

Л. А. МЕЕРСОН

ДИАГРАММЫ ДАВЛЕНИЯ ПАРА БИНАРНЫХ СИСТЕМ С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ В ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗЕ

В настоящее время представление о паре как о среде, бедной химическими соединениями, следует считать устаревшим. Исследования последних лет убедительно доказали существование в ряде случаев процесса комплексообразования в паробразной фазе. Более того, иногда сложное соединение оказывается устойчивей в паробразной фазе, чем в конденсированном состоянии. Известны даже случаи, когда соединения существуют только в паробразной фазе, а при конденсации распадаются [1—4]. Само собой разумеется, что образование в паробразной фазе комплексных соединений должно отразиться на виде диаграммы, характеризующей зависимость давления пара от состава системы.

Цель данной работы проследить, какое влияние оказывает образование комплексного соединения в паробразной фазе на вид диаграммы давления пара бинарной системы. Вид диаграммы в значительной степени определяется зависимостью аналитической доли компонентов в паробразной фазе от состава конденсированной фазы. Так, количество экстремальных точек на диаграмме давления пара системы определяется количеством точек, в которых аналитический состав двух фаз совпадает. Воспользуемся следующим приемом. Будем считать, что при отсутствии процесса комплексообразования зависимость мольной доли компонента А в паробразной фазе (y) от мольной доли этого же компонента в конденсированной фазе (x) изображается сплошной кривой, приведенной на рис. 1 (пар по сравнению с конденсированной фазой обогащен более летучим компонентом А). Определим, как изменится форма этой кривой, если в паробразной фазе произойдет образование комплекса A_mB_n .

Как будет ясно из дальнейшего изложения, полученные выводы легко могут быть распространены и на случай, когда зависимость $y = f(x)$ при отсутствии процесса комплексообразования выражается более сложной кривой.

В результате образования в паробразной фазе комплексного соединения различные участки кривой будут претерпевать различные смещения. Однако можно легко показать, что на графике $y = f(x)$ имеется точка М, которая будет сохранять свое положение.

Обозначим давление пара компонентов А и В в этой точке соот-

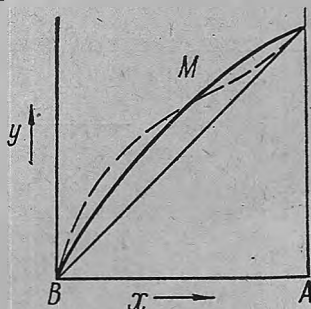


Рис. 1. Зависимость состава паробразной фазы от состава конденсированной фазы при наличии и отсутствии комплексообразования в паре.

ветственно через P_A и P_B , а парциальную упругость пара соединения через P_{AmBn} .

Если в парообразной фазе нет комплексообразования, то

$$y = \frac{P_A}{P_A + P_B}.$$

Примем количество конденсированной фазы настолько большим, что можно пренебречь изменением ее состава в результате перехода компонентов в пар. Если в парообразной фазе образовалось комплексное соединение $AmBn$, то уменьшение парциального давления компонентов в паре будет компенсироваться дополнительным переходом компонентов А и В в пар. Так как химические потенциалы компонентов А и В в конденсированной фазе остаются постоянными, то, очевидно, что новое состояние равновесия установится при тех же значениях парциальных давлений компонентов.

Аналитическая мольная доля компонента А в смеси в том случае, когда в паре образуется соединение $AmBn(y)$, будет определяться соотношением:

$$y_1 = \frac{P_A + mP_{AmBn}}{P_B + P_{AmBn}(m+n) + P_A}.$$

Положение точки М может быть найдено из равенства:

$$\frac{P_A + mP_{AmBn}}{P_B + P_{AmBn}(m+n) + P_A} = \frac{P_A}{P_A + P_B}.$$

После элементарных преобразований получаем:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{m}{n} \quad \text{или} \quad y = \frac{m}{m+n}.$$

Таким образом, точка, в которой аналитическая мольная доля компонента совпадает с составом образующегося в парообразной фазе соединения, сохраняет свое положение на диаграмме.

Для того чтобы проследить смещение остальных точек на графике, сравним значения y и y_1 :

$$y - y_1 = \frac{P_A n - P_B m}{(P_A + P_B)[P_A + P_B + (m+n)P_{AmBn}]}.$$

При $P_A n > P_B m$ разность $y - y_1$ положительна, при $P_A n < P_B m$ — отрицательна. Таким образом, если в парообразной фазе образуется соединение, все точки кривой на участке 1 — М несколько опустятся, а на участке 0 — М — поднимутся. Кривая 1 преобразуется в кривую, изображенную на рис. 1 пунктирной линией.

Как известно, азеотропные смеси возникают при тех составах, при которых кривая, выражающая аналитическую мольную долю компонента А в паре, пересечется с прямой 1 — В.

Если кривая $y=f(x)$ не пересекалась с этой прямой, то, очевидно, что пересечение с прямой $y_1=f(x)$ может произойти только на участке $M-1$.

Рассмотрим подробнее направление участка кривой, примыкающего к точке 1. Для этого вычислим величину

$$\lim \frac{dy_1}{dx}$$

при $x \rightarrow 1$.

