
РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЛИПИДНЫХ СМЕСЯХ

М. Н. Левин, А. Э. Ахкубеков, Д. И. Линева, А. М. Левина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 5.04.2010 г.

Аннотация. В данной работе рассмотрен метод термодинамического расчета фазовых равновесий в многокомпонентных жировых смесях. Показано, что данный метод реализуется на основе описания твердых растворов триглицеридов феноменологическими моделями с экспериментально определяемыми константами межмолекулярного взаимодействия. В результате расчета становится возможным нахождение числа, относительной доли и количественного триглицеридного состава равновесных фаз в жировой смеси с заданным триглицеридным составом. Особенностью расчета является его двухэтапность, с нахождением равновесных объемов фаз и концентраций триглицеридов в фазах при заданном числе фаз на первом этапе, и с проверкой стабильности термодинамического состояния при изменении числа фаз на втором этапе.

Ключевые слова. Фазовые равновесия, жиры, триглицериды, энергия Гиббса, коэффициент активности.

Abstract. A thermo dynamical calculation of the equilibrium phases in the multicomponent fat compounds is considered. It is shown that a given method is realized by the of the triglycerides phenomenological model application to the description of the solid solutions. The molecules interaction constants of the phenomenological models are determined in experiment. As a result it is possible to calculate the arbitrary part and quantitative composition of the triglyceride equilibrium phase in the fat compound. Peculiarity of the method is two stage of the calculation/ At first stage the volumes of the equilibrium phases and triglyceride concentration is evaluated. At second stage the checking of stability of the thermodynamically state with changing of the phase number have been performed.

Key words: Phase equilibriums, melting crystallization, fats, triglycerides, Gibbs energy, coefficient of activity.

I. ВВЕДЕНИЕ

Существующие теоретические подходы к решению проблемы управляемой кристаллизации многокомпонентных липидных систем (в частности, жировых смесей, рассматриваемых как набор определенных триглицеридов) связаны с решением двух основных задач. Первая задача состоит в разработке термодинамических методов расчета фазовых равновесий «жидкость – твердое тело» в многокомпонентных многофазных жировых смесях. Решение этой задачи необходимо для определения зависимости свойств многокомпонентных жировых смесей от триглицеридного состава. Вторая задача заключается в построении теории кинетики кристаллизации многокомпонентных жировых систем. Решение ее позволит установить зависимость свойств твердых жировых смесей от режимов кристаллизации. Решение

обеих задач обеспечит возможность целенаправленного выбора триглицеридного состава жировых смесей и технологических режимов кристаллизации для получения продукта с желаемыми свойствами.

В данной работе представлен метод решения первой из указанных выше задач, а именно, метод термодинамического расчета фазовых равновесий в многокомпонентных жировых смесях.

Возможность реализации расчетов термодинамических равновесий в многофазных многокомпонентных смесях триглицеридов неочевидна.

Принципиальная проблема связана с нахождением требуемых для термодинамических расчетов коэффициентов активности триглицеридов.

Коэффициент активности γ_i^f i -го триглицерида в f -той фазе определяется его взаимодействием с другими триглицеридами той же

© Левин М. Н., Ахкубеков А. Э., Линева Д. И., Левина А. М., 2010

фазы и зависит от количественного триглицеридного состава фазы. Теоретический расчет коэффициентов активности для сложных молекул триглицеридов не представляется возможным. Экспериментальное определение коэффициентов активности, подобно тому, как это делается, например, для летучих углеводородов, невозможно для триглицеридов, поскольку они характеризуются предельно низкими значениями давлений насыщающих паров.

Коэффициенты активности триглицеридов могут быть определены в рамках какой-либо феноменологической модели межмолекулярного взаимодействия. При этом достоверность результатов расчета термодинамических равновесий в многофазных многокомпонентных смесях триглицеридов определяется адекватностью выбора модели межмолекулярного взаимодействия.

К настоящему времени развиты надежные методы расчета фазовых равновесий «жидкость — жидкость» и «жидкость — пар» для многокомпонентных смесей летучих углеводородов, включая нефтепродукты. Эти методы не могут быть непосредственно использованы для расчета фазовых равновесий «жидкость — твердое тело», но служат основой для разработки методов расчета фазовых равновесий в жировых смесях с учетом специфики этих систем.

