



Л. К. Ягунова

**РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ
«ПАР — ЖИДКОСТЬ»
И «ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ»**

**Калининград
2008**

Л. К. Ягунова

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ
«ПАР — ЖИДКОСТЬ»
И «ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ»

Методическое пособие

Ягунова Л. К. Равновесие в системах «пар — жидкость» и «жидкость — жидкость»: Методическое пособие. — Калининград: Изд-во РГУ им. И. Канта, 2008 — 49 с.

Рассматриваются растворимости твердых веществ и газов в жидкостях и системы «жидкость — жидкость». Излагаются теоретические основы разделения жидких бинарных смесей перегонкой.

Предназначено для студентов химических специальностей, изучающих физическую химию.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Российского государственного университета имени Иммануила Канта.

© Ягунова Л. К., 2008,
© Издательство РГУ
им. И. Канта, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

1. Растворимость.....	5
1.1. Растворимость твердых веществ в жидкостях.....	5
1.2. Растворимость газов в жидкостях.....	9
2. Особенности равновесий в растворах жидкостей в жидкостях	11
2.1. Классификация жидких смесей	11
2.2. Общее давление пара над жидкой смесью	14
2.3. Законы Коновалова, их термодинамическое обоснование.....	18
2.4. Азеотропные смеси. Правила Вревского.....	21
2.5. Теоретические основы разделения жидких смесей перегонкой..	22
3. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей в бинарных системах	25
3.1. Равновесие «жидкость — жидкость».....	25
3.2. Давление насыщенного пара над жидкими системами с ограниченной растворимостью	29
4. Несмешивающиеся жидкости.....	30
4.1. Равновесие «жидкость — пар» для несмешивающихся жидкостей.....	30
4.2. Перегонка с водяным паром	32
4.3. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями	33
5. Трехкомпонентные жидкие системы	42
5.1. Основные положения.....	42
5.2. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей в трехкомпонентной системе	47

1. РАСТВОРИМОСТЬ

Газы и твердые вещества растворяются в жидкости не беспредельно. При некоторой концентрации растворенного вещества (при данных давлении и температуре) образуется насыщенный раствор. Раствор называют насыщенным, когда химический потенциал чистого газа или твердого вещества μ_i^0 равен химическому потенциалу второго вещества в растворе μ_i (насыщ. p-ра):

$$\mu_i^0 = \mu_i \text{ (в насыщ. p-ре)}$$

Растворимость вещества — это его концентрация в насыщенном растворе при данных условиях. Растворимость зависит от ряда факторов, главные из которых: температура, давление, присутствие других веществ, природа растворителя и растворенного вещества.

1.1. Растворимость твердых веществ в жидкостях

Рассмотрим насыщенный раствор твердого вещества в жидкости в равновесии с твердой фазой.

Если в системе температура, давление и состав претерпевают бесконечно малое изменение, то равновесие не нарушится:

$$d\mu_i^{тв} = d\mu_i \text{ (в насыщ. p-ре),}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{мс}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_i^{мс}}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial T}\right)_{p, X_i} dT +$$

т. е.

$$+ \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial p}\right)_{T, X_i} dp + \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i}\right)_{p, T} dX_i.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial T}\right)_{p, X_i} = -\bar{S}_i; \quad \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial p}\right)_{T, X_i} = \bar{V}_i; \quad \left(\frac{\partial \mu_i^{мс}}{\partial T}\right)_p = -S_i^0; \quad \left(\frac{\partial \mu_i^{мс}}{\partial p}\right)_T = V_i^0,$$

где \bar{S}_i , \bar{V}_i и S_i^0 , V_i^0 — парциальные мольные и мольные энтропии и объем i -го компонента соответственно, получаем

$$(\bar{S}_i - S_i^0)dT - (\bar{V}_i - V_i^0)dp - \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i} \right)_{p,T} dX_i = 0. \quad (1)$$

Зависимость растворимости твердых веществ от температуры

Проанализируем уравнение (1) при постоянном давлении ($p = \text{const}$). В этом случае оно принимает вид:

$$(\bar{S}_i - S_i^0)dT - \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i} \right)_{p,T} dX_i = 0.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{S}_i - S_i^0}{\left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i} \right)_{p,T}}.$$

Учитывая, что $\bar{S}_i - S_i^0 = \frac{H_i - H_i^0}{T}$, где $\bar{H}_i - H_i^0$ — дифференциальная теплота растворения в растворе, насыщенном i -м компонентом, имеем

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p = \frac{H_i - H_i^0}{T \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i} \right)_{p,T}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) непосредственно почти не используется, так как в общем случае неизвестна зависимость химического потенциала μ_i в растворе от состава раствора X_i . Однако его можно проанализировать, учитывая, что

$\left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i} \right)_{p,T} > 0$. Тогда знак $\frac{\partial X_i}{\partial T}$ определяется знаком разности $\bar{H}_i - H_i^0$,

которую преобразуем следующим образом. Учитывая, что $H_i^0 \equiv H_i^{мс}$, и вводя энтальпию чистого жидкого компонента $H_i^{жс}$, получаем

$$\bar{H}_i - H_i^0 = \bar{H}_i - H_i^{жс} + H_i^{жс} - H_i^{мс} = \Delta H_{пл} + (\bar{H}_i - H_i^{жс}).$$

Следовательно, дифференциальная теплота растворения состоит из двух слагаемых: теплоты плавления твердого вещества и слагаемого, характеризующего взаимодействие в растворе. Теплота плавления положительна, а второе слагаемое — отрицательно. Поэтому, если оно велико (например, в случае растворения многих веществ, образующих кристалло-сольваты), дифференциальная теплота растворения отрицательна и растворимость твердого вещества с повышением температуры уменьшается. Если же теплота плавления больше второго слагаемого, то дифференциальная теплота растворения положительна и растворимость твердого вещества с повышением температура растет.

Для идеального раствора химический потенциал i -го компонента $\mu_i^0 = \mu_i^{см} + RT \ln X_i$ при бесконечно малом изменении состава

$$d\mu_i = RT d \ln X_i = \frac{RT}{X_i} dX_i, \text{ т. е. } \frac{d\mu_i}{dX_i} = \frac{RT}{X_i}. \quad (3)$$

Подставляя это выражение в уравнение (2), получаем

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p = \frac{(H_i - H_i^0)}{RT^2} X_i \text{ или } \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_p = \frac{H_i - H_i^0}{RT^2}. \quad (4)$$

Это уравнение называется **уравнением Шредера** (1890).

Учитывая, что дифференциальная теплота растворения идеального раствора равна теплоте плавления, так как теплота смешения равна нулю:

$$\bar{H}_i - H_i^0 = \Delta H_{пл} + (\bar{H}_i - H_i^{жс}) \cdot \Delta H_{пл},$$

получаем уравнение Шредера в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}. \quad (5)$$

Учитывая, что $\Delta H_{пл} > 0$, ясно, что *растворимость твердых веществ в жидкостях (с образованием идеального раствора) растет с увеличением температуры*.

Изучая зависимость растворимости твердых веществ от температуры, можно определить их теплоту плавления. Для этого проинтегрируем уравнение Шредера, приняв $\Delta H_{пл} = \text{const}$, так как теплота плавления изменяется незначительно с изменением температуры и возможный перепад температур невелик:

$$\ln X_i = -\frac{\Delta H_{пл.i}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const};$$

$$\lg X_i = -\frac{\Delta H_{пл.i}}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + const.$$

Для идеального раствора получаем линейную зависимость $\lg X_i = \varphi(T^{-1})$, причем

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_{пл.i}}{2,3R}.$$

Тогда $\Delta H_{пл.i} = -2,3R \operatorname{tg} \alpha$.

Экстраполяция прямой на графике до $\lg X_i = 0$ ($X_i = 1$, т.е. чистые вещества) позволяет определить температуру плавления растворенного вещества.

Зависимость растворимости твердых веществ от давления

Проанализируем уравнение (1) при постоянной температуре ($T = \text{const}$). В этом случае оно принимает вид:

$$(\bar{V}_i - V_i^0) dp + \left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i} \right)_{p,T} dX_i = 0.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial p} \right)_T = -\frac{V_i^0 - \bar{V}_i}{\left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i} \right)_{p,T, X_{j \neq i}}}. \quad (6)$$

Это уравнение не находит практического применения, так как в общем случае зависимость μ_i от X_i неизвестна.

Представим величину $V_i^0 - \bar{V}_i$ в виде $(V_i^{\text{жс}} - \bar{V}_i) - (V_i^{\text{жс}} - V_i^{\text{мс}})$. Учитывая, что слагаемое $V_i^{\text{жс}} - \bar{V}_i$ незначительно, получаем, что знак $\frac{\partial X_i}{\partial p}$ определяется знаком выражения $-(V_i^{\text{жс}} - V_i^{\text{мс}})$. В большинстве случаев $V_i^{\text{жс}} > V_i^{\text{мс}}$, поэтому наиболее часто растворимость твердых веществ уменьшается с увеличением давления. Однако такое изменение очень мало, так как разность $V_i^{\text{жс}} - V_i^{\text{мс}} \approx 0$. Для того чтобы добиться значительного изменения растворимости, растворение следует производить под очень сильным давлением.

Для идеального раствора уравнение (6) с использованием выражения (3) и учетом того, что $\bar{V}_i = V_i^{\text{жс}}$, переходит в

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial p} \right)_T = -\frac{V_i^{\text{мс}} - V_i^{\text{жс}}}{RT}. \quad (7)$$

Для расчетов зависимости растворимости твердых веществ от давления при $T = \text{const}$ по уравнению (7) в сравнительно широком интервале давлений можно считать $V_i^{\text{мс}} - V_i^{\text{жс}} \approx \text{const}$.

1.2. Растворимость газов в жидкостях

Зависимость растворимости газов от температуры

Для случаев растворов газов в жидкостях проанализируем уравнение (4).

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_p = \frac{H_i - H_i^0}{RT^2}.$$

В этом уравнении $H_i^0 = H_i^{\text{газ}}$. Преобразуем выражение для дифференциальной теплоты растворения газа.

$$\bar{H}_i - H_i^0 = (\bar{H}_i - H_i^{\text{жс}}) - (H_i^{\text{газ}} - H_i^{\text{жс}}) - \Delta H_{\text{исп}}.$$

При образовании идеального раствора выражение $\bar{H}_i - H_i^{\text{жс}}$ обращается в нуль, поэтому изменение дифференциальной теплоты растворения газа будет $\bar{H}_i - H_i^0 = -\Delta H_{\text{исп}}$, а уравнение (4) переходит в уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (8)$$

Учитывая, что $\Delta H_{\text{исп}} > 0$, получаем $\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T} \right)_p = < 0$. Таким образом, при постоянном давлении растворимость газов уменьшается с увеличением температуры.

Зависимость растворимости газов от давления

Рассмотрим уравнение (6) применительно к растворам газов в жидкостях.