Парциальное давление пара соединения можно выразить через парциальные упругости пара компонентов:

$$P_{A_m B_n} = k P_A^m P_B^n,$$

где k — константа равновесия реакции комплексообразования.

$$y_1 = \frac{P_A + mk P_A^m P_B^n}{P_A + P_B + (m+n) \cdot k P_A^m P_B^n}.$$

При $x \rightarrow 1$, $P_B \rightarrow 0$, $P_A \rightarrow P_A^\circ$

$$\lim \frac{dy_1}{dx} = - \frac{dP_B}{dx} \cdot \frac{P_A^\circ + kn^2 P_A^{\circ m+1} P_B^{n-1}}{P_A^{\circ 2}}.$$

Интересно рассмотреть 2 случая: $n = 1$, $n > 1$.

Если $n = 1$, то $\lim_{x \rightarrow 1} \frac{dy_1}{dx} = - \frac{dP_B}{dx} \left(\frac{1 + k P_A^{\circ m}}{P_A^\circ} \right)$.

$P_B = (1-x) \alpha P_B^\circ$, где α — коэффициент, учитывающий отклонение от закона Рауля. Так как в данном случае нас интересует качественная характеристика диаграмм, то для простоты можно считать, что в бесконечно разбавленном растворе $\alpha = 1$.

Таким образом,

$$- \frac{dP_B}{dx} \Big|_{x \rightarrow 1} \approx P_B^\circ \quad \text{и} \quad \lim \frac{dy_1}{dx} \approx \frac{P_B^\circ (1 + k P_A^{\circ m})}{P_A^\circ}.$$

В зависимости от значения k реакции участок кривой, примыкающий к 1, может быть расположен выше прямой 0—1 или ниже ее.

Если

$$\frac{P_B^\circ}{P_A^\circ} (1 + k P_A^{\circ m}) > 1,$$

то участок расположен ниже прямой. В этом случае кривая $y_1=f(x)$ должна пересечь прямую в одной точке. Следовательно, если в системе образуется сравнительно прочное соединение (константа равновесия реакции в парообразной фазе велика и выражение

$$\frac{P_B^{\circ}}{P_A^{\circ}} (1 + kP_A^{\circ m}) > 1),$$

то на диаграмме упругости пара этой системы должна существовать одна азеотропная точка.

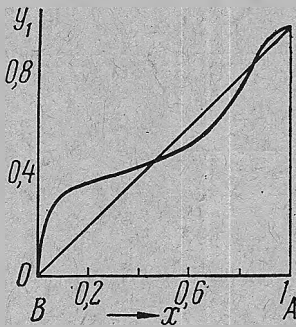


Рис. 2. Аналитическая мольная доля А в парообразной фазе системы при образовании в паре AB_2 .

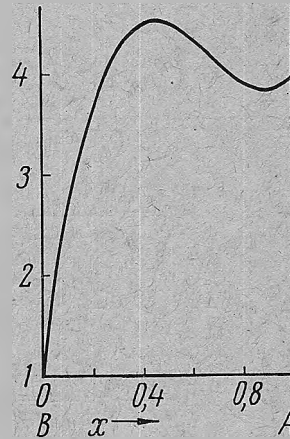


Рис. 3. Давление пара системы при образовании в паре соединения AB_2 .

При малых значениях k равновесия реакции вероятнее всего, что кривая $y_1=f(x)$ не пересечет прямую 0—1 и азеотропная точка будет отсутствовать.

В тех случаях, когда $n > 1$,

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{dy_1}{dx} \approx \frac{P_B^{\circ}}{P_A^{\circ}} < 1.$$

Таким образом, независимо от величины k равновесия реакции участок кривой, примыкающий к 1, всегда будет расположен выше соответствующей прямой. В этом случае при малых значениях константы равновесия, очевидно, азеотропные точки должны отсутствовать. При больших значениях k кривая $y_1=f(x)$ будет дважды пересекать прямую. Это должно привести к появлению своеобразных диаграмм упругости пара, содержащих две азеотропные точки.

Для иллюстрации рассмотрим случай, когда в системе А—В в парообразной фазе образуется соединение AB_2 . Для простоты будем считать, что упругости пара обоих компонентов P_A и P_B подчиняются

закону Рауля. P_A° примем равным четырем условным единицам, P_B° — одной, величину константы равновесия — 4.

Подсчет величин $P_{\text{общ}}$ и y_1 может быть произведен по следующим формулам:

$$P_{\text{общ}} = P_A^\circ x + P_B^\circ(1-x) + kP_A^\circ x P_B^{\circ 2}(1-x)^2,$$

$$y_1 = \frac{P_A^\circ x + k P_A^\circ x P_B^{\circ 2}(1-x)^2}{P_A^\circ x + P_B^\circ(1-x) + 3kP_A^\circ x P_B^{\circ 2}(1-x)^2}.$$

На основании полученных данных построены графики (рис. 2, 3).

