛГАЛОГЕНИД + СПИРТ

М.С. Митрофанов¹

mitrofanov.ms@bmstu.ru

М.П. Гришкина¹

grishkina@bmstu.ru

Е.А. Ананьева²

eaananyeva@mephi.ru

В.В. Сергиевский²

vserg0776@gmail.com

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

² НИЯУ МИФИ, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Проведено моделирование концентрационных зависимостей давления пара над системами от состава жидких фаз с использованием кластерной модели для смесей алкилгалогенидов со спиртами. Исходные данные: концентрационные зависимости избыточных мольных характеристик растворов. Область применения модели: растворы неэлектролитов, отклонения от идеальности которых вызваны преимущественной ассоциацией одного из компонентов раствора. Параметрами уравнений модели являются математическое ожидание распределения ассоциатов в стандартном состоянии и дисперсия числа ассоциации. В разработанном методе моделирования требуется отфильтровать локальные минимумы целевой функции, не имеющие физического смысла. Использование методов глобальной оптимизации при составлении карты локальных минимумов обуславливает необходимость исследования воспроизводимости результатов. Для оценки воспроизводимости метода сопоставлены результаты моделирования зависимостей давления пара для разных областей поиска. Установлено, что полученные различными способами решения находятся в хорошем соответствии друг с другом и с приемлемой точностью описывают результаты. Параметры уравнения модели при изменениях области поиска хорошо воспроизводятся. Изменения параметров уравнений кла-

Ключевые слова

Кластерная модель, равновесие жидкость–пар, молекулярная ассоциация, моделирование, воспроизводимость, спирты, водородная связь

стерной модели в изученном диапазоне температуры соответствуют закономерностям ассоциации систем, склонных к образованию водородных связей

Поступила 23.10.2023

Принята 26.02.2024

© Автор(ы), 2024

Введение. Актуальность развития математических моделей реальных растворов неэлектролитов связана с оптимизацией такого технологического процесса, как разделение компонентов смесей [1, 2]. Возможность описания экспериментальных данных равновесия жидкость–пар для некоторых растворов неэлектролитов уравнениями кластерной модели установлена в [3–9]. Параметры модели: число ассоциации и дисперсия распределения ассоциатов по стехиометрическим коэффициентам в стандартном состоянии. Область применения модели: неограниченно смешивающиеся бинарные растворы неэлектролитов, основной вклад в неидеальность которых вносит ассоциация одного из компонентов.

Для кластерной модели в [10] показана принципиальная возможность моделирования концентрационных зависимостей давления пара над раствором по зависимостям избыточной мольной энтальпии и объема. Формализованный метод моделирования давления пара и результаты его апробации для нескольких химических систем приведены в [11, 12]. Представляется актуальным дальнейшее исследование воспроизводимости результатов моделирования и эффективности разработанного метода для химических систем.

Кластерная модель является содержательной и ее параметры имеют явный физический смысл, поэтому можно априорно предположить характер ассоциации и оценить эффективность метода. *Цель работы* — сравнение результатов моделирования давления пара и проверка их воспроизводимости при различных ограничениях на область поиска для неограниченно смешивающихся бинарных растворов неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля.

Методика эксперимента. Аналитическое обоснование уравнений кластерной модели приведено в [6]. Для коэффициентов активности компонентов раствора справедливы соотношения:

для растворителя f_s

$$\ln f_s = A_1 x^{r_1+1}, \quad (1)$$

для ассоциированного компонента f

$$\ln f = \frac{A_1}{r_1} \left(1 - x^{r_1} (1 + r_1 x_s) \right), \quad (2)$$

где $A_1 = A(x=1)$ — математическое ожидание распределения ассоциатов (число ассоциации) в присутствии бесконечно малого количества вещества неассоциированного компонента; x — мольная доля ассоциированного компонента; $r_1 = D_1 / A_1$, $D_1 = D(x=1)$ — дисперсия распределения ассоциатов; x_s — мольная доля неассоциированного компонента.