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial p}\right)_T = -\frac{V_i^0 - \bar{V}_i}{\left(\frac{\partial \mu_i^{p-p}}{\partial X_i}\right)_{p, T, X_{j \neq i}}}$$

В этом случае выражение $V_i^0 - \bar{V}_i$ приобретает вид:

$$V_i^0 - \bar{V}_i = (V_i^{жк} - \bar{V}_i) + (V_i^{гас} - V_i^{жк}).$$

Учитывая очень малую величину слагаемого $V_i^{жк} - \bar{V}_i$, получаем, что знак $\frac{\partial X_i}{\partial p}$ определяется знаком выражения $+(V_i^{гас} - V_i^{жк})$. При обычных давлениях объем газа гораздо больше объема жидкости, поэтому повышение давления сопровождается значительным увеличением растворимости газа. С ростом давления эта разность $V_i^{гас} - V_i^{жк}$ уменьшается и относительное увеличение растворимости принимается.

При высоких давлениях, близких к критическим, на изотерме $X_i = f(p)$ появляется максимум, положение которого определяется условием $\bar{V}_i = V_i^{гас}$.

При образовании идеального раствора слагаемое $V_i^{жк} - \bar{V}_i = 0$ и с учетом выражения (3) уравнение (6) переходит в уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial p}\right)_T = -\frac{V_i^{гас} - V_i^{жк}}{RT} \quad (9)$$

При невысоких давлениях, далеких от критического, $V_i^{гас} \gg V_i^{жк}$. Если газ идеальный, то используя соотношение $p_i V_i = RT$, получаем выражение

$$d \ln X_i = d \ln p_i$$

После интегрирования получаем:

$$\ln X_i = \ln p_i + \ln \frac{1}{K_r}$$

откуда

$$p_i = X_i K_r \quad (10)$$

Уравнение (10) выражает закон Генри, оно получено опытным путем в 1802 г. при изучении растворимости идеальных газов в воде.

Из предыдущего рассмотрения ясно, что закон Генри выполняется только для малорастворимых идеальных газов при невысоких давлениях ($p \leq 10^4$ Па).

2. ОСОБЕННОСТИ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ЖИДКОСТЕЙ В ЖИДКОСТЯХ

2.1. Классификация жидких смесей

Жидкости по отношению друг к другу могут быть неограниченно смешивающимися, ограниченно смешивающимися, практически несмешивающимися.

Рассмотрим неограниченно смешивающиеся жидкости. Предположим, что до смешения жидкости А и В содержали n_A и n_B молей, соответственно, тогда суммарные объемы и энтальпия до смешения этих жидкостей будут следующими:

$$V_{\text{до смешения}} = n_A V_A^0 + n_B V_B^0;$$

$$H_{\text{до смешения}} = n_A H_A^0 + n_B H_B^0,$$

где V_A^0, V_B^0, H_A^0 и H_B^0 — мольные объемы и энтальпии жидкостей А и В соответственно.

Как изменяется энтальпия и объем системы после смешения?

Обозначим силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами f_{AA}, f_{BB} и f_{AB} . Если $f_{AA} \approx f_{BB} \approx f_{AB}$, то при смешении расстояние между молекулами не меняется, следовательно, не происходит ни поглощения, ни выделения тепла, то есть

$$\Delta V_{\text{смешения}} = V_{\text{после смешения}} - V_{\text{до смешения}} = 0;$$

$$\Delta H_{\text{смешения}} = H_{\text{после смешения}} - H_{\text{до смешения}} = 0.$$

Это — условие образования идеальных растворов, т. е. растворов, которые подчиняются закону Рауля (рис. 1):

$$p_i = p_i^0 X_i^{жк}$$

Коэффициенты активностей компонентов идеального раствора равны единице:

$$\gamma_i = 1.$$

Для каждого компонента идеального раствора выполняется следующие соотношение:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i,$$

т.е. химический потенциал каждого компонента идеального раствора пропорционален его мольной доле в растворе во всем диапазоне концентраций.

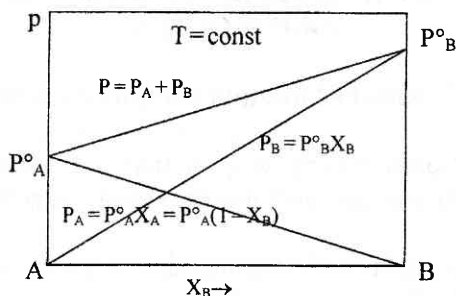


Рис. 1. Зависимость давления пара от состава идеального раствора

Идеальные растворы образуют вещества, близкие по составу и строению. Это могут быть смеси веществ с различным изотопным составом (смесь D_2O и H_2O); смеси нескольких изомеров (смесь цис- и трансизомеров); смеси ближайших соседей гомологического ряда (смесь C_6H_5Cl и C_6H_5Br).

Идеальные растворы могут быть двух типов:

а) Если $f_{AA} > f_{AB}$ и $f_{BB} > f_{AB}$, т.е. силы взаимодействия между однородными молекулами больше сил взаимодействия между разнородными, то

$$\Delta V_{\text{смешения}} = V_{\text{после смешения}} - V_{\text{до смешения}} > 0;$$

$$\Delta H_{\text{смешения}} = H_{\text{после смешения}} - H_{\text{до смешения}} > 0,$$

т.е. при образовании раствора тепло поглощается.

Закон Рауля для таких растворов не выполняется, так как

$$p_A > p_A^0 X_A;$$

$$p_B > p_B^0 X_B.$$

Такие растворы называются растворами с положительным отклонением от закона Рауля (рис. 2). Коэффициенты активности компонентов такого раствора больше единицы: $\gamma_i > 1$. К растворам с положительным отклонением от закона Рауля относятся растворы, в которых происходит диссоциация при их образовании.

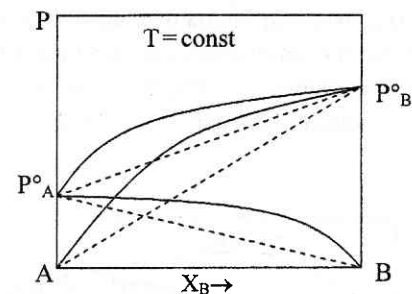


Рис. 2. Зависимость давления пара от состава раствора с положительным отклонением от закона Рауля

б) Если $f_{AA} < f_{AB}$ и $f_{BB} < f_{AB}$, т.е. силы взаимодействия между однородными молекулами меньше взаимодействия между разнородными, то

$$\Delta V_{\text{смешения}} = V_{\text{после смешения}} - V_{\text{до смешения}} < 0;$$

$$\Delta H_{\text{смешения}} = H_{\text{после смешения}} - H_{\text{до смешения}} < 0;$$

т.е. при образовании раствора тепло выделяется.

Закон Рауля для таких растворов не выполняется, так как $T = \text{const}$,

$$p_A < p_A^0 X_A;$$

$$p_B < p_B^0 X_B.$$

Такие растворы называют растворами с отрицательным отклонением от закона Рауля (рис. 3). Коэффициенты активности компонентов такого раствора меньше единицы: $\gamma_i < 1$. При образовании растворов с отрицательным отклонением от закона Рауля часто происходит ассоциация молекул.

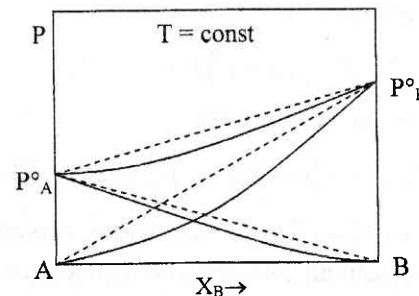


Рис. 3. Зависимость давления пара от состава раствора с отрицательным отклонением от закона Рауля

Иногда факторы, вызывающие положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля, могут действовать в растворе одновременно. Тогда наблюдаемые отклонения являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений. Пример — раствор пиридина в воде при 352 К (рис. 4).

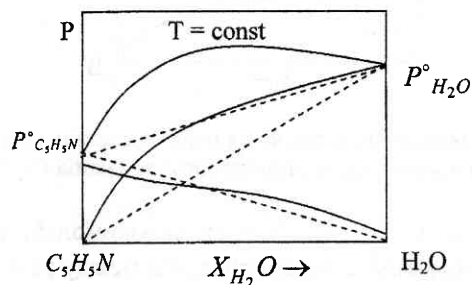


Рис. 4. Зависимость давления пара от состава раствора в системе «пиридин — вода» при 352 К

2.2. Общее давление пара над жидкой смесью

Предположим, что смесь двух жидкостей представляет собой идеальный раствор, т. е. раствор, который подчиняется закону Рауля:

$$p_A = p_A^0 X_A^{жс}; \quad p_B = p_B^0 X_B^{жс}. \quad (11)$$

Общее давление пара P над смесью этих жидкостей равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = p_A + p_B = p_A^0 X_A^{жс} + p_B^0 X_B^{жс}.$$

Учитывая, что $X_A + X_B = 1$, получаем

$$P = p_B^0 X_B^{жс} + p_A^0 (1 - X_B^{жс}) = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) X_B^{жс}. \quad (12)$$

Уравнение $P = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) X_B^{жс}$ показывает, что общее давление пара при некоторой фиксированной температуре изменяется линейно с изменением состава жидкости. Эта зависимость приведена на рис. 5.



Рис. 5. Связь общего давления пара с составом раствора

Состав пара отличается от состава равновесной с ним жидкости. В этом можно убедиться, проведя следующее рассмотрение. По закону Дальтона парциальные давления компонентов газовой смеси

$$p_A = P X_A^n; \quad p_B = P X_B^n,$$

где P — общее давление газовой смеси; X_A^n и X_B^n — мольные доли компонентов A и B в газовой смеси.

Следовательно: $X_B^n = \frac{p_B}{P}$.

Используя уравнения (11) и (12), получаем

$$X_B^n = \frac{X_B^{жс} p_B^0}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) X_B^{жс}}. \quad (13a)$$

ясно также, что

$$X_A^n = 1 - X_B^n. \quad (13b)$$

Используя эти два уравнения, которые связывают состав пара (X_A^n , X_B^n) с составом жидкости ($X_A^{жс}$, $X_B^{жс}$), преобразуем уравнение (12):

$$P = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) X_B^{жс} = p_A^0 + \frac{(p_B^0 - p_A^0) X_B^{жс} p_A^0}{p_B^0 + X_B^n (p_A^0 - p_B^0)}$$

и получим связь общего давления с составом пара:

$$P = \frac{p_A^0 p_B^0}{p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0) X_B^n}. \quad (14)$$

Кривая зависимости общего давления от составом пара приведена на рисунке 6.

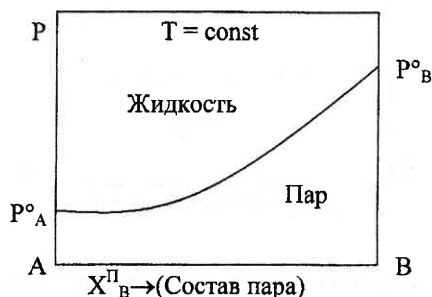


Рис. 6. Связь общего давления пара с составом пара

Поскольку X_A^n и $X_A^{жс}$ связаны с X_B^n и $X_B^{жс}$ уравнениями (13а) и (13б), можно пользоваться любой из этих переменных. Однако довольно часто, особенно при рассмотрении процессов разделения жидкостей методом дистилляции, представляет интерес связать состав пара с составом жидкости. Для этого обе фазовые диаграммы (рис. 5, 6) соединяют в одну (рис. 7).