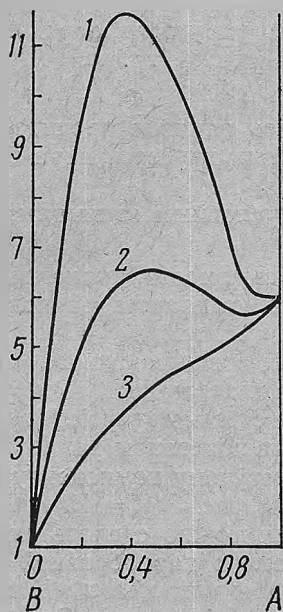


Рис. 4. Влияние соотношения давления пара компонентов на вид диаграммы давления пара ($P_A^\circ = 6$):

1 — $P_B^\circ = 2$; 2 — $P_B^\circ = 1$;

3 — $P_B^\circ = 0.5$.

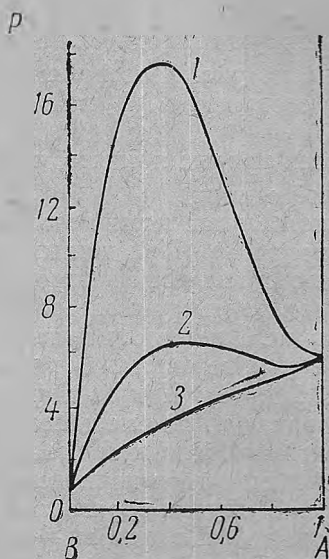


Рис. 5. Влияние прочности образующегося соединения на вид диаграммы давления пара:

1 — $k=10$; 2 — $k=4$; 3 — $k=1$.

Итак, в тех случаях, когда в паре образуется сравнительно прочное соединение типа $AmBn$ при $n > 1$, возможно возникновение нового типа диаграмм давления пара, содержащих две азеотропные точки.

Рассмотрим подробнее, какое влияние на вид диаграмм таких систем оказывает соотношение свойств компонентов и величина константы равновесия реакции. Кстати, это позволит ответить и на вопрос, почему такой тип диаграмм редок.

На рис. 4 приведены различные изотермы упругости пара системы, в которой образуется соединение AB_2 . Константа равновесия реакции во

всех случаях принята равной 4, а парциальная упругость пара компонента А — 6 условным единицам.

В том случае, когда разница между упругостью пара компонентов очень велика ($P_B = 0,5$), y_1 для всех составов оказывается больше, чем x . Кривая $y_1 = f(x)$ не пересекается с прямой 0—1, и на диаграмме вообще отсутствуют экстремальные точки (3 кривая). Уменьшение различия в упругости пара компонентов приводит к тому, что на диаграмме появляются две азеотропные точки.

Для того чтобы обе азеотропные точки явно проявлялись на диаграмме, между парциальными давлениями пара компонентов должно существовать значительное различие (напр., 2 кривая: $P_A^\circ = 6$, $P_B^\circ = 1$).

Дальнейшее возрастание упругости пара менее летучего компонента приводит к смещению второй азеотропной точки в сторону более летучего компонента. Вторая азеотропная точка превращается в скрытый минимум, который на обычной диаграмме упругости пара бинарной системы не заметен. На приведенной на рис. 4 кривой 1 ($P_A^\circ = 6$, $P_B^\circ = 2$) минимум приходится на $x = 0,98$.

Кривые на рис. 5 позволяют проследить влияние прочности образующегося соединения AB_2 на вид диаграммы упругости пара бинарной системы.

Для всех кривых принято, что $P_A^\circ = 6$ условным единицам, а $P_B^\circ = 1$ условной единице.

В данном случае можно отметить закономерности, аналогичные рассмотренным ранее. При малых значениях константы равновесия на диаграмме отсутствуют азеотропные точки (3 кривая $k = 1$).

Рост константы равновесия приводит к возникновению двух азеотропных точек. Однако они явно заметны на диаграмме только в том случае, когда значение константы равновесия не слишком велико (напр., кривая 2, рис. 5, $k = 4$). При больших значениях константы равновесия вторая азеотропная точка смещается к более летучему компоненту, превращаясь в скрытый минимум (напр., кривая 1, рис. 5, $k = 10$).

На основании всех приведенных данных можно сделать следующее заключение. В случае образования в системе в парообразной фазе соединения типа $AmBn$, где m — любое целое число, а $n > 1$, возможно возникновение диаграмм с двумя азеотропными точками. Эти диаграммы должны быть сравнительно мало распространены, так как для их образования требуется соблюдение довольно жестких условий.

Выводы

Рассмотрено влияние, которое оказывает процесс комплексобразования в парообразной фазе на вид диаграмм давления пара бинарных систем. Установлено, что при определенных условиях процесс комплексобразования может привести к появлению диаграмм с двумя азеотропными точками.

Литература

- [1] В. А. Куреев. Усп. хим., 38, 6, 707 (1964). [2] I. Z. Margrave. Chem. Engin., 68, 21, 168 (1961). [3] Г. И. Новиков. Сб.: Проблемы современной химии координационных соединений. Т. 1. М., 1966. [4] Г. И. Новиков. Сб.: Вопросы лесного хозяйства, легкой и химической промышленности. Минск, 1967.