Возможность успешного проведения термодинамических расчетов фазовых равновесий в многокомпонентных жировых смесях на основе правильно выбранной феноменологической модели межмолекулярного взаимодействия триглицеридов была обоснована Весдорпом [1].

Представленный ниже метод расчета фазовых равновесий в жировых смесях базируется на идеологии Весдорпа [1] и общих принципах молекулярной термодинамики фазовых равновесий в многокомпонентных многофазных конденсированных средах [2].

II. УРАВНЕНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В ЖИРОВЫХ СМЕСЯХ

Объектом исследования является жировая смесь, состоящая из N различных триглицеридов, количественное содержание которых задано числом молей n_i ($i = 1, 2, \dots, N$) в смеси.

Каждый триглицерид рассматривается как чистое вещество, характеризующееся определенными значениями температуры плавления T_i и молярной энтальпии H_i (теплота плавления одного моля чистого i -го компонента).

В зависимости от температуры (при постоянном давлении) жировая смесь может находиться в жидком состоянии или содержать P фаз, одна из которых жидкая, а остальные ($P-1$) — твердые. Фазы нумеруются следующим образом $f = 1$ жидкая фаза, $f = 2, 3, \dots, P$ — твердые фазы.

Жидкая часть жировой смеси считается единой фазой, являющейся идеальным раствором. Другими словами, предполагается неограниченная взаимная растворимость триглицеридов в жидком состоянии.

Твердая часть жировой смеси может содержать в себе одновременно несколько многокомпонентных твердых растворов различного состава и однокомпонентные чистые фазы. В отличие от жидкого раствора триглицеридов, твердые растворы тех же триглицеридов являются неидеальными*.

Условием термодинамического равновесия в системе из N компонент и P фаз является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах $\mu_i^{Solid,f} = \mu_i^{Liquid}$ или в сокращенных обозначениях:

$$\mu_i^f = \mu_i^L,$$

где $i = 1, 2, \dots, N$; $f = 2, 3, \dots, P$; $L = 1$.

В задачах по термодинамике неидеальных растворов уравнения, описывающие равновесное распределение компонентов по фазам, принято записывать, используя коэффициенты активности:

$$\mu_i^{o,f} + RT \ln(\gamma_i^f x_i^f) = \mu_i^{o,L} + RT \ln(\gamma_i^L x_i^L),$$

где $i = 1, 2, \dots, N$; $f = 2, 3, \dots, P$; $L = 1$; x_i^L, x_i^f — фракции i -го компонента в жидкой и твердых фазах; γ_i^L, γ_i^f — коэффициенты активности; $\mu_i^{o,L}, \mu_i^{o,f}$ — химические потенциалы i -го компонента в жидкой и твердых фазах; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

С учетом параметров плавления индивидуальных компонент смеси (T_i и H_i для каждого триглицерида) условие термодинамического

* Исключение составляют твердые растворы триглицеридов в рыхлой метастабильной α модификации, в которой триглицериды характеризуются неограниченной взаимной растворимостью, как и в жидкой фазе.

равновесия системы при температуре T может быть записано в следующем виде*:

$$\ln \left(\gamma_i^f \frac{x_i^f}{x_i^L} \right) = \frac{H_i}{RT} \left(\frac{1}{T_i} - 1 \right), \quad (1)$$

$i = 1, 2, \dots, N; f = 2, 3, \dots, P.$

Здесь учтено, что $\gamma_i^L = 1$, поскольку жидкая фаза жировой смеси считается идеальным раствором.

В полученном виде условие термодинамического равновесия i -го компонента в жидкой и твердых фазах используется в дальнейших расчетах фазового равновесия.

Система уравнений (1) дополняется системами уравнений, учитывающих массовый баланс компонентов в смеси:

$$\sum_{f=1}^P x_i^f \Phi^f = z_i, \quad i = 1, \dots, N; \quad (2)$$

и стехиометрическое соотношение компонентов в фазах:

$$\sum_{i=1}^N x_i^f = 1, \quad f = 1, \dots, P, \quad (3)$$

где x_i^f — фракция i -го компонента в f -той фазе; Φ^f и z_i — фракции f -той фазы и i -го компонента в смеси, соответственно.