Если пренебречь неидеальностью паровой фазы, то выражение концентрационной зависимости давления пара над раствором при фиксированной температуре примет вид

$$p = p^0 a + p_s^0 a_s.$$

Здесь p^0 , p_s^0 — давление пара над чистыми растворенным веществом и растворителем, $a = xf$, $a_s = f_s x_s$ — активности растворенного вещества и растворителя в растворе. При использовании соотношений (1), (2) уравнение для давления пара имеет вид:

$$p = p^0 x \exp\left(\frac{A_1}{r_1} (1 - x^{r_1} (1 + r_1 x_s))\right) + p_s^0 x_s \exp(A_1 x^{r_1 + 1}). \quad (3)$$

Исходя из определения избыточной мольной энергии Гиббса с использованием (1), (2) легко получить выражение

$$G_m^E = RT \frac{A_1}{r_1} x (1 - x^{r_1}). \quad (4)$$

При подстановке (4) в уравнение Гиббса — Гельмгольца, когда D_1 зависит от температуры, с использованием дисперсии дискретного распределения для избыточной мольной энтальпии может быть получено соотношение [7]:

$$H_m^E = -A_1 \Delta H_{st}^0 x \left(2(1 - x^{r_1}) + x^{r_1} \ln x^{r_1} - \frac{m_3}{A_1 r_1^2} (1 + x^{r_1} (\ln x^{r_1} - 1)) \right), \quad (5)$$

для избыточного мольного объема — соотношение

$$V_m^E = -A_1 \Delta V_{st}^0 x \left(2(1 - x^{r_1}) + x^{r_1} \ln x^{r_1} - \frac{m_3}{A_1 r_1^2} (1 + x^{r_1} (\ln x^{r_1} - 1)) \right), \quad (6)$$

где ΔH_{st}^0 , ΔV_{st}^0 — изменение стандартной мольной энтальпии и стандартного мольного объема при присоединении молекулы неэлектролита к кластеру; m_3 — третий центральный момент распределения кластеров по стехиометрическим числам ассоциации в стандартном состоянии.

Оценка параметров уравнения модели сводится к задаче оптимизации. Как уже было отмечено в [10–12], у целевой функции существует множество локальных минимумов, описывающих зависимости избыточных мольных характеристик с примерно одинаковой точностью, но резко отличающихся по физическому смыслу. Процедура разделения найденных локальных минимумов на группы решений описана в [11]. Для составления карты локальных минимумов использован метод Ньютона — Рафсона, который запускали из случайно распределенных по области поиска стартовых точек, повторяя с небольшими изменениями метод мультистарта [13].

В уравнениях (3)–(6) для описания зависимостей давления пара над раствором и избыточной мольной энергии Гиббса достаточно только двух параметров модели A_1 и r_1 , которые являются подмножеством параметров уравнения модели, описывающих зависимости избыточных мольных характеристик от состава жидкой фазы.

Моделирование экспериментальных данных. Погрешности моделирования можно подразделить на две группы: 1) физико-химические, связанные с допущениями модели; 2) математические, связанные с особенностями работы методов оптимизации и кластерного анализа. Для бинарных смесей алкилгалогенидов со спиртами установлено, что отклонения от идеальности в них связаны в основном с ассоциацией спиртов. Исходя из физико-химических представлений о характере ассоциации в этих системах, можно предположить вероятные значения параметров модели. Таким образом, бинарные смеси углеводородов или алкилгалогенидов со спиртами предоставляют очень удобную базу для апробации кластерной модели.

Рассмотрим несколько химических систем вида алкилгалогенид + спирт:

- 1-бромбутан + 1-бутанол;
- 1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол [14];
- 1-бромбутан + 1-октанол [15];
- 1-хлорбутан + этанол [16, 17];
- 1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол;
- 1-хлорбутан + 2-бутанол [18];
- 1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол [19, 20].

При моделировании давления пара непосредственно по экспериментальным данным средняя относительная погрешность кластерной модели не превышает 2 % [11]. При моделировании давления пара по H_m^E и V_m^E погрешности оказались заметно выше, оставаясь в пределах 15 %.

Исходными данными к поставленным задачам являются концентрационные зависимости термодинамических параметров бинарных растворов от состава жидкой фазы при фиксированной температуре. Для систем 1-хлорбутан + этанол, 1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол имеются данные по зависимостям избыточного мольного объема в диапазоне температуры. Экспериментальные данные для зависимостей давления пара и зависимостей избыточного мольного объема взяты из различных источников; для этих систем и перечисленных выше смесей 1-бромбутана с изомерами бутанола в [11] при моделировании давления пара получены результаты со средней относительной погрешностью, превышающей 5 %.

В основе метода моделирования лежит анализ найденных локальных решений, полученных с использованием метода мултистарта. Распределение решений может зависеть от размеров области поиска. Исходя из физико-химических представлений о преимущественном характере ассоциации спиртов, предположено, что значения числа ассоциации для всех рассматриваемых химических систем не должны превышать 2. Для оценки влияния области поиска на результаты моделирования применены три набора параметров, отличающихся граничными значениями параметров A_1 , η_1 , используемых при моделировании давления пара над раствором.