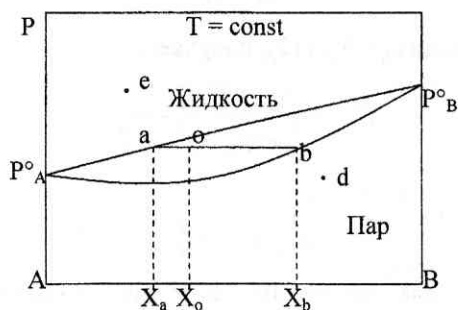


Рис. 7. Диаграммы «жидкость — пар» для двухкомпонентной системы

Любая точка на плоскости диаграммы называется фигуративной и характеризует зависимость состава системы от давления насыщенного пара при постоянной температуре. Верхняя линия называется линией жидкости, нижняя — линией пара. Этими линиями плоскость диаграммы разделяется на три фазовых поля. Верхнее поле — это жидкая фаза, нижнее — пар.

Любая фигуративная точка в этих полях изображает состояние одной реально существующей фазы. Например, в точке e находится жидкость, а в точке d — пар. Любая фигуративная точка на линиях жидкости и пара, а также в гетерогенной области, заключенной между этими двумя линиями, изображает состояние двух фаз, находящихся в равновесии: жидкости и пара. Состав этих фаз определяется координатами точек, лежащих на пересечении изобары, проходящей через фигуративную точку системы, с линиями жидкости и пара. Эта изобара называется коннодой (или нодой). Например, в фигуративной точке o находятся в равновесии, т. е. существуют, две фазы: жидкость состава X_a и пар состава X_b . В этом случае коннода — это отрезок ab .

Относительное количество пара и жидкости при некотором давлении для данного общего состава X_0 можно определить с помощью *правила рычага*, согласно которому относительные количества сосуществующих фаз обратнопропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит конноду ab , т. е.

$$\frac{n_{жс}}{n_n} = \frac{ob}{ao},$$

где $n_{ж}$ — число молей жидкости;

n_n — число молей пара.

Правило рычага выводится следующим образом. Пусть взято n молей смеси с общим составом X_0 ; смесь состоит из $n_{жс}$ молей жидкости и n_n число молей пара. Количество компонента B в смеси будет nX_0 , и он распределится между паром и жидкостью следующим образом: в жидкости компонента B будет $n_{жс}X_a$, а в паре n_nX_b :

$$nX_0 = n_{жс}X_a + n_nX_b = n_{жс}X_a + (n - n_{жс})X_b;$$

$$n(X_0 - X_b) = n_{жс}(X_a - X_b);$$

$$n_{жс} = \frac{n(X_0 - X_b)}{X_a - X_b} = n \frac{X_b - X_0}{X_b - X_a}.$$

Аналогично для пара

$$n_n = n \frac{X_0 - X_a}{X_b - X_a}.$$

И окончательно

$$\frac{n_{жс}}{n_n} = \frac{X_b - X_0}{X_0 - X_a} = \frac{ob}{ao}.$$

2.3. Законы Коновалова, их термодинамическое обоснование

Из рисунка 7 видно, что даже в случае идеального раствора составы жидкости и пара, находящихся в равновесии, неодинаковы.

Рассмотрим отношение парциальных давлений компонентов в двухкомпонентном идеальном растворе.

Согласно закону Рауля, $p_A = X_A^n p_A^0$ и $p_B = p X_B^n$. Тогда

$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{p_B^0 X_B^{жс}}{p_A^0 X_A^{жс}}.$$

Согласно закону Дальтона, $p_A = p X_A^n$ и $p_B = p X_B^n$. Тогда

$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{p X_B^n}{p X_A^n} = \frac{X_B^n}{X_A^n}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{X_B^n}{X_A^n} = \frac{p_B^0}{p_A^0} \cdot \frac{X_B^{жс}}{X_A^{жс}}.$$

Если, например, компонент B более летуч, чем компонент A ($p_B^0 > p_A^0$), то

$$\frac{X_B^n}{X_A^n} > \frac{X_B^{жс}}{X_A^{жс}}.$$

Это значит, что пар будет обогащен более летучим компонентом по сравнению с жидкостью. Используя диаграмму на рисунке 7, можно подтвердить графически этот вывод: для системы состава X_0 в равновесии находится жидкость состава X_a и пар состава X_b . На диаграмме видно, что пар более обогащен компонентом B , чем жидкость.

Однако справедлив ли этот вывод для реальных растворов, то есть всегда ли в реальных растворах пар обогащен более летучим компонентом?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим диаграммы, показывающие связь между составами жидкости и пара в реальных растворах с положительным (рис. 8, а) и отрицательным (рис. 8, б) отклонениями от закона Рауля. С увеличением отклонения от идеальности может появиться максимум при положительных отклонениях или минимум при отрицательных отклонениях. Максимум характерен для веществ, способных к диссоциации, а минимум — для веществ, способных к ассоциации.

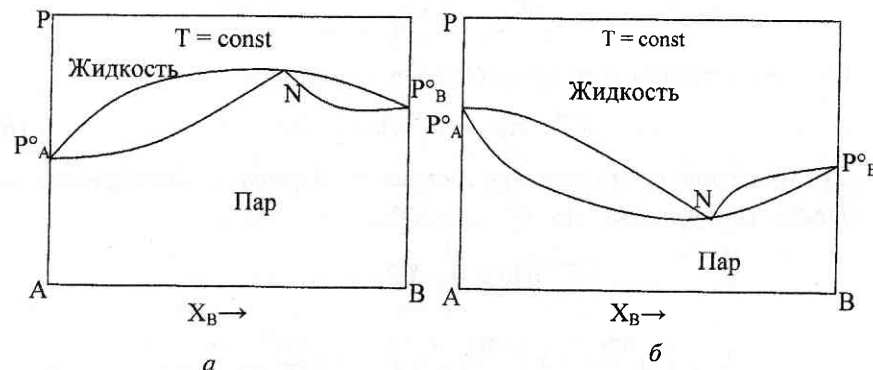


Рис. 8. Диаграмма «пар — жидкость» в реальных растворах с положительным (а), отрицательным (б) отклонениями от закона Рауля

На диаграмме с рисунка 8, а видно, что при составах, лежащих левее максимума, пар обогащен более летучим компонентом B (как и в идеальном растворе диаграммы на рисунке 7). Однако при составах, лежащих правее максимума, пар обогащен менее летучим компонентом A . Следовательно, для реальных растворов не всегда паровая фаза обогащена более летучим компонентом.

Трактовка важных соотношений между составом жидкости и пара была дана Д. П. Коноваловым (1881).

1-й закон Коновалова: насыщенный пар по сравнению с равновесным с ним раствором относительно богаче тем компонентом, давление которого в системе повышает общее давление пара или при данном давлении снижает температуру кипения.

2-й закон Коновалова: в точках экстремума на кривых давления пара (или температур кипения) составы жидкости и пара совпадают. Такие смеси называют азеотропными.

Дадим термодинамическое обоснование законов Коновалова.

Химический потенциал каждого компонента раствора можно представить следующим уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}.$$

При изменении состава раствора при $T = \text{const}$

$$d\mu_i = RT d \ln p_i. \quad (15)$$

Применим уравнение Гиббса — Дюгема к двухкомпонентной системе

2.4. Азеотропные смеси. Правила Вревского

$$X_1^{жс} d\mu_1 + X_2^{жс} d\mu_2 = 0.$$

С использованием выражения (15) оно примет вид

$$X_1^{жс} d \ln p_1 + X_2^{жс} d \ln p_2 = 0. \quad (16)$$

Это уравнение носит название Дюгема — Маргулеса. Преобразуем это уравнение. При условии, что $X_1^{жс} = 1 - X_2^{жс}$,

$$X_1^{жс} d \ln p_1 = -X_2^{жс} d \ln p_2.$$

$$(1 - X_2^{жс}) \frac{dp_1}{p_1} = -X_2^{жс} \frac{dp_2}{p_2} \Rightarrow dp_1 = -\frac{X_2^{жс}}{1 - X_2^{жс}} \frac{p_1}{p_2} dp_2.$$

Учитывая закон Дальтона, подставим значение p_1 и p_2 в виде $p_2 = p_{общ} X_2^n$ и $p_1 = p_{общ} (1 - X_2^n)$ в предыдущее выражение и получим

$$dp_1 = -\frac{X_2^{жс}}{1 - X_2^{жс}} \cdot \frac{1 - X_2^n}{X_2^n} dp_2. \quad (17)$$

Так как $p_{общ} = p_1 + p_2$ и его изменение $dp = dp_1 + dp_2$, то при подстановке в это выражение уравнения (17) и деление его обеих частей на $dX_2^{жс}$, получаем

$$\frac{dp}{dX_2^{жс}} = \left(1 - \frac{X_2^{жс}}{1 - X_2^{жс}} \cdot \frac{1 - X_2^n}{X_2^n}\right) \frac{dp_2}{dX_2^{жс}} = \frac{X_2^n - X_2^{жс}}{(1 - X_2^{жс}) X_2^n} \cdot \frac{dp_2}{dX_2^{жс}}. \quad (18)$$

Проанализируем выражение (18). В точке экстремума $\frac{dp}{dX_2^{жс}} = 0$. Следовательно,

$\frac{X_2^n - X_2^{жс}}{(1 - X_2^{жс}) X_2^n} = 0$, так как $\frac{dp_2}{dX_2^{жс}} > 0$. Ясно, что это равенство выполняется при условии $X_2^n = X_2^{жс}$, то есть состав жидкости и пара в точке экстремума совпадает (2-й закон Коновалова).

Уравнение (18) можно использовать и для обоснования 1-го закона Коновалова. Предположим, что при увеличении $X_2^{жс}$ общее давление в системе увеличивается, т.е. $\frac{dp}{dX_2^{жс}} > 0$. Это возможно при условии, что

$\frac{X_2^n - X_2^{жс}}{(1 - X_2^{жс}) X_2^n} > 0$, т.е. при том, что $X_2^n > X_2^{жс}$ (1-й закон Коновалова).

Смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, обладает в данных условиях тем же составом, что и жидкая смесь, называются *азеотропными* (точка N — рис. 8, а и 8, б). Очевидно, что состав таких растворов при перегонке (при постоянном давлении) не меняется, и они кипят при постоянной температуре, поэтому их называют также нераздельно кипящими. В точке N в равновесии находятся две фазы. Однако нераздельно кипящую смесь считают однокомпонентной, поэтому $C = K + \Phi + I = 0$, т.е. это безвариантная система.

Азеотропные смеси являются смесями с предельным отклонением от идеальности, обладающими полной взаимной растворимостью; небольшое дополнительное отклонение от идеальности приводит к появлению области взаимной нерастворимости, т.е. к расслоению системы.

Появление экстремума возможно не только в системах, компоненты которых значительно отличаются по свойствам, но и в системах с веществами, имеющими почти одинаковое давление пара. В этом случае небольшое отклонение от линейной зависимости приводит к появлению экстремума, причем этот экстремум находится в средней части диаграммы. В случае большого различия p_A^0 и p_B^0 экстремум сдвинут к краю диаграммы.

Основные закономерности влияния температуры на состав пара, равновесного с жидкой смесью, вытекают из термодинамических соотношений для жидких смесей и называются правилами Вревского.

1-е правило Вревского. При повышении температуры пар, находящийся в равновесии с жидкой смесью заданного состава, обогащается тем компонентом, парциальная мольная теплота испарения которого больше.

Эта закономерность справедлива для жидких смесей как без азеотропа, так и с азеотропом.