Таким образом, получена система (1)–(3) из $P(N+1)$ уравнений относительно $P(N+1)$ неизвестных. Искомыми неизвестными являются фракции компонентов в фазах x_i^f (PN неизвестных) и фракции фаз Φ^f в смеси (P неизвестных).

Проблема в том, что для решения этой системы уравнений необходимо знать значения коэффициентов активности компонент γ_i^f , которые сами зависят от содержания компонентов в фазах x_i^f , то есть от искомого решения системы уравнений.

Система уравнений (1-3) может быть решена итерационным способом, если известна зависимость коэффициентов активности от состава фаз:

$$\gamma_i^f = F(x_1^f, x_2^f, \dots, x_N^f), \quad (*)$$

$i = 1, 2, \dots, N; f = 2, 3, \dots, P.$

Коэффициенты активности вводятся для учета молекулярного взаимодействия между компонентами реального раствора и определяются потенциалами межмолекулярного взаимодействия.

Нахождение коэффициентов активности на основе прямого расчета межмолекулярного взаимодействия в многокомпонентном растворе сложных молекул из первых принципов (без введения феноменологических констант взаимодействия) не представляется возможным.

Общепринятый подход к нахождению коэффициентов активности компонентов в данной фазе f состоит в их расчете по избыточному потенциалу Гиббса этой фазы $G^{E,f} = G^{total,f} - G^{ideal,f}$, характеризующему степень неидеальности реального раствора:

$$\ln \gamma_i^f = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^{E,f}}{\partial n_i^f} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \quad (**)$$

Проблема нахождения коэффициентов активности компонентов неидеального раствора сводится к нахождению избыточного потенциала Гиббса реального раствора.

Как уже отмечалось, принципиально важным этапом в решении всей задачи расчета фазового равновесия в многокомпонентной многофазной системе является выбор модели, адекватно описывающей межмолекулярное взаимодействие компонент в фазах, представляющих собой неидеальные растворы.

В таких моделях потенциалы межмолекулярного взаимодействия выражаются через феноменологические константы взаимодействия. Значения этих констант не могут быть рассчитаны теоретически и определяются только экспериментально. Адекватность выбранной модели исследуемой системе оценивается по совпадению результатов расчетов, проводимых на основе этой модели, с соответствующими экспериментальными данными.

Для описания неидеального раствора триглицеридов Весдорпом было предложено использовать известную в термодинамике растворов «трехсуффиксную» модель Маргулиса. В этой модели для описания взаимодействия пары частиц вводятся две феноменологические константы A_{ij} и A_{ji} , где i и j — номера компонент, к которым относятся взаимодействующие молекулы, а молярный избыточный потенциал Гиббса f -той твердой фазы системы из N компонент и P фаз записывается в следующем виде:

$$g^{E,f} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{A_{ij}x_j^f + A_{ji}x_i^f}{x_i^f + x_j^f} \right) x_i^f x_j^f, \quad f = 2, 3, \dots, P. \quad (4)$$

* Вывод уравнения (1) имеется в [2].

Две различных константы $A_{ij} \neq A_{ji}$ введены для учета асимметрии взаимодействия, то есть различного вклада в избыточный потенциал Гиббса энергии парного взаимодействия молекул i и j при нахождении молекулы i -го компонента в окружении молекул j -го компонента и при нахождении молекулы j -го компонента в окружении молекул i -го компонента.

Влиянием частиц третьего компонента на взаимодействие молекул i и j пренебрегают, что позволяет считать введенные константы A_{ij} и A_{ji} не зависящими от состава фаз.

Твердые растворы триглицеридов считаются регулярными. Избыточная энтропия регулярно раствора $s^E = 0$, а избыточный потенциал Гиббса $g^E = h^E - s^E T = h^E$ определяется только энтальпией смешения h^E и не зависит от температуры. Следовательно, не зависят от температуры и константы взаимодействия A_{ij} и A_{ji} .