Узкая область поиска выбрана так, чтобы граничное значение числа ассоциации соответствовало его максимальной предварительной оценке за счет преимущественной ассоциации с помощью водородных связей:

$$0 \leq A_1 \leq 2; \quad 0 \leq \eta_1 \leq 2; \quad -10\,000 \leq H_{st}^0 \leq 0 \text{ Дж/моль}; \quad -10 \leq m_3 \leq 10.$$

Для нормальной области поиска максимально возможное значение числа ассоциации удалено от границы:

$$0 \leq A_1 \leq 3; \quad 0 \leq \eta_1 \leq 2; \quad -10\,000 \leq H_{st}^0 \leq 0 \text{ Дж/моль}; \quad -10 \leq m_3 \leq 10.$$

Широкая область поиска фактически соответствует отсутствию ограничений на параметры:

$$0 \leq A_1 \leq 5; \quad 0 \leq \eta_1 \leq 5; \quad -10\,000 \leq H_{st}^0 \leq 0 \text{ Дж/моль}; \quad -10 \leq m_3 \leq 10.$$

Локальные минимумы получены путем запуска метода Ньютона — Рафсона из 5000 точек, случайным образом распределенных по области поиска. Из них отобраны решения, которые описывали экспериментальную зависимость со средней относительной погрешностью, не превышающей 15 %. В рассматриваемых химических системах отбор проходили 1500–1600 решений.

Применительно к рассматриваемым уравнениям моделей в качестве критерия оптимизации использовано стандартное отклонение

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

где ν — число экспериментальных точек; $Y_{j, \text{exp}}, Y(\Theta)_{j, \text{mod}}$ — экспериментальное и расчетное значения некоторого экспериментального термодинамического свойства в j -й точке; b — число эмпирических параметров Θ в уравнении модели. Для расчета средней относительной погрешности использована формула:

$$\Delta = \frac{\sum_{j=1}^{\nu} \sqrt{((Y_{j, \text{exp}} - Y(\Theta)_{j, \text{mod}}) / Y_{j, \text{exp}})^2}}{\nu} \cdot 100 \%$$

Результаты идентификации параметров кластерной модели для экспериментальных зависимостей избыточной мольной энтальпии H_m^E приведены в табл. 1.

Таблица 1

Оценки параметров уравнения кластерной модели и результаты моделирования давления пара по концентрационным зависимостям избыточной мольной энтальпии в системах алкилгалогенид + алифатический спирт при температуре 298,15 К и различных областях поиска

Система	A_1	D_1	r_1	σ , кПа	Δ , %
<i>Узкая область поиска</i>					
1-бромбутан + 1-бутанол	1,4	0,7	0,5	0,1	3
1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол	1,3				1
1-бромбутан + 1-октанол	0,9	0,2	0,2		2
1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол	1,4	0,6	0,4	0,7	6
1-хлорбутан + 2-бутанол	1,6	2,0	1,2		
<i>Нормальная область поиска</i>					
1-бромбутан + 1-бутанол	1,2	0,5	0,4	0,1	4
1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол		0,8	0,7		
1-бромбутан + 1-октанол	1,0	0,4	0,4	0,1	5
1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол	1,4	0,7	0,5	0,4	4
1-хлорбутан + 2-бутанол		0,8	0,6		

Система	A_1	D_1	r_1	σ , кПа	Δ , %
<i>Широкая область поиска</i>					
1-бромбутан + 1-бутанол	1,3	0,9	0,7	0,2	4
1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол				0,7	8
1-бромбутан + 1-октанол	1,4	0,6	0,4	2,0	31
1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол	1,6				1,0
1-хлорбутан + 2-бутанол					

При сужении области поиска практически для всех систем наблюдается тенденция к снижению погрешностей моделирования, наиболее ярко выраженная в системах 1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол или 1-октанол. Оценки параметров модели в целом соответствуют результатам, полученным в [11]. Резкое возрастание погрешностей в системах 1-бромбутан + 1-октанол, 1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол для широкой области поиска связано с существенным увеличением диапазона значений r_1 относительно заданных в [11] и появлением большого числа локальных минимумов, не имеющих физического смысла. Следует отметить, что в узкой и средней областях поиска для системы 1-бромбутан + 1-октанол значения числа ассоциации ниже, что соответствует ожиданиям оценок параметров уравнения модели.

Концентрационная зависимость давления пара над раствором от состава жидкой фазы для трех систем показана на рис. 1. Для моделирования использованы параметры уравнения модели, полученные по концентрационным зависимостям избыточной мольной энтальпии для нормальной области поиска. Погрешности данных для экспериментального определения давления пара составляли 10 Па для всех рассмотренных систем.