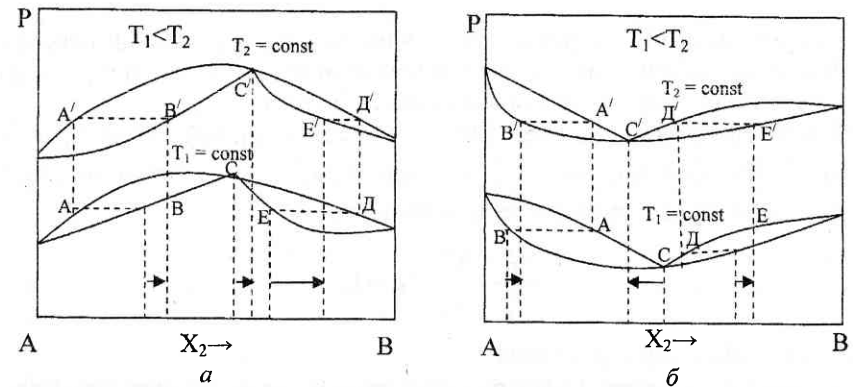


Рис. 9. Зависимость состава «пар — жидкость» от температуры для растворов: а — с положительным, б — с отрицательным отклонением от закона Рауля

Если компонент B имеет меньшее давление насыщенного пара, чем компонент A (рис. 9), то он обладает более высокой температурой кипения и большей мольной теплотой испарения ($\Delta H_{исп} \approx 92T_{кип}$). Для жидких смесей состава $A = A'$ и $D = D'$ в парах при увеличении температуры возрастает мольная доля компонента B .

2-е правило Вревского. В системах с максимумом на кривой давления пара (рис. 9, а) при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает относительное содержание компонента с большей парциальной мольной теплотой испарения (рис. 9, б).

Если $\Delta H_{исп}$ компонента B больше, чем компонента A , то ясно, что точка $C \rightarrow C'$ на рисунках 9, а и 9, б.

3-е правило Вревского. В системах с максимумом на кривой давления пара (рис. 9, а) при повышении температуры состав азеотропной смеси и состав пара, находящегося в равновесии с жидкой смесью заданного состава, изменяются в одном направлении, а в системах с минимумом на кривой давления пара (рис. 9, б) — в разных направлениях.

3-е правило Вревского — это следствие 1-го и 2-го правил.

Из анализа правил Вревского можно сделать вывод, что состав азеотропной смеси можно менять в зависимости от условий. При этом необходимо учитывать, что степень влияния давления или температуры на состав азеотропной смеси зависит от формы экстремума: чем он острее, тем меньше степень влияния, и чем он более пологий, тем больше степень влияния давления или температуры, т.е. в случае пологого экстремума легче изменить состав азеотропной смеси.

2.5. Теоретические основы разделения жидких смесей перегонкой

Жидкие смеси можно разделить на компоненты при помощи перегонки. Перегонка жидких смесей широко применяется для получения чистых жидкостей из их природных или технических смесей.

Перегонка основана на учете различий состава жидкой смеси и равновесного с ней пара, т.е. на учете неравенства $x_i^n \neq x_i^{жс}$, откуда вытекает, что для двухкомпонентной системы отношение

$$\frac{x_B^{жс}}{x_A^{жс}} \cdot \frac{x_A^n}{x_B^n} = \alpha \neq 1,$$

где α — коэффициент разделения.

Значение α для данной жидкой смеси зависит от ее состава. Чем больше различаются составы жидкой смеси и равновесного с ней пара, тем значительней α отличается от единицы и тем легче разделить жидкую смесь на компоненты путем перегонки.

Разделение жидких смесей перегонкой можно провести различным образом. Одним из путей проведения перегонки может быть уменьшение давления при постоянной температуре. Этот способ используется, например, в производстве растворимого кофе. Более распространенной является перегонка при постоянном давлении с изменением температуры. В зависимости от методики проведения перегонку при постоянном давлении называют перегонкой в равновесии, фракционной перегонкой, ректификацией.

Простейшим случаем является *перегонка в равновесии*, для изучения которой обратимся к диаграмме «температура — состав» (рис. 10).

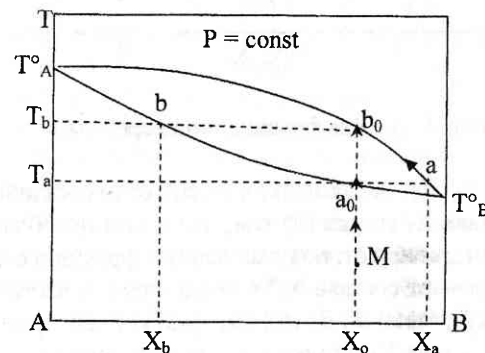


Рис. 10. Схема для объяснения перегонки в равновесии

Рассмотрим процесс нагревания жидкой смеси, характеризуемой фигуративной точкой M (схематический путь, по которому проходит процесс нагревания, указан стрелками). Жидкая смесь состава X_0 нагревается до температуры T_a без изменения состава. В точке a_0 жидкость закипает при температуре T_a , и появляются первые пузырьки пара состава X_a (точка a). Так как компонент B более летуч, чем компонент A , то в процессе кипения содержание его в жидкости уменьшится. В результате этого жидкость обогатится высококипящим компонентом A , что вызовет повышение температуры кипения раствора.

Изменение состава раствора и связанное с ним изменение температуры кипения жидкости указано стрелками от точки a_0 до b_0 . При этом пар будет менять состав по кривой линии пара от точки a до b_0 , т.е. до тех пор, пока состав пара будет равен составу исходной жидкости.

Последняя капля жидкости отвечает точке b и имеет состав X_b .

Фракционная перегонка — это такой процесс, при котором в пар переводится только часть разделяемой жидкой смеси (рис. 11).

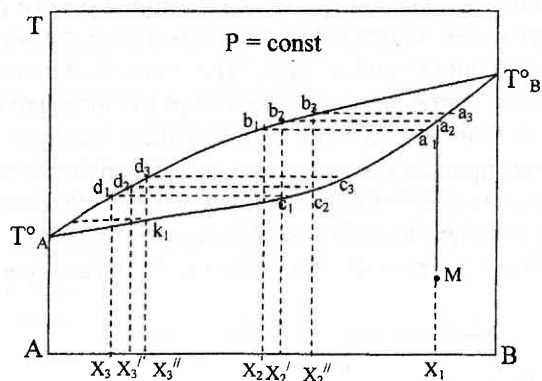


Рис. 11. Схема фракционной перегонки

Этот пар состава X_2, X_2', X_2'' (точки b_1, b_2, b_3), отличающийся по составу от исходной смеси состава X_1 (точка М) тем, что в нем преобладает легкокипящий компонент А, конденсируют, получая первую фракцию состава X_2'' (точка c_1). Полученный конденсат состава X_2'' в свою очередь частично переводят в пар состава X_3, X_3', X_3'' (точки d_1, d_2, d_3), который конденсируют с образованием второй фракции состава X_3'' (точка k_1). Так повторяют многократно. Близкие по составу фракции последовательных перегонки соединяют и повторяют фракционирование, которое приводит к почти чистым компонентам А и В.

При фракционной перегонке раствора, содержащего азеотропную смесь, получают не чистые компоненты А и В, а один из компонентов и азеотропную смесь (рис. 12).

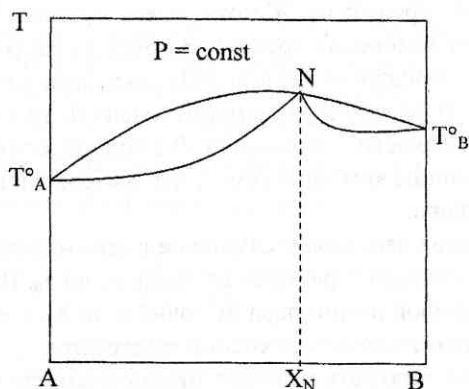


Рис. 12. Диаграмма «жидкость — пар» для раствора, образующего азеотроп

Если в составе исходной смеси X_B меньше, чем в составе азеотропа X_N , то смесь разделяется на компонент А и азеотроп. Если в составе исходной смеси X_B больше, чем в составе азеотропа X_N , то смесь разделяется на компонент В и азеотроп.

В дефлегмационных и ректификационных колонках последовательные перегонки объединены в один автоматизированный процесс, приводящий к разделению компонентов жидкого раствора, которое носит название *ректификация*. Принцип процесса ректификации сводится к следующему. Если жидкость и пар разного состава поступают на данную тарелку с разных сторон, то между ними происходит теплообмен и массообмен. В результате этих процессов состав пара смещается в сторону более летучего компонента, состав жидкости смещается в сторону менее летучего компонента. Происходит также охлаждение пара, приводящее к частичной его конденсации, нагревание жидкости, вызывающие частичное ее испарение.

Таким образом, восходящий поток пара, теряя в результате контакта с жидкостью высококипящий компонент и приобретая легкокипящий компонент, обогащается им; жидкость же, стекающая по мере накопления ее на тарелках по переливным трубкам вниз, постепенно обогащается высококипящим компонентом. При достаточном количестве тарелок, число которых рассчитывается на определенную полноту разделения, можно получить пар с минимальным содержанием летучего компонента.

3. ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Равновесие «жидкость — жидкость»

Не все жидкости могут смешиваться друг с другом в одинаковой степени. Еще нет законченной теории, на основе которой можно было бы предсказать пределы взаимной растворимости. Однако возможно установить группы веществ, для которых ориентировочно можно сделать заключение об их взаимной растворимости. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей наблюдается в системах с большими отклонениями от идеальности и при $p = \text{const}$ зависит от температуры, влияние которой на разные системы различно.

Рассмотрим системы (рис. 13, 14), в которых растворимость жидкостей с ростом температуры увеличивается, что обусловлено положительными значениями дифференциальных теплот растворения жидкостей. Такие системы называются системами с верхней критической температурой растворения. Если при комнатной температуре смешать фенол и воду в определенных пропорциях, то образуются две жидкие фазы и пар (область под кривой A_1KA_2 , рис. 13).

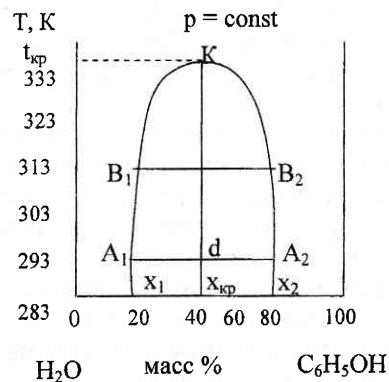


Рис. 13. Диаграмма состояния системы «вода — фенол» с верхней критической температурой растворения

Изучая указанную систему, не будем учитывать парообразную фазу, так как изменение давления в практически осуществляемых пределах незначительно влияет на равновесие, существующие между двумя жидкостями. Следовательно, не учитывая парообразной фазы и фиксируя давление, получим многовариантную систему: $f = k - \Phi + n = 2 - 2 + 1 = 1$. Фигуративные точки в гомогенной области (выше кривой A_1KA_2) изображают состояние однофазной дивариантной системы $f = 2 - 1 + 1 = 2$. Для системы «вода — фенол» с увеличением температуры увеличивается концентрация фенола в водной фазе — кривая A_1B_1K и содержание воды в слое фенола — кривая A_2B_2K . В точке K кривые плавно переходят друг в друга. Температура, при которой составы обоих насыщенных растворов становятся тождественными, называется критической температурой растворения ($t_{кр}$). Выше этой температуры компоненты образуют гомогенный раствор в любых соотношениях. В гетерогенной области система расслаивается на две гомогенные фазы, находящиеся в равновесии (сосуществующие фазы). Например, для точки d при $T = 293$ К система, состоящая из 40% фенола и 60% воды, расслаивается на две равновесные фазы A_1 и A_2 состава x_1 и x_2 . Относительные количества сосуществующих фаз могут быть определены

по правилу рычага: $\frac{\text{масса фазы } A_1}{\text{масса фазы } A_2} = \frac{dA_2}{dA_1}$.