Определение молярного избыточного потенциала Гиббса функцией (4) в рамках модели Маргулиса позволяет найти искомую зависимость коэффициентов активности от компонентного состава фазы в следующем виде:

$$RT \ln(\gamma_i^f) = -g^{E,f} + \sum_{j=1, j \neq i}^N x_j^f \frac{A_{ij}(x_j^f)^2 + A_{ji}[(x_i^f)^2 + 2x_i^f x_j^f]}{(x_i^f + x_j^f)^2} \quad (5)$$

Полученная система уравнений (1)—(5) достаточна для нахождения равновесных значений фракций Φ^f жидкой ($f = 1$) и твердых ($f = 2, \dots, P$) фаз и значений фракций триглицеридов x_i^f ($i = 1, 2, \dots, N; f = 1, 2, 3, \dots, P$) в каждой фазе жировой смеси с заданным триглицеридным составом.

Подчеркнем, что для решения системы уравнений (1)—(5) предварительно должны быть определены значения температур T_i и энтальпий H_i плавления чистых триглицеридов, входящих в состав жировой смеси, а также константы парного взаимодействия этих триглицеридов A_{ij} и A_{ji} .

III. МЕТОД РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Полученную в предыдущем разделе систему уравнений (1)—(5) следует преобразовать к более удобному для решения виду.

Условия массового баланса (2) и стехиометрических соотношений (3) позволяют получить следующую систему уравнений:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^f - 1)}{1 + \sum_{f=2}^P \Phi^f (K_i^f - 1)} = 0, \quad f = 1, 2, \dots, P, \quad (6)$$

$$x_i^L = \frac{z_i}{1 + \sum_{f=2}^P \Phi^f (K_i^f - 1)}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (7a)$$

$$x_i^f = \frac{z_i K_i^f}{1 + \sum_{f=2}^P \Phi^f (K_i^f - 1)}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (7b)$$

Здесь введены новые переменные $K_i^f \equiv \frac{x_i^f}{x_i^L}$,

характеризующие распределение i -го компонента между жидкой фазой и f -той твердой фазой.

С использованием коэффициентов распределения K_i^f уравнения термодинамического равновесия (1) записываются в виде:

$$\ln(\gamma_i^f K_i^f) = \frac{H_i}{RT} \left(\frac{1}{T_i} - 1 \right), \quad (8)$$

$$i = 1, 2, \dots, N; f = 2, 3, \dots, P.$$

С использованием уравнений (4)—(5) коэффициенты активности i -го компонента f -той фазы, входящие в уравнения (8), выражаются в явном виде через компонентный состав этой фазы:

$$\ln(\gamma_i^f) = \frac{1}{RT} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N x_j^f \frac{A_{ij}(x_j^f)^2 + A_{ji}[(x_i^f)^2 + 2x_i^f x_j^f]}{(x_i^f + x_j^f)^2} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{A_{ij}x_j^f + A_{ji}x_i^f}{x_j^f + x_i^f} \right) x_j^f x_i^f \right). \quad (9)$$

Система уравнений (6)—(9) с заданными граничными условиями $z_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$, где n_i —

число молей i -го компонента в смеси, и заданным числом фаз P решается относительно искомых неизвестных Φ^f и x_i^f при известных значениях параметров T_i, H_i, A_{ij}, A_{ji} .

Систему уравнений (6)—(9) предлагается решать методом итераций по следующему алгоритму:

(1) задается первое приближение значений искомых неизвестных $(x_i^f)^{(m)}$ (номер итерации $m = 1$);

(2) для значений $(x_i^f)^{(m)}$ по формуле (9) рассчитываются значения коэффициентов активности (γ_i^f) ;

(3) для найденных приближений $(\gamma_i^f)^{(m)}$ по формулам (8) рассчитываются коэффициенты распределения $(K_i^f)^{(m)}$;

(4) полученные значения $(K_i^f)^{(m)}$ подставляются в уравнения (6) и система уравнений (6) решается относительно неизвестных $(\Phi^f)^{(m)}$;

(5) найденные значения $(K_i^f)^{(m)}$ и $(\Phi^f)^{(m)}$ используются для расчета по формулам (7) искомым значений $(x_i^f)^{(m+1)}$ в следующем $(m+1)$ приближении.