Процедура моделирования давления пара по концентрационным зависимостям избыточного мольного объема V_m^E в математическом смысле полностью аналогична моделированию по H_m^E с точностью до одного параметра и соответствующего изменения области поиска:

$$0 \leq A_1 \leq 2; \quad 0 \leq r_1 \leq 2; \quad -10 \leq V_{st}^0 \leq 0 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad -10 \leq t_3 \leq 10;$$

$$0 \leq A_1 \leq 3; \quad 0 \leq r_1 \leq 2; \quad -10 \leq V_{st}^0 \leq 0 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad -10 \leq t_3 \leq 10;$$

$$0 \leq A_1 \leq 5; \quad 0 \leq r_1 \leq 5; \quad -10 \leq V_{st}^0 \leq 0 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad -10 \leq t_3 \leq 10.$$

Результаты идентификации параметров кластерной модели для экспериментальных зависимостей избыточного мольного объема приведены в табл. 2.

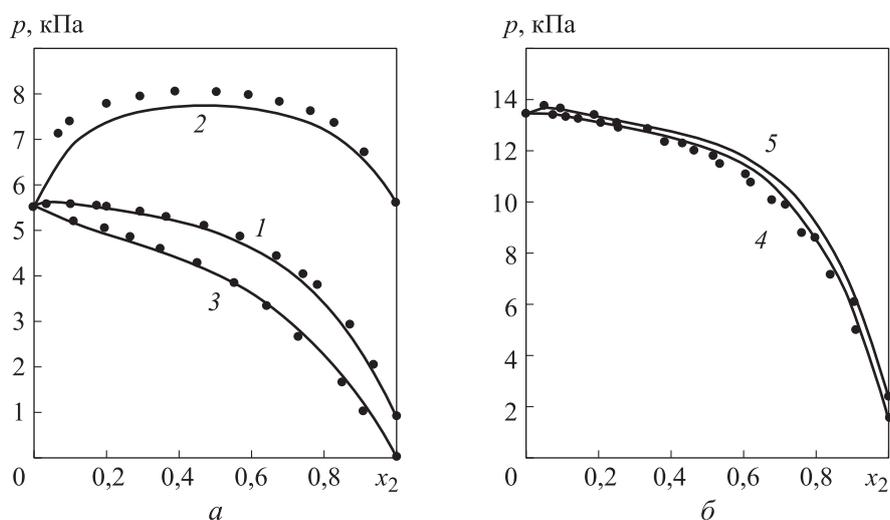


Рис. 1. Давление пара над раствором в смесях 1-бромбутана (а) и 1-хлорбутана (б) со спиртами:

1 — 1-бромбутан + 1-бутанол (x_2); 2 — 1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол (x_2);
 3 — 1-бромбутан + 1-октанол (x_2); 4 — 1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол (x_2);
 5 — 1-хлорбутан + 2-бутанол (x_2); температура 298,15 К; точки — экспериментальные данные, линии — результаты моделирования с использованием кластерной модели (предполагается ассоциация спирта)

Таблица 2

Оценки параметров уравнения кластерной модели и результаты моделирования давления пара по концентрационным зависимостям избыточного мольного объема в системах вида алкилгалогенид + спирт при различных значениях температуры и областях поиска

Система	T, К	A_1	D_1	r_1	σ , кПа	Δ , %
<i>Узкая область поиска</i>						
1-бромбутан + 1-бутанол	298,15	1,4	1,0	0,7	0,1	3
1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол		1,2	0,2	0,2	0,4	5
1-бромбутан + 1-октанол		0,9	0,5	0,6	0,3	7
1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол		1,4	0,7	0,5	0,4	4
1-хлорбутан + этанол	288,15	1,9	0,8	0,4	1,6	15
	298,15	1,5		0,5	0,5	3
	308,15	1,9	1,0		4,0	14
1-хлорбутан + 2-бутанол	298,15	1,1	0,8	0,7	0,9	8
1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол	303,15	1,6	1,9	1,2	1,1	8
	308,15	1,5	1,8			6
	313,15			1,5	1,5	7
	318,15	1,7	1,1	2,4	8	