Для систем с верхней критической температурой растворения можно сделать следующие обобщения. Кривые растворимости (A_1KA_2 на рис. 13 и ДКФ на рис. 14) — непрерывные кривые, напоминают параболу, ее касательная при $t_{кр}$ перпендикулярна к оси температур. Наибольшее изменение состава наблюдается в пределах нескольких градусов ниже $t_{кр}$.

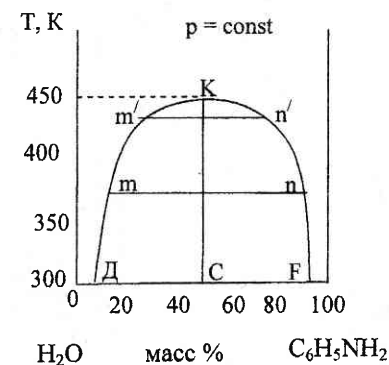


Рис. 14. Диаграмма состояния системы «вода — анилин» с верхней критической температурой растворения

Согласно правилу В. Ф. Алексеева (1886) точки деления коннод пополам находятся на общей прямой ($Kx_{кр}$ на рис. 13 или $KС$ на рис. 14), которая заканчивается в критической точке растворения (K), или средняя арифметическая величина из состава равновесных фаз есть линейная функция температуры — правило прямолинейного диаметра:

$$\frac{x_1 + x_2}{2} = at_{кр} + b,$$

где a и b — эмпирические константы.

Записав уравнение для двух температур, находим a и b . Для критической температуры растворения $x_1 = x_2 = x_{кр}$, тогда

$$\frac{2x_{кр}}{2} = at_{кр} + b \text{ и } x_{кр} = at_{кр} + b.$$

Правило Алексеева может применяться, когда содержание компонентов в массовых процентах приблизительно одинаково.

Число систем, имеющих верхнюю критическую температуру растворения, довольно значительно. Некоторые примеры таких систем: «метилловый спирт — гексан»; «сероуглерод — метилловый спирт»; «анилин — гексан»; «бензол — сера»; «бромистый алюминий — бромистый натрий»; «нитрил янтарной кислоты — вода»; «нитробензол — вода». Системы, в которых взаимная растворимость двух жидкостей увеличивается с понижением температуры, называются системами с нижней критической температурой. Примерами таких систем являются системы «диэтиламин — вода», «1-Метилпиридин — вода», «триэтиламин — вода» (рис. 15), «вода — 2, 4, 6-Триметилпиридин» (рис. 16).

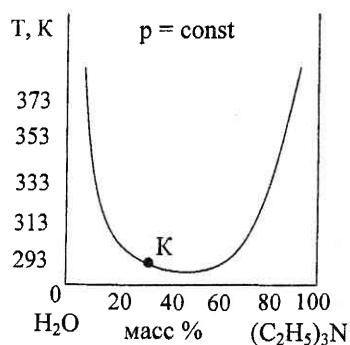


Рис. 15. Диаграмма состояния системы «вода — триэтиламин»

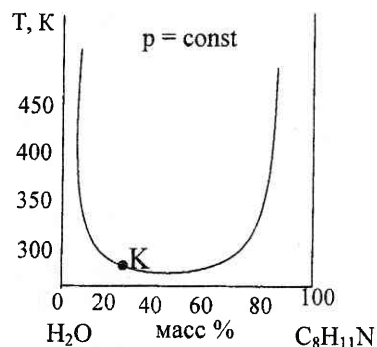


Рис. 16. Диаграмма состояния системы «вода — 2,4,6-Триметилпиридин»

Как видно из рисунка 15, взаимная растворимость компонентов при всех температурах выше 298 К мала, но возрастает от 298 до 291,5 К. В то время как $t_{кр}$ можно определить с большой точностью, соответствующую критическую концентрацию точно определить сложно. Правило прямолинейного диаметра Алексева для данных систем не применяется.

Имеются системы, в которых растворимость компонентов увеличивается как с повышением, так и с понижением температуры, тогда имеются и верхняя и нижняя критические температуры растворения. Например, «вода — никотин» (рис. 17), «вода — метилэтилкетон».

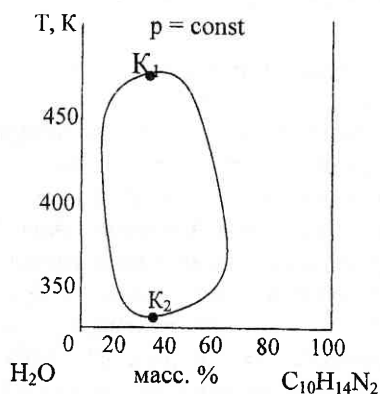


Рис. 17. Диаграмма состояния системы «вода — никотин» с верхней и нижней критическими температурами растворения

Состав фаз в обеих критических точках одинаков. За пределами замкнутой кривой растворимости существуют гомогенная жидкая фаза, где компоненты системы смешиваются неограниченно.

В системах, имеющих $t_{кр}$, вблизи критической точки наблюдаются интересные явления: жидкость, хотя и совершенно прозрачная, становится «голубовато-туманной». Смолуховский показал, что оптический эффект вызван не расслаиванием света отдельными частичками, как это могло показаться визуально, а местными отклонениями плотности, которые возникают вследствие незначительных неравномерностей распределения частиц. Критическая опалесценция предвещает непосредственную близость критической области, что не исключает экспериментального определения критической температуры растворения.

Имеются системы двух жидкостей с ограниченной растворимостью, которые не имеют критических температур растворения, например «эфир — вода», «хлороформ — вода». В таких системах при повышении температуры одна из жидкостей превращается в пар, а при понижении температуры одна из жидкостей кристаллизуется, в связи с чем нарушается равновесие «жидкость — жидкость».

3.2. Давление насыщенного пара над жидкими системами с ограниченной растворимостью

Если система образована из двух летучих, ограниченно смешивающихся жидкостей, то при испарении такой системы пар будет содержать оба компонента и находиться в равновесии с каждой из жидких фаз, которые между собой также находятся в равновесии. Поэтому химический потенциал каждого из компонентов во всех равновесных фазах гетерогенной системы одинаков:

$$\mu_1^{жс} = \mu_1^{1жс} = \mu_1^{нар};$$

$$\mu_2^{жс} = \mu_2^{1жс} = \mu_2^{нар}.$$

Если рассматривать пар как идеальный газ, то $\mu_i^{нар} = \mu_i^{0нар} + RT \ln p_i$.

Так как $\mu_i^{0нар}$ — константа при данной температуре, то парциальное давление пара одного и того же компонента (p_i) над каждой из равновесных жидких фаз одинаково. Поскольку общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений компонентов, то над обоими жидкими слоями общее давление пара также одинаково.

В расслаивающихся системах при $T = \text{const}$ с изменением состава системы составы фаз, находящихся в равновесии, не изменяются (рис. 13—17), следовательно, при данной температуре с изменением состава в систе-

ме парциальные давления отдельных компонентов и общее давление пара будут сохраняться постоянными.

Для жидкостей, смешивающихся в определенных соотношениях, получают различные тип диаграмм равновесия «жидкость — пар». Есть системы, в которых общее давление пара над растворами любого состава больше давления пара над чистыми жидкостями при той же температуре ($p_1^0 < p < p_2^0$), что характерно для систем с близкими значениями давлений насыщенных паров чистых компонентов и относительно малой взаимной растворимостью жидкостей, например «анилин — вода», «бутанол — вода», «диэтилкетон — вода» и др.

Есть системы, в которых общее давление пара над растворами любого состава лежит между давлениями пара над чистыми жидкостями при той же температуре ($p_1^0 < p < p_2^0$). Указанная зависимость наблюдается в системах с резко отличающимися давлениями паров чистых жидкостей и относительно большой растворимостью жидкостей, например, в системах «никотин — вода», «анилин — гексан» и др.

Способность ограниченно растворимых жидкостей образовывать гетероазетроп может быть использована для разделения истинных азеотропов добавлением третьего компонента. Так, например, пиридин образует с водой истинный азеотроп, который кипит при 365 К и содержит 43 % воды. Для разделения этого азеотропа к нему добавляют бензол, который образует с водой гетероазетроп с более низкой температурой кипения (342 К). Поэтому при перегонке водных растворов пиридина в присутствии бензола «гетероазетроп — вода» переходит в дистиллят, а в остатке остается чистый безводный пиридин. Гетероазетроп «бензол — вода» в конденсате разделяется отстаиванием, и бензол снова поступает на ректификацию пиридина.

Системы с ограниченной растворимостью, у которых $p_A^0 < p < p_B^0$, можно разделить перегонкой на два чистых компонента, так как в этих системах гетероазетроп не образуется. Примеры систем данного типа: «вода — фенол», «вода — никотин», «анидин — гексан», «бензол — ацетамид» и др.

4. НЕСМЕШИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКОСТИ

4.1. Равновесие «жидкость — пар» для несмешивающихся жидкостей

Если взаимная растворимость жидкостей очень мала (практически взаимно нерастворимые жидкости), то давление пара каждого компонента над смесью близко к давлению пара над чистым компонентом, так как испарение жидкости происходит независимо от присутствия других, а общее давление пара равно сумме давлений паров над чистыми жидкостями при данной температуре и не зависит от состава смеси.

Для двухкомпонентной системы $p = p_1^0 + p_2^0$. Следовательно, общее давление при данной температуре над системой, состоящей из несмешивающихся жидкостей, всегда выше, чем над каждым из компонентов в отдельности: $p_1^0 < p < p_2^0$, поэтому температура кипения двухслойной системы ниже, чем температура кипения каждого из жидких компонентов при том же внешнем давлении (рис. 18).

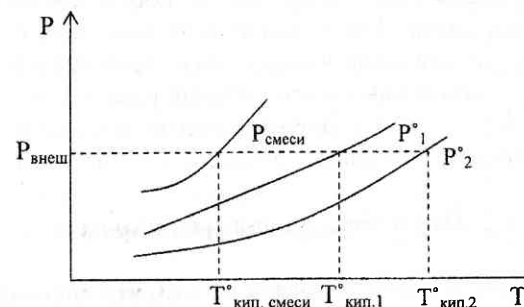


Рис. 18. Зависимость давления насыщенного пара от температуры при испарении для системы с несмешивающимися жидкостями

Состав пара не зависит от валового состава жидкой смеси, так как молярные доли компонентов в паре определяются как отношения постоянных при данной температуре величин p_1^0 и p_2^0 (если рассматривать паровую фазу как смесь идеальных газов):

$$X_1^{пар} = \frac{p_1^0}{p_1^0 + p_2^0}; X_2^{пар} = \frac{p_2^0}{p_1^0 + p_2^0}.$$

Данным уравнениям отвечают две кривые (ac и ab) (рис. 19).