Новый набор значений $(x_i^f)^{(m+1)}$ используется в следующей итерации. Цикл повторяется до достижения сходимости, когда результаты двух последующих итерации совпадают с заданной точностью ε .

Основным этапом в решении всей системы уравнений (6)–(9) является решение системы $P-1$ нелинейных уравнений (6) относительно $P-1$ неизвестных $\Phi^f, f=2, \dots, P$. Решение этой системы уравнений предлагается проводить известным методом Ньютона–Рафсона, позволяющим перейти от решения системы нелинейных уравнений (6) относительно неизвестных Φ^f к решению системы линейных уравнений относительно разностей $(\Delta\Phi^f)^{(t)} = (\Phi^f)^{(t+1)} - (\Phi^f)^{(t)}$ между последующим и предыдущим значениями искомым неизвестных на каждом шаге итерации t .

IV. МИНИМИЗАЦИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Молярная полная энергия Гиббса системы состоящей из N компонент и содержащей P фаз, одна из которых представляет собой идеальный жидкий раствор, а остальные $(P-1)$ — неидеальные твердые растворы и чистые фазы, может быть записана в следующем виде:

$$\frac{g^{total}}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_{f=2}^P \Phi^f \sum_{i=1}^N x_i^f H_i \left(\frac{T}{T_i} - 1 \right) + \sum_{f=1}^P \Phi^f \sum_{i=1}^N x_i^f \ln x_i^f + \sum_{f=2}^P \Phi^f \sum_{i=1}^N x_i^f \ln \gamma_i^f. \quad (10)$$

Последнее слагаемое в правой части (10) представляет собой молярную полную избыточную энергию Гиббса:

$$\sum_{f=2}^P \Phi^f \sum_{i=1}^N x_i^f \ln \gamma_i^f = \sum_{f=1}^P (\Phi^f g_i^{E,f}), \quad (***)$$

где $g_i^{E,f}$ — молярный избыточный потенциал Гиббса f -той твердой фазы.

Выбор $g_i^{E,f}$ в виде (4) позволяет записать явный вид зависимости молярной полной энергии Гиббса g^{total} от компонентного и фазового состава смеси:

$$g^{total} = \sum_{f=2}^P \Phi^f \sum_{i=1}^N x_i^f H_i \left(\frac{T - T_i}{T_i} \right) + \sum_{f=1}^P \frac{\Phi^f}{RT} \sum_{i=1}^N x_i^f \ln x_i^f + \sum_{f=2}^P \frac{\Phi^f}{RT} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{A_{ij} x_i^f + A_{ji} x_j^f}{x_i^f + x_j^f} \right) x_i^f x_j^f. \quad (11)$$

Задача нахождения равновесных значений Φ^f и x_i^f сводится к поиску минимума целевой функции (11) с ограничениями, определяемыми условиями (2) и (3). Для поиска этих значений используется необходимое условие равенства нулю частных производных целевой функции в точке экстремума, позволяющее записать следующую систему уравнений:

$$\left(\frac{\partial g^{total}}{\partial \Phi^f} \right)_{\Phi^{y \neq f}, x_i^f} = 0; \quad \left(\frac{\partial g^{total}}{\partial x_i^f} \right)_{x_{j \neq i}^f, \Phi^f} = 0. \quad (12)$$

Решение системы (12) совместно с (2) и (3) позволяет найти значения Φ^f и x_i^f , соответствующие экстремумам зависимости молярного потенциала Гиббса системы от компонентного состава смеси при заданной температуре.

V. ТЕСТ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ

Следует учитывать, что не любые значения Φ^f и x_i^f , найденные в результате решения системы уравнений, основанных на равенстве химических потенциалов компонент во всех фазах (разделе III), или найденные минимизацией энергии Гиббса системы (раздел IV) соответствуют состоянию термодинамического равновесия системы.