Система	T, K	A_1	D_1	r_1	$\sigma, \text{кПа}$	$\Delta, \%$
<i>Нормальная область поиска</i>						
1-бромбутан + 1-бутанол	298,15	1,6	1,1	0,7	0,3	8
1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол		0,9	0,3	0,3	0,7	9
1-бромбутан + 1-октанол		1,1	0,7	0,6	0,2	9
1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол		1,4		0,5	0,4	4
1-хлорбутан + этанол	288,15	1,6	0,6	0,4	0,3	2
	298,15	1,6			0,6	3
	308,15	1,5	0,8	0,5	0,4	2
1-хлорбутан + 2-бутанол	298,15	1,0	0,7	0,7	1,2	10
1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол	303,15	1,3	1,4	1,1	0,7	4
	308,15	1,3	1,3	1,0		3
	313,15	1,1	1,0	0,9	1,1	4
	318,15	1,0	0,8	0,8	1,4	5
<i>Широкая область поиска</i>						
1-бромбутан + 1-бутанол	298,15	1,3	0,9	0,7	0,2	4
1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол		0,9	0,3	0,3	0,7	9
1-бромбутан + 1-октанол		1,1	0,7	0,6	0,2	
1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол		1,5	0,8	0,5	0,8	8
1-хлорбутан + этанол	288,15	1,6	0,6	0,4	0,3	2
	298,15		0,5	0,3	1,2	7
	308,15	1,4	0,8	0,6	1,8	6
1-хлорбутан + 2-бутанол	298,15	1,0	0,7	0,7	1,2	10
1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол	303,15	1,1	1,1	1,0	1,2	6
	308,15	1,5	1,4	0,9	1,6	8
	313,15	1,2	1,2	1,0	0,9	3
	318,15	1,0	0,9	0,9	1,8	5

В отличие от зависимостей избыточной мольной энтальпии для избыточного мольного объема тенденция к снижению погрешностей моделирования при сужении области поиска выражена слабее. Тем не менее рассмотренные системы, за исключением системы 1-хлорбутан + этанол, демонстрируют среднюю относительную погрешность в пределах 10 %. Оценки параметров уравнения модели близки к результатам, ранее полученным и представленным в [11] для другой области поиска.

При моделировании давления пара как по зависимостям избыточной мольной энтальпии, так и избыточного мольного объема изменение области поиска всегда приводит к повышению точности решения. Оценки

параметров уравнения кластерной модели остаются в рамках представлений об ассоциации в рассматриваемых химических системах.

Результаты моделирования давления пара над раствором от состава жидкой фазы для систем 1-хлорбутан + этанол и 2-метил-2-пропанол приведены на рис. 2. Для моделирования использованы параметры, полученные по концентрационным зависимостям избыточного мольного объема для нормальной области поиска. Погрешности данных для экспериментального определения давления пара составляли 10 Па для системы 1-хлорбутан + этанол и 15 Па для системы 1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол.

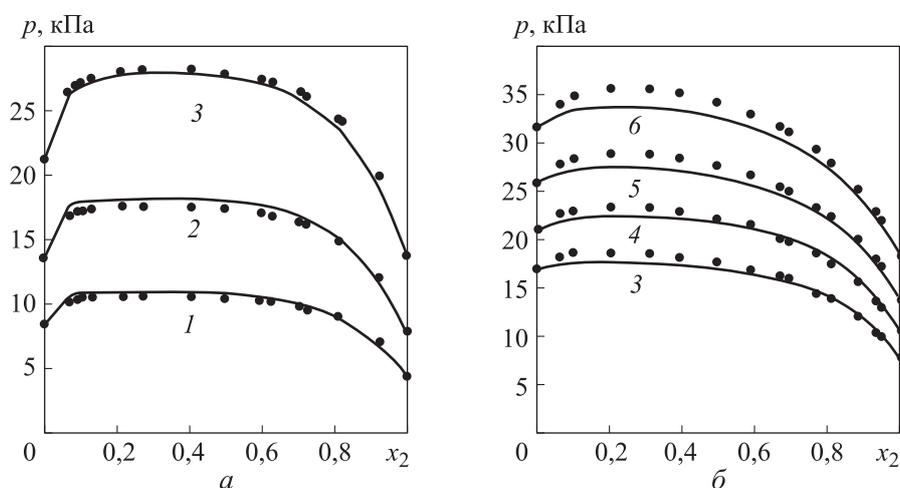


Рис. 2. Давление пара над раствором в системах 1-хлорбутан + этанол (x_2) (а) и 1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол (x_2) (б) при значениях температуры 288,15 (1), 298,15 (2), 303,15 (3), 308,15 (4), 313,15 (5), 318,15 К (6); точки — экспериментальные данные, линии — результаты моделирования с использованием кластерной модели (предполагается ассоциация спирта)

Полагаем, что значительные погрешности моделирования давления пара для системы 1-хлорбутан + этанол для ограничений (A_1 , $r_1 \leq 2$) вызваны близостью решения к границе области поиска. При запуске метода локальной оптимизации из ряда случайно выбранных точек спуск, ведущий в локальный минимум за пределами ограничений на параметр A_1 , останавливается на границе области поиска. Таким образом, возле группы решений, соответствующих параметрам модели, которые описывают давление пара над раствором, появляется еще одно скопление локальных минимумов. Это скопление влияет на распределение решений, сдвигая центр масс необходимой группы. При идентификации параметров уравнения кластерной модели непосредственно по экспериментальным дан-

ным зависимости давления пара, где влияние границы области поиска сведено к минимуму, для температуры 288,15, 298,15 и 308,15 К значения параметров A_1 составили 1,62, 1,60 и 1,57.