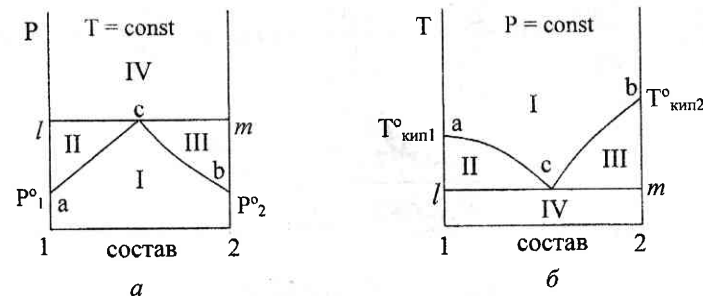


Рис. 19. Диаграмма испарения двух несмешивающихся жидкостей

На диаграмме можно выделить четыре области: I — перегретый пар, II — жидкий компонент 1 и пар, III — жидкий компонент 2 и пар, IV — две жидкие фазы (практически чистые компоненты). Состав пара, находящегося при данной температуре в равновесии с компонентом 1 (точка l) и компонентом 2 (точка m), изобразится точкой c (рис. 19, а), где составы жидкой смеси и пара совпадают.

Смесь двух несмешивающихся жидкостей любого состава при данной температуре закипит, когда общее давление насыщенных паров над смесью будет равно сумме давлений насыщенных паров над чистыми компонентами, линия l_{cm} — линия начала конденсации (рис. 19, а).

На рисунке 19, б l_{cm} — линия кипения; данная диаграмма подобна диаграмме плавкости бинарных неизоморфных систем с простой эвтектикой.

4.2. Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром основана на том, что системы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых жидкостей. Таким образом, малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура ее кипения, путем совместного кипения с несмешивающийся и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью. Если в качестве низкокипящей жидкости применяется вода, то эта перегонка называется перегонкой с водяным паром. Можно рассчитать расход пара при перегонке:

$$X_2^{нар} = \frac{p_2^0}{p_1^0 + p_2^0}; \quad X_{H_2O}^{нар} = \frac{p_{H_2O}^0}{p_1^0 + p_2^0};$$

тогда $\frac{X_{H_2O}^{нар}}{X_2^{нар}} = \frac{p_{H_2O}^0}{p_2^0}$ или $\frac{\frac{n_{H_2O}}{\sum n_i}}{\frac{n_2}{\sum n_i}} = \frac{p_{H_2O}^0}{p_2^0}$, так как $n_i = \frac{g_i}{M_i}$, следовательно,

$$\frac{g_{H_2O} M_2}{M_{H_2O} g_2} = \frac{p_{H_2O}^0}{p_2^0}$$

$$\text{и } \frac{g_{H_2O}}{g_2} = \frac{p_{H_2O}^0 M_{H_2O}}{p_2^0 M_2}. \quad (19)$$

Соотношение $\frac{g_{H_2O}}{g_2}$ характеризует количество водяного пара, необхо-

димое для перегонки единицы массы перегоняемого вещества, и называется расходным коэффициентом водяного пара.

Перегонка с водяным паром применяется в лабораторной практике и химической технологии для очистки веществ от смолистых органических соединений и жидкостей, которые разлагаются при температуре кипения в чистом виде, но еще не устойчивы при температуре около 100 °С.

Перегонку с водяным паром можно проводить под вакуумом, если необходимо снизить температуру перегонки для предохранения жидкости от разложения.

4.3. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями

При изучении растворимости жидкостей в трехкомпонентной системе было обнаружено, что добавленный к двум практически нерастворимым или ограниченно растворимым жидкостям третий компонент увеличивает их взаимную растворимость, и концентрация этого компонента в сосуществующих жидких слоях не одинакова.

Равновесие растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями характеризуется равенством его химических потенциалов в обеих фазах:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}. \quad (20)$$

Пусть третье вещество в обеих фазах малорастворимо, тогда

$$\mu_3^{*I} + RT \ln X_3^I = \mu_3^{*II} + RT \ln X_3^{II}, \quad (21)$$

где μ_3^{*I} и μ_3^{*II} — стандартные химические потенциалы растворенного вещества в I и II жидкостях соответственно (в гипотетическом состоянии); μ_3^I и μ_3^{II} — мольные доли распределенного вещества в I и II фазах соответственно.

После преобразования уравнения (21) получим

$$\ln \frac{X_3^I}{X_3^{II}} = \frac{\mu_3^{*II} - \mu_3^{*I}}{RT} = \frac{\Delta \mu^*}{RT}.$$

Стандартные химические потенциалы при данной температуре — величины постоянные, их разность тоже постоянна. Обозначим $\frac{\mu_3^{*II} - \mu_3^{*I}}{RT}$ через $\ln K_{\text{распределения}}$, следовательно,

$$\frac{\mu_3^{*\text{II}} - \mu_3^{*\text{I}}}{RT} = K_{\text{распр}} \quad (22)$$

Тогда

$$\ln \frac{X_3^{\text{I}}}{X_3^{\text{II}}} = \ln K_{\text{распр}} \quad (23)$$

и потенцируя, получим

$$\ln \frac{X_3^{\text{I}}}{X_3^{\text{II}}} = \ln K_{\text{распр}} = e \frac{\Delta\mu^*}{RT}, \quad (24)$$

где $K_{\text{распр}}$ — константа распределения. Эта константа не зависит от концентрации растворенного вещества, а зависит от температуры и может быть выражена через мольные концентрации растворенного вещества (мы рассматриваем случай очень малой растворимости третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях):

$$K'_{\text{распр}} = \frac{C_3^{\text{I}}}{C_3^{\text{II}}} \quad (25)$$

Соотношение (25) впервые было эмпирически установлено Бергло и Юнгфлейшем в 1872 г. при изучении распределения галогенов между водой и сероуглеродом.

Следовательно, если к двум несмешивающимся жидкостям прибавить растворяющееся в них вещество, то не зависимо от его концентрации оно распределится слоями между обеими жидкостями в определенном, постоянном при данной температуре соотношении — **закон распределения**.

Закон распределения строго применим только к очень разбавленным растворам, причем взаимная растворимость жидкостей практически не должна меняться в присутствии вещества, распределяющегося между ними.

Если имеет место диссоциация или ассоциация растворенного вещества в одной или двух фазах, при расчете константы распределения необходимо вводить соответствующие поправки.

Для простейших случаев диссоциации бинарного соединения и ассоциации с образованием двойных молекул Ненстом были получены следующие соотношения:

1-й случай

фаза I: без ассоциации и диссоциации

$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{\text{I}}}{C_3^{\text{II}}}$$

фаза II: без ассоциации и диссоциации

2-й случай

фаза I: имеет место диссоциация

$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{\text{I}}(1-\alpha)}{C_3^{\text{II}}} \quad (26)$$

фаза II: нет молекулярных изменений

3-й случай

фаза I: нет молекулярных изменений

фаза II: наблюдается ассоциация

$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{\text{I}}}{\sqrt{C_3^{\text{II}}(1-\alpha')}} \quad (27)$$

4-й случай

фаза I: имеет место диссоциация

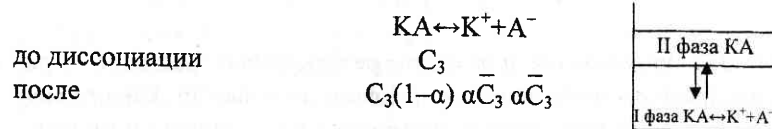
$$K_{\text{распр}} = \frac{C_3^{\text{I}}(1-\alpha)}{\sqrt{C_3^{\text{II}}(1-\alpha')}} \quad (28)$$

фаза II: имеет место ассоциация,

где α — степень диссоциации растворенного вещества; α' — степень диссоциации ассоциатов на простые молекулы.

Если бы имела место ассоциация с образованием тройных молекул, то корень в уравнениях (27), (28) был бы кубическим, и в общем случае при ассоциации в молекулы $(A)_n$ знаменатель в уравнениях (27), (28) стоял бы под корнем степени «n».

Рассмотрим случай, когда третье вещество, попадая в растворитель, частично диссоциирует и образует разбавленные растворы. Пусть бинарное вещество диссоциирует в I фазе, а во II остается в виде молекул:



Недиссоциированная часть вещества (KA) во II фазе находится в равновесии с веществом (KA) в I фазе.

Если аналитическая концентрация вещества (КА) в I фазе C_3 , степень диссоциации α , то концентрация ионов K^+ и A^- равны $C_3\alpha$, а недиссоциированной части (КА) $C_3(1-\alpha)$. Тогда

$$K_{распр} = \frac{(C_3^I(1-\alpha))^I}{C_3^{II}} \quad (29)$$

$$K_{дисс} = \frac{C_3\alpha \cdot C_3\alpha}{C_3(1-\alpha)} = \frac{C_3^2\alpha^2}{C_3(1-\alpha)},$$

отсюда

$$C_3(1-\alpha) = \frac{C_3^2\alpha^2}{K_{дисс}} \quad (30)$$

Учитывая соотношение (30), уравнение (29) запишется следующим образом:

$$K_{распр} = \frac{[C_3^2\alpha^2]^I}{C_3^{II} K_{дисс}} \quad (31)$$

Мы рассматриваем очень разбавленные растворы, при $C_3 \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 1$, следовательно:

$$K_{распр} K_{дисс} = \frac{[C_3^2]^I}{C_3^{II}} = K, \quad (32)$$

где K — общая константа распределения для диссоциации третьего вещества на две частицы.

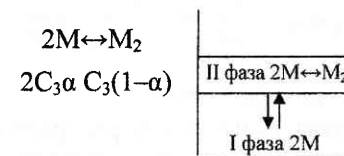
В общем виде

$$K_{распр} K_{дисс} = \frac{[C_3^n]^I}{C_3^{II}} = K. \quad (33)$$

Уравнение (33) применяется для очень разбавленных растворов при диссоциации распределяющего вещества в I фазе на n частиц. Вместо молярных концентраций в данном выражении можно использовать и моляльные концентрации.

Рассмотрим случай, когда происходит ассоциация растворенного вещества в одной из фаз. Пусть растворенное вещество M в I фазе находится в

виде простых молекул, а во II фазе ассоциировано и существуют в форме M_2 (например, анидин в системе «вода — толуол»):



Если аналитическая концентрация M_2 в I фазе C_3 , степень диссоциации ассоциатов на простые молекулы α , то концентрация M_2 составляет $C_3(1-\alpha)$, а недиссоциированных молекул $2C_3\alpha$. Следовательно, $K_{дисс} = \frac{(2C_3\alpha)^2}{C_3(1-\alpha)}$.

Отсюда концентрация молекул M в фазе II $2C_3\alpha = \sqrt{K_{дисс} C_3(1-\alpha)}$.

Простые молекулы в I и II фазах находятся в равновесии, подчиняясь закону распределения:

$$K_{распр} = \frac{C_3^I}{\sqrt{K_{дисс} C_3^{II} (1-\alpha)}} \quad (34)$$

или

$$K_{распр} \sqrt{K_{дисс}} = \frac{C_3^I}{\sqrt{C_3^{II} (1-\alpha)}}, \quad (35)$$

где K — общая константа распределения для ассоциации растворенного вещества с образованием двойных молекул в фазе II.