Истинное термодинамическое равновесие достигается системой в том единственном состоянии, которое соответствует глобальному минимуму полной энергии Гиббса.

Найденные решения могут соответствовать локальным минимумам, максимумам или седловым точкам зависимости энергии Гиббса g^{total}

системы от состава фаз x_i^f . Какому из экстремумов принадлежит найденное решение, проверяется по знакам частных производных второго порядка $\frac{\partial^2 g^{total}}{\partial x_i^f \partial x_j^f}$. В точке минимума вторые производные должны быть положительны, в точке максимума отрицательны. В седловой точке хотя бы одна из вторых производных должна отличаться по знаку от остальных.

Локальным максимумам и седловым точкам соответствуют нестабильные состояния системы, из которых система выходит самопроизвольно.

Локальным минимумам соответствуют метастабильные состояния, в которых система может существовать достаточно долго, но из которых она может перейти в более глубокий локальный или в глобальный минимум в результате каких-либо внешних воздействий. В частности, это может произойти при малом изменении концентрации какого-либо компонента в смеси, причем переход из одного состояния в другое будет происходить с появлением новых фаз или исчезновением существовавших. Такой переход может сопровождаться расслоением и резким изменением свойств смеси.

Обратим внимание на то, что нахождение значений Φ^f и x_i^f описанными выше методами проводилось при заранее заданном числе фаз P в системе.

Основная проблема в решении задачи по нахождению условий термодинамического равновесия в многокомпонентных многофазных системах состоит в том, что заранее невозможно указать при каком наборе фаз существует глобальный минимум энергии Гиббса и система может достичь состояния термодинамического равновесия.

Наличие такой проблемы приводит к тому, что задача решается в два этапа. Первый этап состоит в нахождении значений Φ^f и x_i^f , соответствующих условию фазового равновесия при заданном наборе фаз P . Второй этап является тестом на термодинамическую стабильность и заключается в проверке, соответствует ли найденное состояние глобальному минимуму энергии Гиббса системы или глобальный минимум достигается при другом наборе фаз.

Идея теста была предложена Майкельсеном [3, 4] и состоит в проверке, приводит ли выделение новой $P+1$ -й фазы из какой-либо исход-

ной фазы f , к уменьшению энергии Гиббса системы.

Условием стабильности исходной фазы являются более высокие значения химических потенциалов компонентов в выделившейся фазе по сравнению с их значениями в исходной фазе. Это условие выражается следующей системой неравенств:

$$\mu_i^{P+1}(\bar{y}) - \mu_i^f(\bar{x}) = K \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (12)$$

Значения химических потенциалов i -го компонента в составе новой $P+1$ -й фазы μ_i^{P+1} и в составе исходной f -той фазы μ_i^f определяются компонентным составом этих фаз, то есть наборами значений y_i^{P+1} и x_i^f , соответственно. При этом, значения μ_i^f могут быть посчитаны, поскольку значения x_i^f определены на первом этапе.

В применении к рассматриваемой нами многокомпонентной системе с неидеальными растворами условие стабильности системы (12) удобнее выразить через коэффициенты активности:

$$\ln(y_i^{(P+1)}) + \ln(\gamma_i^{P+1}) - \ln(x_i^f \gamma_i^f) = k \geq 0, \quad (13)$$

где $k \equiv \frac{K}{RT}$.

Выполнение теста на стабильность сводится к нахождению параметра k из решения системы уравнений (13).

Введение новой переменной $Y_i^{(P+1)} = y_i^{P+1} \exp(-k)$ позволяет записать уравнение (13) в более удобном для решения виде:

$$\ln(Y_i^{(P+1)}) = -\ln(\gamma_i^{P+1}) + \ln(x_i^f \gamma_i^f). \quad (13a)$$

Отметим, что переменные y_i и Y_i связаны соотношением:

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_{i=1}^N Y_i}. \quad (13b)$$

Система уравнений (13a) решается итерационным способом по следующему алгоритму:

(1) задается первое приближение значений концентраций компонент $(y_i^{P+1})^{(t)}$ в $P+1$ -й фазе (номер итерации $t = 1$);

(2) используя концентрации компонент $(y_i^{P+1})^{(t)}$ рассчитывают коэффициенты активности $(\gamma_i^{P+1})^{(t)}$ в $P+1$ -й фазе по формуле (9);

(3) значения $(\gamma_i^{P+1})^{(t)}$ и определенные ранее значения x_i^f и γ_i^f подставляют в (13a) и находят первое приближение переменной $(Y_i^{(P+1)})^{(t)}$;

(4) подставляя $(Y_i^{(P+1)})^{(t)}$ в формулу (13b) получают искомые значения $(y_i^{(P+1)})^{(t+1)}$ в следующем приближении.