Для средней области поиска в системах, для которых экспериментальные данные представлены в диапазоне температуры, наблюдается снижение числа ассоциации с ростом температуры. Это характерно для систем, в которых отклонение от идеальности вызвано ассоциацией вследствие образования водородных связей.

Выводы. На основе кластерной модели для неограниченно смешивающихся бинарных растворов проведен анализ результатов для метода моделирования концентрационных зависимостей давления пара над раствором по избыточным мольным характеристикам. Объектом анализа являлись системы вида алкилгалогенид + спирт, для которых установлено, что отклонения от идеальности в них связаны с ассоциацией спиртов. При изменении области поиска для рассмотренных систем в основном наблюдается сходство найденных параметров уравнения модели, что подтверждает воспроизводимость результатов метода. Показано, что сужение области поиска до определенного предела приводит к снижению погрешностей. Изменение параметров уравнения модели с ростом температуры характерно для склонных к образованию водородных связей систем.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1. М., Мир, 1989.
- [2] Челюскина Т.В., Марченкова М.Ю., Кулакова А.А. Математическое моделирование и исследование парожидкостного равновесия в системах этанол–вода–этилендиамин и этанол–вода–бутиламин. *Вестник МИТХТ*, 2010, т. 5, № 3, с. 18–25. EDN: MTANNR
- [3] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. Молекулярная ассоциация в бинарных смесях спирт–алифатический углеводород по данным равновесия жидкость–пар. *Инженерная физика*, 2007, № 2, с. 32–35. EDN: KFALDF
- [4] Рудаков А.М., Сергиевский В.В. Описание термодинамических свойств растворов на основе кластерной модели самоорганизации. В кн.: *Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз*. М., URSS, 2008, с. 341–411.
- [5] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. и др. Моделирование термодинамических свойств бинарных смесей алканоломинов с водой. *Химическая технология*, 2011, т. 12, № 7, с. 444–447. EDN: KFALDF
- [6] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. Описание равновесий жидкость–пар для бинарных смесей спирт–органический растворитель. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007, т. 9, № 2, с. 147–151. EDN: IBZTFV

- [7] Рудаков А.М., Глаголева М.А., Липанова Н.В. и др. Молекулярная ассоциация в бинарных смесях алифатических эфиров и н-спиртов. *Современные проблемы науки и образования*, 2012, № 6, с. 723. EDN: TODUUX
- [8] Митрофанов М.С., Сергиевский В.В. Моделирование равновесия жидкость–пар уравнениями кластерной модели растворов. *Успехи в химии и химической технологии*, 2017, т. 31, № 4, с. 7–9. EDN: ZRTPBR
- [9] Рудаков А.М., Сергиевский В.В., Митрофанов М.С. Определение констант ассоциации в бинарных смесях неэлектролитов по данным равновесия жидкость–пар. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 233–238. EDN: OZINRR
- [10] Рудаков А.М., Митрофанов М.С., Сергиевский В.В. Моделирование давления пара по результатам описания избыточной энтальпии пяти бинарных систем с ассоциированным компонентом. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 3, с. 377–383. EDN: PCPZWF
- [11] Митрофанов М.С., Ананьева Е. А., Сергиевский В.В. Моделирование давления пара в бинарных растворах неэлектролитов по избыточным функциям. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2022, № 4 (103), с. 125–139. DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2022-4-125-139>
- [12] Митрофанов М.С., Ананьева Е.А., Сергиевский В.В. Исследование равновесия жидкость–пар бинарных растворов спиртов в рамках кластерной модели. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 1 (106), с. 161–172. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-1-161-172>
- [13] Чипига А.Ф., Колков Д.А. Анализ методов случайного поиска глобальных экстремумов многомерных функций. *Фундаментальные исследования*, 2006, № 2, с. 24–26. EDN: IRGDCN
- [14] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Vapor pressures at several temperatures between 278.15 and 323.15 K and excess functions at $T = 298.15$ K for 1-bromobutane with 1-butanol or 2-methyl-2-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, vol. 47, iss. 2, pp. 322–328. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0101754>
- [15] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Vapor liquid equilibrium between (278.15 and 323.15) K and excess functions at $T = 298.15$ K for 1-bromobutane with 1-octanol or 1-decanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 2, pp. 224–230. DOI: <https://doi.org/10.1021/je030168a>
- [16] Martínez S., Garriga R., Pérez P., et al. Isothermal vapor–liquid equilibrium of 1-chlorobutane with ethanol or 1-hexanol at ten temperatures between 278.15 K and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, vol. 46, iss. 3, pp. 535–540. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0000874>
- [17] Chen H.-W., Wen C.-C., Tu C.-H. Excess molar volumes, viscosities, and refractive indexes for binary mixtures of 1-chlorobutane with four alcohols at $T = (288.15, 298.15, \text{ and } 308.15)$ K. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, no. 2, pp. 347–351. DOI: <https://doi.org/10.1021/je030226s>