При условии, что ассоциация приближается к полной, степень диссоциации сложных молекул на простые очень мала,

$$\alpha \rightarrow 0 \text{ и } K = \frac{C_3^I}{C_3^{II}}. \quad (36)$$

Все уравнения, рассмотренные выше, справедливы только для очень разбавленных растворов, в которых коэффициенты активности растворенного вещества практически равны единице. Для более концентрированных растворов константа распределения равна отношению активностей вещества, растворенного в двух несмешивающихся растворителях, причем константа распределения — величина постоянная при данной температуре, не зависящая от общего количества растворенного вещества — **закон распределения Нернста — Шилова**.

Термодинамическая константа распределения:

$$K_{распр} = \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = e^{\frac{\Delta\mu^*}{RT}} = \frac{C_3^I \gamma_3^I}{C_3^{II} \gamma_3^{II}} = K \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}}, \quad (37)$$

где K — коэффициент распределения.

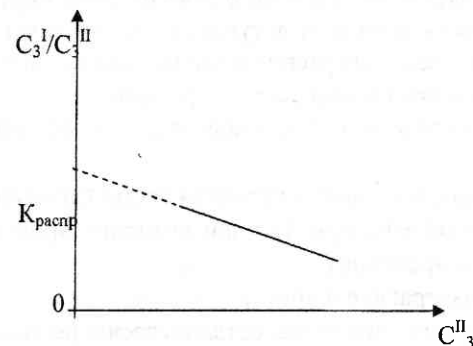
Исследования показали, что закон распределения справедлив для любых веществ. Так как растворимость соединений в разных растворителях меняется в довольно широких пределах, численные значения коэффициентов распределения различны, растворенные вещества, указанные в таблице, не ассоциированы и не диссоциированы в растворителях.

Температура, К	Растворитель		Растворенное вещество	Концентрация, моль/л		$K = C_3^I / C_3^{II}$
	I фаза	II фаза		C_3^I	C_3^{II}	
298	вода	Амиловый спирт	Пероксид водорода	0,094	0,0134	7,01
				0,67	0,0945	7,09
				0,911	0,13	7,01
298	вода	Четыреххлористый углерод	Этанол	0,406	0,097	41,8
				0,792	0,0201	39,4
				1,477	0,0553	41,8
298	вода	Четыреххлористый углерод	Йод	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$4,41 \cdot 10^{-3}$	0,0117
				$8,18 \cdot 10^{-5}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$	0,0118
				$29,1 \cdot 10^{-5}$	$25,6 \cdot 10^{-3}$	0,0114

Экспериментальное исследование распределения вещества между двумя фазами может быть использовано для определения активностей и коэффициентов активности растворенного вещества, степени диссоциации или ассоциации в том или ином растворителе, константы равновесия реакции, протекающей в одной из фаз. Для определения активности растворенного вещества готовят ряд растворов с различным содержанием исследуемого вещества в системе из двух несмешивающихся растворителей — одного, в котором нужно найти активность растворенного вещества, и второго, в котором эти активности известны при различных концентрациях. После установления равновесия измеряют концентрации растворенного вещества в каждой из обеих фаз всех приготовленных растворов (C_3^I и C_3^{II}).

Определяют соответствующие значения отношений $\frac{C_3^I}{C_3^{II}}$ и строят график

$$\frac{C_3^I}{C_3^{II}} = f(C_3^{II});$$



Экстраполируя полученную кривую до концентрации, равной нулю, находят предельное значение $K_{распр}$, т. е. константу распределения для бесконечно разбавленных растворов, где отношение активностей можно заменить на отношение концентраций.

Следовательно, величина $K_{распр}$, найденная таким путем, равна отношению активностей, которое должно сохраняться постоянным при любых

концентрациях растворенного вещества: $K_{распр} = \frac{a_3^I}{a_3^{II}}$. Таким образом,

зная $K_{распр}$ и активности вещества во II растворителе (a_3^{II}), находят активности в I растворителе (a_3^I) при всех исследуемых концентрациях.

На законе распределения основан также один из методов разделения веществ — экстрагирование. Вещество, растворенное в одном растворителе, можно извлечь из раствора, добавляя к нему второй растворитель (экстрагент), не смешивающийся с первым. Такое извлечение растворенного вещества из раствора называется экстракцией. Экстрагент должен растворять извлекаемое соединение в большем количестве, чем исходный растворитель, и экстракция будет тем эффективнее, чем значительней коэффициент распределения отличается от единицы по отношению ко второму растворителю. Коэффициент распределения экстрагируемого вещества можно изменять, добавляя в систему некоторые соединения. Например, при извлечении слабой органической кислоты можно добавлением неорганической кислоты понизить степень ее диссоциации, тогда недиссоциированные молекулы органической кислоты будут извлечены полно.

Растворимость веществ в воде значительно уменьшается в присутствии солей (высаливание), что тоже широко используют для увеличения полно-

ты извлечения. Если экстрагируемое вещество не ассоциирует и не диссоциирует в обоих растворителях и не вступает с ними в химическое взаимодействие, то, пользуясь законом распределения, можно рассчитать количество вещества, извлекаемого в процессе экстракции.

Пусть g_0 — начальное количество вещества, которое подвергается экстрагированию;

v_1 — объем раствора, в котором находится экстрагируемое вещество;

v_2 — объем растворителя, при помощи которого производят экстракцию (на каждое экстрагирование);

n — общее число экстрагирований;

$g_1, g_2 \dots g_n$ — количество вещества, остающегося в первоначальном растворе после 1-го, 2-го... n -го экстрагирований;

K — коэффициент распределения экстрагируемого вещества (принято записывать отношение количества вещества в растворе, в который оно переходит): $K = \frac{g^I}{g^{II}}$.

Пусть после 1-го экстрагирования в исходном растворе останется g_1 грамм растворенного вещества в объеме v_1 , а экстрагируется $g_0 - g_1$ грамм растворенного вещества, которое находится в объеме v_2 .

По закону распределения

$$K = \frac{\frac{g_1}{v_1}}{\frac{g_0 - g_1}{v_2}}. \quad (38)$$

Отсюда

$$g_1 = g_0 \frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2}. \quad (39)$$

После 2-го экстрагирования

$$K = \frac{\frac{g_2}{v_1}}{\frac{g_1 - g_2}{v_2}} \text{ и } g_2 = g_1 \frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2}. \quad (40)$$

В уравнение (40) подставим вместо g_1 его значение из выражения (39), получим

$$g_2 = g_0 \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^2. \quad (41)$$

После n экстрагирований в исходном растворе (рафинате) останется g_n грамм вещества:

$$g_n = g_0 \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^n. \quad (42)$$

Экстракция идет тем полнее, чем больше отдельных экстрагирований n , которое можно определить из основного уравнения экстракции (42).

После n экстрагирований всего будет извлечено $g = g_0 - g_n$ грамм вещества, т. е.

$$g = g_0 \left[1 - \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^n \right]. \quad (43)$$

После однократной экстракции тем же объемом экстрагента в рафинате останется неизвлеченным

$$g'_n = g_0 \frac{Kv_1}{nv_2 + Kv_1}, \quad (44)$$

а будет извлечено

$$g' = g_0 \left[1 - \frac{Kv_1}{nv_2 + Kv_1} \right]. \quad (45)$$

Из анализа уравнений (43) и (45) следует, что $g > g'$.

Следовательно, количество извлеченного вещества на единицу объема экстрагента значительно увеличивается, если проводить экстракцию не сразу всем количеством растворителя, а большим числом малых порций.

В химической технологии многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке, т. е. при непрерывном процессе. Пусть, например, экстрагируемый раствор поднимается в колонке снизу вверх, а экстрагент с большой плотностью мелкими каплями проходит через слой раствора сверху вниз. Между экстрагентом и экстрагируемым раствором в каждом слое устанавливается состояние, близкое к равновесному. При этом в верхней части колонны капли свежего экстрагента, встречаясь с экстрагируемым раствором, извлекают из него последнее количество вещества. В нижней части колонны экстрагент встречается со свежими порциями раствора, и концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте достигает максимального значения.

Экстракция имеет большое значение как в лабораторной практике, так и в химической технологии. Экстракционные методы широко используются в технологии получения ядерного горючего и его регенерации, в различных радиохимических производствах, в цветной металлургии.

Экстракция из водных растворов органическими растворителями применяется для концентрирования редких и рассеянных элементов, их разделения и аналитического определения.

Экстракционные методы используются также и в других областях промышленности: очистке животных и растительных масел, производстве медицинских препаратов, опреснении воды и т. д.

5. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ЖИДКИЕ СИСТЕМЫ

5.1. Основные положения

Из анализа уравнения правила фаз Гиббса $f = K - \Phi + n$ следует, что для трехкомпонентной системы ($K=3$), на равновесие которой влияют только температура, давление и концентрация компонентов, одновременно могут находиться в равновесии не более пяти фаз: $0 = 3 - \Phi + 2$, а максимальная вариантность системы f_{\max} (при $\Phi_{\min} = 1$) равна четырем. Это значит, что для полной характеристики системы, даже не учитывая объема, необходимо задать четыре параметра: температуру, давление и содержание двух компонентов, поэтому диаграмма состояния такой системы должна быть четырехмерной. Если постоянны давление или температура, то вариантность уменьшается до трех: $f = K - \Phi + 1$ и $f_{\max} = 3 - 1 + 1 = 3$. Поэтому для изображения свойств трехкомпонентной системы при $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$ можно использовать трехмерную (изобарную или изотермическую) диаграмму. Чаще трехкомпонентную систему рассматривают при $p = \text{const}$ и строят трехмерную пространственную диаграмму в виде прямой трехгранной призмы, основанием которой служит равносторонний треугольник составов, а по высоте откладывается температура.

Затруднения, возникающие при практическом построении или использовании объемных диаграмм, заставляют вводить дальнейшие упрощения. Соотношения между составом системы, числом и видом фаз изучают при постоянстве и давления и температуры, так как при этом можно использовать плоскую диаграмму состояния, являющуюся сечением призмы, параллельным основанию (рис. 20).

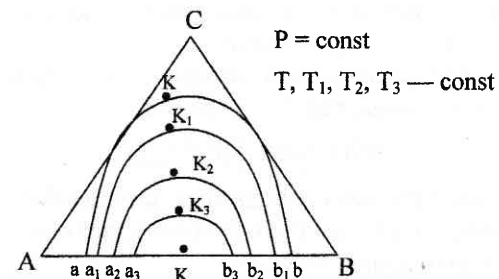


Рис. 20. Проекция изотерм растворимости на треугольник составов

Для изображения состава трехкомпонентных систем применяются треугольные и прямоугольные диаграммы. Треугольные диаграммы строятся по методу Гиббса или методу Розебома. В каждом из этих методов используется равносторонний треугольник, вершины которого соответствуют чистым компонентам A , B и C . Фигуративная точка, лежащая на любой из сторон треугольника, изображает состав соответствующей двухкомпонентной системы, а фигуративная точка, находящаяся внутри этого треугольника, — состав трехкомпонентной системы (рис. 21 и 22). На треугольник наносится сетка с определенной ценой одного деления.