Итерационный процесс продолжается до сходимости процесса и получения значений $y_i^{(P+1)}$ с заданной точностью.

Решение системы уравнений (13a) позволяет найти искомый параметр $k = \ln \frac{y_i}{Y_i}$ и определить по его знаку является ли стабильным состояние системы с P фазами.

При неотрицательных значениях k тестируемая фаза является стабильной. Отрицательное значение k указывает на нестабильность тестируемой фазы. В последнем случае расчет фракций фаз в смеси и фракций компонент в каждой фазе, проведенный для P фаз, повторяется для набора $P + 1$ фазы.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Исходными параметрами, необходимыми для проведения представленных выше расчетов фазовых равновесий в жировых смесях, являются:

- температуры плавления T_i и энтальпии плавления H_i чистых триглицеридов;
- константы межмолекулярного взаимодействия A_{ij} и A_{ji} триглицеридов.

Ниже представлены способы определения исходных параметров, используемые Весдорпом с соавторами [1].

Значения температуры и энтальпии плавления чистых триглицеридов прямо измеряются методами дифференциального термического анализа (ДТА) или дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Для корректного определения T_i и H_i необходимо строго контролировать то, чтобы исследуемый триглицерид перед плавлением был кристаллизован в требуемой полиморфной модификации. Тип полиморфной модификации кристаллического триглицерида определяется методами рентгеновского структурно-фазового анализа.

Экспериментальное определение значений T_i и H_i для всех полиморфных модификаций (α, β', β) широкой номенклатуры триглицеридов является технически сложной и трудоемкой задачей.

В качестве альтернативы Весдорп предложил проводить теоретический расчет значений

T_i и H_i чистых триглицеридов. Расчет основан на определении энтропии S_i и энтальпии H_i плавления триглицерида i -го типа суммированием энтропий s и энтальпий h , входящих в молекулу триглицерида однотипных углеводородных фрагментов, которые одинаковы для всех триглицеридов. Температура плавления находится тривиальным образом $T_i = \frac{H_i}{S_i}$.

Формулы, предложенные Весдорпом для расчета H_i и T_i , учитывают жирнокислотный состав, степень ненасыщенности и полиморфную модификацию триглицерида. Эти формулы приведены в [1].

Константы межмолекулярного взаимодействия A_{ij} и A_{ji} триглицеридов i -го и j -го типов могут быть определены из сопоставления экспериментальных кривых ДСК смеси этих триглицеридов с расчетными зависимостями, для которых A_{ij} и A_{ji} являются подгоночными параметрами.

В методе ДСК измеряется температурная зависимость количества тепла, передаваемого от нагревателя к исследуемой смеси для поддержания постоянства ее температуры в процессе плавления. Для единицы массы исследуемой смеси измеряемая в эксперименте величина имеет физический смысл «кажущейся» теплоемкости $c_p^{apparent}$ и для многокомпонентной смеси определяется следующим образом:

$$c_p^{apparent} = c_p + \frac{\partial G^E}{\partial T} + \sum_{j=1}^P \sum_{i=1}^N H_i^j \frac{\partial n_i^f}{\partial T}, \quad (14)$$

где c_p — теплоемкость твердой смеси при постоянном давлении.

В рамках выбранной модели Маргулиса, температурная зависимость $c_p^{apparent}$ (14) может быть записана в явном виде, с феноменологическими константами A_{ij} и A_{ji} в качестве подгоночных параметров. Значения этих параметров определяются из условия наилучшего совпадения экспериментальной и расчетной кривых.