[18] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, vol. 181, iss. 1-2, pp. 203–214.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00499-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00499-X)

[19] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Isothermal (vapour + liquid) equilibrium at several temperatures of (1-chlorobutane + 1-butanol, or 2-methyl-2-propanol). *J. Chem. Thermodyn.*, 2001, vol. 33, iss. 5, pp. 523–534.

DOI: <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0766>

[20] Ansón A., Garriga R., Martínez S., et al. Densities and viscosities of binary mixtures of 1-chlorobutane with butanol isomers at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, iss. 2, pp. 677–682. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0496140>

Митрофанов Михаил Сергеевич — старший преподаватель кафедры СУНЦ-1 «Основы математики и информатики» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Гришкина Мария Петровна — канд. техн. наук, доцент кафедры СУНЦ-1 «Основы математики и информатики» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Ананьева Елена Алексеевна — канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии НИЯУ МИФИ (Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31).

Сергиевский Валерий Владимирович — д-р хим. наук, профессор кафедры общей химии НИЯУ МИФИ (Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Митрофанов М.С., Гришкина М.П., Ананьева Е.А. и др. О воспроизводимости результатов моделирования давления пара для растворов алкилгалогенид + спирт. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 4 (115), с. 93–108. EDN: UQMUSU

**ON REPRODUCIBILITY OF THE RESULTS
OF VAPOR PRESSURE MODELING
FOR ALKYL HALIDE + ALCOHOL SOLUTIONS**

M.S. Mitrofanov¹

mitrofanov.ms@bmstu.ru

M.P. Grishkina¹

grishkina@bmstu.ru

E.A. Ananyeva²

eaananyeva@mephi.ru

V.V. Sergievskii²

vserg0776@gmail.com

¹ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

² National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper simulates the concentration dependence of vapor pressure above systems on the composition of liquid phases using a cluster model for mixtures of alkyl halides and alcohols. Initial data are concentration dependences of excess molar properties of solutions. The model scope is solutions of non-electrolytes whose deviations from ideality are caused by predominant association of one component of the solution. Model equation parameters are the mathematical expectation of associate distribution in the standard state and variance of association number. Developed modeling method requires filtering out local minima of objective function which do not have physical meaning. Use of global optimization methods to map local minima requires study of reproducibility of results. To assess the reproducibility of the method, the results of modeling the dependencies of vapor pressure in different search areas are compared. It has been established that the solutions obtained using various methods are in good agreement and describe the results with acceptable accuracy. The model equation parameters are well reproduced as the search area varies. Changes in the parameter values of the cluster model equations in the studied temperature range correspond to patterns of association in systems prone to hydrogen bonding formation

Keywords

Cluster model, vapor-liquid equilibria, molecular association, modelling, reproducibility, alcohols, hydrogen bond

Received 23.10.2023

Accepted 26.02.2024

© Author(s), 2024

REFERENCES

- [1] Walas S.M. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth, 1985.
- [2] Chelyuskina T.V., Marchenkova M.Yu., Kulakova A.A. Mathematical simulation and research of vapor-liquid equilibrium in systems ethanol/water/ethylenediamine and ethanol/water/butylamine. *Vestnik MITKhT*, 2010, vol. 5, no. 3, pp. 18–25 (in Russ.). EDN: MTANNR
- [3] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskiy V.V. Molecular association in binary mixtures of alcohol-aliphatic hydrocarbon according to liquid-vapor equilibrium data. *Inzhenernaya fizika* [Engineering Physics], 2007, no. 2, pp. 32–35 (in Russ.). EDN: KFALDF
- [4] Rudakov A.M., Sergievskiy V.V. Opisanie termodinamicheskikh svoystv rastvorov na osnove klasternoy modeli samoorganizatsii. V kn.: *Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granitse razdela faz* [Description of the thermodynamic properties solutions based on the cluster model of self-organization. In: Structural Self-Organization in Solutions and at the Interphase]. Moscow, URSS Publ., 2008, pp. 341–411 (in Russ.).