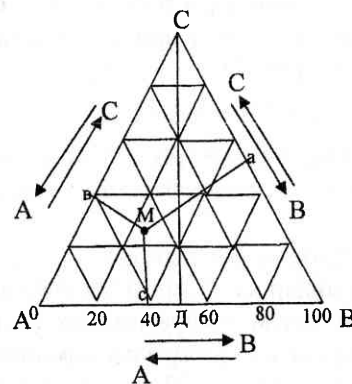


Рис. 21. Треугольник Гиббса для трехкомпонентных систем

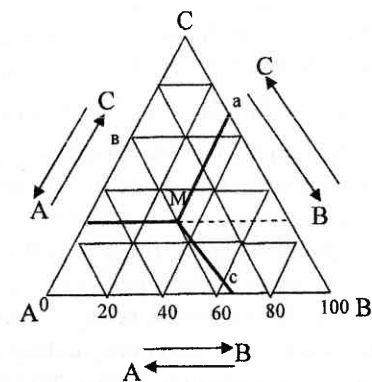


Рис. 22. Треугольник Розебома

При построении треугольных диаграмм используются следующие свойства равносностороннего треугольника:

1) сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны, равна его высоте:

$$Ma + Mb + Mc = CD;$$

2) сумма отрезков прямых, проведенных через любую точку, лежащую внутри треугольника, параллельно его сторонам, есть величина постоянная и равная стороне треугольника (рис. 24):

$$Ma + Mb + Mc = AB = AC = BC.$$

Метод Гиббса основан на использовании первого свойства равносностороннего треугольника. Для удобства изображения состава трехкомпонентной системы по методу Гиббса за 100 % принимается высота треугольника, и процентное содержание каждого компонента определяется расстоянием от точки, отражающей состав системы, до стороны треугольника, противоположной вершине, соответствующей 100%-ному компоненту. Например, точка М на рис. 23 изображает следующий состав трехкомпонентной системы:

$$\%A = Ma = 40,2; \%B = Mb = 32,2; \%C = Mc = 27,6.$$

Суммарное содержание всех компонентов в данной системе:

$$\%A + \%B + \%C = Ma + Mb + Mc = CD = 40,2\% + 32,2\% + 27,6\% = 100\%.$$

Метод Розебома основан на использовании второго свойства равносностороннего треугольника. Согласно этому методу за 100 % принимается длина стороны треугольника. Содержание каждого компонента определяется отрезками линий, параллельных сторонам треугольника и противоположным данным компонентам. Например, для точки М (рис. 22):

$$\%A = Ma; \%B = Mb; \%C = Mc \text{ и } \%A + \%B + \%C = AB + AC + BC = 100\%.$$

Метод Розебома имеет более широкое применение, так как позволяет непосредственно определять содержание того или иного компонента по сетке, нанесенной на треугольник.

Отметим свойства некоторых линий в треугольнике составов.

1. Линии, соединяющие вершину треугольника с противоположной стороной, являются геометрическим местом точек, изображающих системы, в которых остается *постоянным отношением концентраций* компонентов, изображаемых двумя другими вершинами. На рис. 23 линия Сс соответствует постоянному отношению компонентов А и В:

$$\frac{\%A}{\%B} = \frac{Bc}{Ac} = const.$$

Аналогичны свойства линий, которые проведем из вершины А на сторону В и из вершины В на сторону АС.

2. Точки, лежащие на прямой, параллельные стороне треугольника, изображают смеси с *постоянным содержанием компонента*, противоположащего данной стороне. Так, например, линия vv' (рис. 23), параллельная стороне АС треугольника АВС, отвечает смесям, в которых содержание компонента В постоянно и равно длине отрезков Ав и Св.

3. Если трехкомпонентная система гетерогенна и распадается на две фазы различного состава, то фигуративная точка данной системы лежит на прямой, соединяющей составы фаз m и n, находящихся в равновесии. Относительные количества сосуществующих фаз определяются по правилу рычага:

$$\frac{\text{количество фазы состава } m}{\text{количество фазы состава } n} = \frac{\text{отрезок } ln}{\text{отрезок } ml}$$

Состав трехкомпонентной системы можно также изобразить с помощью прямоугольной диаграммы (рис. 24) — **II метод Розебома**.

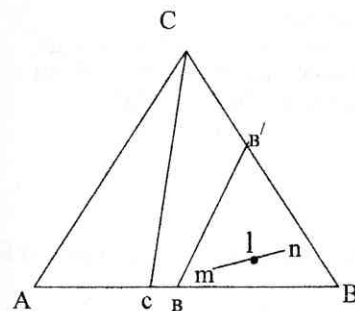


Рис. 23. Свойства некоторых линий в треугольнике составов

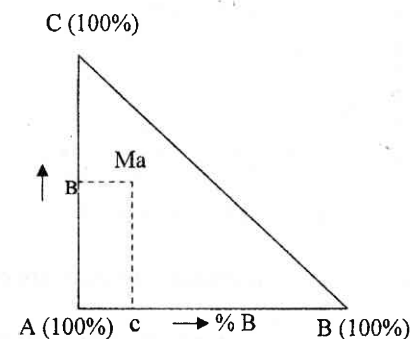
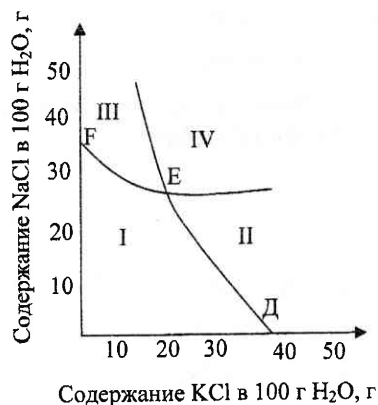


Рис. 24. Прямоугольный треугольник Розебома для изображения состава трехкомпонентных систем

В этом методе использован прямоугольный равнобедренный треугольник. Начало координат прямоугольной диаграммы (вершина А), как правило, соответствует 100%-ному растворителю, две другие вершины В и С соответствуют 100%-ным растворенным веществам. Катеты АВ и АС изображают двухкомпонентные растворы, гипотенуза ВС — двухкомпонентную систему в отсутствии растворителя. Процентное содержание В и С в системе, заданной точкой М, выражается отрезками Мв и Мс соответственно. Содержание растворителя А вычисляют как дополнение до 100 % к суммарному содержанию В и С:

$$\%A = 100 - (M_B + M_C).$$

При изучении равновесий в солевых растворах трехкомпонентных систем чаще применяют прямоугольные диаграммы с использованием метода Шрейнемакера, который имеет некоторое сходство со II методом Розебома, однако в нем две вершины прямоугольного треугольника удалены в бесконечность (рис. 23). Таким образом, на диаграмме не могут быть изображены чистые компоненты *B* и *C*, а предельными концентрациями являются концентрации насыщенных растворов. В этом методе обычно используют концентрации, выраженные числом граммов или молей *B* и *C* на 100 (или 1000) грамм или молей растворителя *A*, то есть на постоянное количество растворителя.



- I — насыщенный раствор KCl и NaCl в воде;
- II — раствор KCl и NaCl в воде, насыщенный по отношению к KCl, и кристаллы KCl;
- III — раствор KCl и NaCl в воде, насыщенный по отношению к NaCl, и кристаллы NaCl;
- IV — раствор KCl и NaCl в воде, насыщенный по отношению к обоим солям, и кристаллы KCl и NaCl.

Рис. 25. Прямоугольная диаграмма растворимости KCl и NaCl в воде при 298 К

На диаграмме растворимости (рис. 25) точка *D* характеризует насыщенный раствор KCl в воде, а точка *F* — насыщенный раствор NaCl в воде. Точки, лежащие не кривой *DE*, выражают составы водных растворов, содержащих KCl и NaCl и насыщенных по отношению к KCl. Кривая *DE* показывает, что при добавлении к водному раствору KCl соли NaCl растворимость KCl в воде уменьшится. Точки, лежащие на кривой *EF*, выражают составы водных растворов, содержащих KCl и NaCl и насыщенных по отношению к NaCl. Кривая *EF* показывает, что при добавлении к водному раствору NaCl соли KCl растворимость NaCl в воде уменьшится. Точка *E* изображает состав раствора, насыщенного при данной температуре по отношению к обоим солям. Точка *E* — эвтектическая точка, а раствор, изображенный этой точкой, называется эвтектикой. В таком растворе суммарная концентрация растворенных солей наибольшая, а давление насыщенного пара над этим раствором минимальна.

5.2. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей в трехкомпонентной системе

Жидкие трехкомпонентные системы могут состоять из компонентов, образующих системы, в которых две жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью, а третья жидкость неограниченно смешивается с каждой из них. Например, это системы «вода — бензол — этиловый спирт», «вода — хлороформ — уксусная кислота». На диаграммах состояний таких систем появляется область расслаивания (рис. 26).

На рисунке 26 *K* — критическая точка растворения. Положение ее можно определить, пользуясь эмпирическим правилом Тарасенкова, согласно которому продолжения всех коннод пересекаются в одной точке *O*, лежащей на продолжении одной из сторон треугольника.

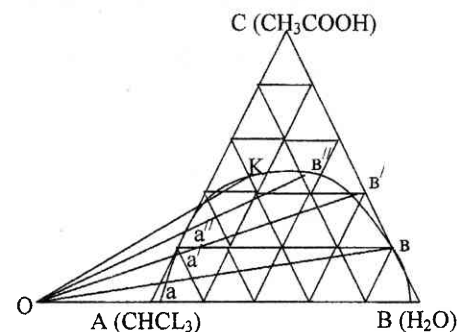


Рис. 26. Диаграмма растворимости жидкостей в системе «CHCl₃ — H₂O — CH₃COOH»

Для определения T_K из точки *O* проводят касательную к бинодальной кривой.

Взаимная растворимость жидкостей в трехкомпонентной системе зависит при $p = \text{const}$ как от состава системы, так и от температуры (рис. 26).

При P и $T = \text{const}$ добавление уксусной кислоты к практически нерастворимым друг в друге хлороформу и воде увеличивает их взаимную растворимость, при этом уксусная кислота распределится между двумя гетерогенными слоями, в результате чего образуются два равновесных сопряженных раствора. Прибавляя разные количества компонента *C*, можно получить ряд сопряженных растворов, состав которых изображается точками *a*-*b*, *a'*-*b'*, *a''*-*b''* и т. д. Соединяя линией точки, соответствующие составам сопряженных растворов, получим на диаграмме бинодальную кривую *AKB*, или изотерму растворимости. Область, лежащая ниже кривой *AKB* — гетерогенная область; выше кривой *AKB*, — гомогенная. Отрезки прямых *ав* и *а'в'* и т. д. — конноды, соединяющие точки составов равновесных фаз.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
2. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993.
3. Герасимов Я. И., Древинг В. П. и др. Курс физической химии. М.: Химия, 1973.
4. Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980.
5. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980.
6. Стромберг А. Г., Семенченко Д. П. Физическая химия. М.: Химия, 1973.
7. Физическая химия / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1983.
8. Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975.
9. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. М.; Л.: Наука, 1966.

Учебное издание

Людмила Константиновна Ягунова

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ «ПАР — ЖИДКОСТЬ» И «ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ»

Методическое пособие

Редактор Е. Т. Иванова. Корректор Е. А. Алексеева
Оригинал-макет подготовила Г. И. Винокурова

Подписано в печать 29.09.2008 г.

Бумага для множительных аппаратов. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Гарнитура «Таймс». Ризограф. Усл. печ. л. 3,1. Уч.-изд. л. 2,6.
Тираж 100 экз. Заказ 193 .

Издательство Российского государственного университета им. И. Канта
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14