Следует обратить внимание на следующий важный результат Весдорпа. При нахождении констант взаимодействия A_{ij} и A_{ji} для β' и β модификаций он обнаружил, что значения этих констант находятся в корреляции с параметром ε , называемым «коэффициентом геометрического подобия» или «степенью изоморфизма». Этот параметр был введен Китайгородским [5] для характеристики способности сложных органических молекул образовывать смешанные

кристаллы, и определяется следующим образом:

$$\varepsilon = 1 - \frac{v_{non}}{v_0}. \quad (15)$$

Здесь v_0 и v_{non} — объемы перекрывающихся и не перекрывающихся частей исследуемой пары молекул при их пространственном совмещении.

Результат Весдорпа обусловлен однотипностью строения всех триглицеридов, вследствие чего, различие в межмолекулярном взаимодействии различных пар триглицеридов в одной и той же полиморфной модификации обусловлено, главным образом, стерическими различиями молекул. Именно эти различия и характеризуются коэффициентом геометрического подобия ε .

Значение этого результата в том, что он открывает возможность определения констант A_{ij} , A_{ji} межмолекулярного взаимодействия пар триглицеридов по степени изоморфизма ε , то есть по теоретически рассчитываемому параметру.

Возможность численного расчета температуры и теплоты плавления чистых триглицеридов, а также коэффициентов их межмолекулярного взаимодействия позволяет анализировать фазовые равновесия в жировых смесях без проведения предварительных экспериментов.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамический расчет фазовых равновесий в многокомпонентных жировых системах возможен и реализуется на основе описания твердых растворов триглицеридов феноменологическими моделями с экспериментально определяемыми константами межмолекулярного взаимодействия.

Левин Марк Николаевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 524-075, E-mail: Levin@phys.vsu.ru

Ахкубеков Александр Эдуардович — аспирант кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 208-821, E-mail: xandersoap@mail.ru

Линева Дарья Игоревна — аспирантка кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 208-821, E-mail: lineva@list.ru

Левина Анна Марковна — аспирантка кафедры органической химии ВГУ; тел. (4732) 208-821, E-mail: Levinma@phys.vsu.ru

Результатом расчета является нахождение числа, относительной доли и количественного триглицеридного состава равновесных фаз в жировой смеси с заданным триглицеридным составом.

Расчет фазовых равновесий обеспечивает:

1) определение температурного интервала плавления жировой смеси с заданным триглицеридным составом;

2) определение температурной зависимости долей и состава жидкой и твердых фаз в жировой смеси;

3) построение фазовых диаграмм бинарных и тройных систем триглицеридов;

4) определение стабильности многокомпонентных твердых растворов по зависимости энергии Гиббса от исходного состава жировой смеси.

Расчет проводится в два этапа, с нахождением равновесных объемов фаз и концентраций триглицеридов в фазах при заданном числе фаз на первом этапе, и с проверкой стабильности термодинамического состояния при изменении числа фаз на втором этапе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Marangoni A. G.* Fat Crystal Networks. / A. G. Marangoni // New York: Dekker. — 2005. — 855 p.
2. *Plausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., Azevedo E. G.* Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria / J. M. Plausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo // New-Jersey. — 1999. — 860 p.
3. *Michelsen M. L.* The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability / M. L. Michelsen // Fluid Phase Equilibria. — 1982. № 9. — P. 1—19.
4. *Michelsen M. L.* The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculations / M. L. Michelsen // Fluid Phase Equilibria. — 1982. № 9. — P. 21—40.
5. *Kitaigorodskii A. I.* Mixed crystals: solid state sciences / A. I. Kitaigorodskii // Berlin: Springer Verlag. 1984.

Levin M. N. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department, Professor; tel.: (4732) 524-075, E-mail: Levin@phys.vsu.ru

Akhkubekov A. E. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department, Postgraduate Student; (4732) 208-821, E-mail: xandersoap@mail.ru

Lineva D. I. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department, Postgraduate Student; (4732) 208-821, E-mail: lineva@list.ru.

Levina A. M. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department, Postgraduate Student; (4732) 208-821, E-mail: Levinma@phys.vsu.ru