- [5] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskiy V.V., et al. Modeling of thermodynamic properties of binary mixtures of alkanolamines with water. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2011, vol. 12, no. 7, pp. 444–447 (in Russ.). EDN: KFALDF
- [6] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskiy V.V. Modeling of equilibria vapour-liquid for binary mixes of alcohol-organic solvent. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2007, vol. 9, no. 2, pp. 147–151 (in Russ.). EDN: IBZTFV
- [7] Rudakov A.M., Glagoleva M.A., Lipanova N.V., et al. Molecular association in binary mixes of aliphatic ethers and 1-alcohols. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern Problems of Science and Education], 2012, no. 6, p. 723 (in Russ.). EDN: TODUUX
- [8] Mitrofanov M.S., Sergievskiy V.V. Vapor-liquid equilibria modeling by the cluster model equation. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 31, no. 4, pp. 7–9 (in Russ.). EDN: ZRTPBR
- [9] Rudakov A.M., Sergievskiy V.V., Mitrofanov M.S. Estimation of association constants in binary mixtures of non-electrolytes by vapor-liquid equilibria data. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 233–238 (in Russ.). EDN: OZINRR
- [10] Rudakov A.M., Mitrofanov M.S., Sergievskiy V.V. Vapor pressure modelling by results description excess enthalpy of five binary systems with associated components. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, no. 3, pp. 377–383 (in Russ.). EDN: PCPZWF
- [11] Mitrofanov M.S., Ananyeva E. A., Sergievskiy V.V. Using excess functions to simulate vapour pressure in binary non-electrolyte solutions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2022, no. 4 (103), pp. 125–139 (in Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18698/1812-3368-2022-4-125-139>
- [12] Mitrofanov M.S., Ananyeva E.A., Sergievskiy V.V. Vapor-liquid equilibrium study in the alcohol binary solutions using the cluster model. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 1 (106), pp. 161–172 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-1-161-172>
- [13] Chipiga A.F., Kolkov D.A. Analysis of methods of random search for global extrema of multidimensional functions. *Fundamentalnye issledovaniya* [Fundamental Research], 2006, no. 2, pp. 24–26 (in Russ.). EDN: IRGDCN
- [14] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Vapor pressures at several temperatures between 278.15 and 323.15 K and excess functions at $T = 298.15$ K for 1-bromobutane with 1-butanol or 2-methyl-2-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, vol. 47, iss. 2, pp. 322–328. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0101754>
- [15] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Vapor liquid equilibrium between (278.15 and 323.15) K and excess functions at $T = 298.15$ K for 1-bromobutane with 1-octanol or 1-decanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 2, pp. 224–230. DOI: <https://doi.org/10.1021/je030168a>

[16] Martínez S., Garriga R., Pérez P., et al. Isothermal vapor–liquid equilibrium of 1-chlorobutane with ethanol or 1-hexanol at ten temperatures between 278.15 K and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, vol. 46, iss. 3, pp. 535–540.

DOI: <https://doi.org/10.1021/je0000874>

[17] Chen H.-W., Wen C.-C., Tu C.-H. Excess molar volumes, viscosities, and refractive indexes for binary mixtures of 1-chlorobutane with four alcohols at $T = (288.15, 298.15, \text{ and } 308.15)$ K. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, no. 2, pp. 347–351.

DOI: <https://doi.org/10.1021/je030226s>

[18] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, vol. 181, iss. 1-2, pp. 203–214.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00499-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00499-X)

[19] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Isothermal (vapour + liquid) equilibrium at several temperatures of (1-chlorobutane + 1-butanol, or 2-methyl-2-propanol). *J. Chem. Thermodyn.*, 2001, vol. 33, iss. 5, pp. 523–534.

DOI: <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0766>

[20] Ansón A., Garriga R., Martínez S., et al. Densities and viscosities of binary mixtures of 1-chlorobutane with butanol isomers at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, iss. 2, pp. 677–682. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0496140>

Mitrofanov M.S. — Assist. Lecturer, Department of Fundamentals of Mathematics and Computer Science, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Bauman-skaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Grishkina M.P. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Fundamentals of Mathematics and Computer Science, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Ananyeva E.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of General Chemistry, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) (Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409 Russian Federation).

Sergievskii V.V. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General Chemistry, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) (Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Mitrofanov M.S., Grishkina M.P., Ananyeva E.A., et al. On reproducibility of the results of vapor pressure modeling for alkyl halide + alcohol solutions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 4 (115), pp. 93–108 (in Russ.). EDN: UQMUSU