

Л. А. МЕЕРСОН

НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДИАГРАММ ДАВЛЕНИЯ ПАРА БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Вопрос интерпретации диаграмм давления пара очень сложен, так как и положительные и отрицательные отклонения от аддитивности могут быть вызваны различными причинами: значительной величиной энергии взаимодействия; наличием взаимодействия в конденсированной фазе; комплексообразованием* в парообразной фазе. Возможны случаи, когда на вид диаграммы влияют два или все три перечисленных фактора. Чтобы по виду диаграммы судить о процессах, происходящих в системе, нельзя ограничиться грубой качественной характеристикой диаграммы (наличие экстремума, выпуклость или вогнутость кривой), а нужно произвести ее детальный анализ.

Некоторую характеристику системы можно получить, применяя теорию Ван-Лаара. Как известно, согласно этой теории, парциальное давление каждого компонента в бинарном растворе может быть выражено уравнением

$$P_i = P_i^0 x e^{(1-x)^2 \alpha}, \quad (1)$$

где $\alpha = \frac{\Delta U^0}{KT}$;

ΔU^0 — энергия взаимодействия;

x — мольная доля данного компонента;

P_i^0 — давление пара чистого вещества.

Из уравнения (1) легко получить выражение, определяющее мольную долю более летучего компонента в паре, при $P_A^0 > P_B^0$.

$$y_A = \frac{P_A^0 x e^{(1-x)^2 \alpha}}{P_A^0 x e^{(1-x)^2 \alpha} + P_B^0 (1-x) e^{x^2 \alpha}}. \quad (2)$$

В том случае, когда $\alpha = 0$ (энергия взаимодействия равна 0), уравнение (2) переходит в уравнение, характерное для идеального раствора:

$$y_A = \frac{P_A^0 x}{P_A^0 x + P_B^0 (1-x)}. \quad (3)$$

Так как, согласно принятым обозначениям $P_A^0 > P_B^0$, то $y > x$, т. е. все точки кривой $y = f(x)$ расположены выше диагонали BA' (например, сплошная кривая I на рис. 1). Если $\alpha \neq 0$, то кривая $y = f(x)$ будет по форме отличаться от кривой I . Однако обе кривые будут иметь одну общую точку O при $x = 0,5$, так как при этом значении x уравнение (2) при любых значениях α переходит в уравнение (3). Таким образом,

* Под взаимодействием и комплексообразованием в данном случае понимается также и процесс ассоциации.

уравнение Ван-Лаара может служить критерием, позволяющим производить некоторую классификацию систем. В тех случаях, когда в системе ни в парообразной, ни в конденсированной фазе нет комплексообразования (или оно незначительно), состав пара при $x=0,5$ будет определяться соотношением

$$y_A = \frac{P_A^0}{P_A^0 + P_B^0} \quad (4)$$

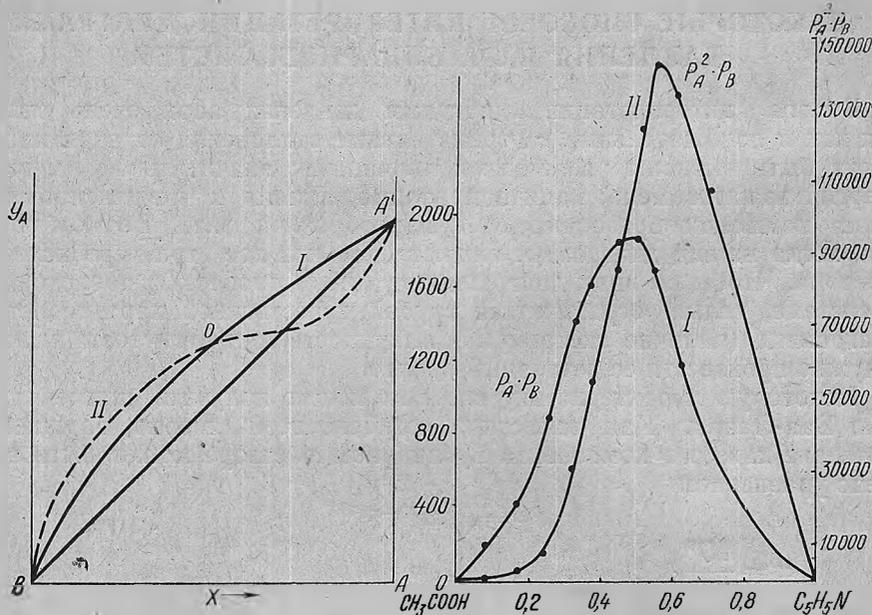


Рис. 1. Зависимость мольной доли более летучего компонента в паре от состава конденсированной фазы. Кривая I — $\alpha=0$, кривая II — $\alpha>0$.

Рис. 2. Зависимость $P_A \cdot P_B^{(I)}$ и $P_A^2 \cdot P_B^{(II)}$ от состава для системы пиридин—уксусная кислота.

Для иллюстрации этого положения можно воспользоваться данными табл. 1. Значения $y_{\text{эксп}}$ взяты непосредственно из соответствующих экспериментальных работ. В тех случаях, когда в работе не приводятся значения y при $x=0,5$, соответствующие данные найдены путем экстраполяции. Такие экстраполированные значения y отмечены звездочкой.

Как видно из табличных данных, для первых семи систем значения $y_{\text{выч}}$ и $y_{\text{эксп}}$ хорошо согласуются между собой.

Для сравнения в этой же таблице приведены данные для системы уксусный ангидрид — вода, в которой явно происходит взаимодействие компонентов. В этом случае значения $y_{\text{эксп}}$ и $y_{\text{выч}}$ резко различаются между собой. Интересно сопоставить данные для системы $\text{CH}_3\text{OH}—\text{H}_2\text{O}$ при температурах 25 и 120°C. При более низкой температуре, когда в системе происходит значительное взаимодействие, $y_{\text{выч}}$ явно отличается от $y_{\text{эксп}}$. При высокой температуре, как и следовало ожидать, значения $y_{\text{выч}}$ и $y_{\text{эксп}}$ практически совпадают.

В системе $\text{WF}_6—\text{C}_5\text{F}_{10}$ диаграмма упругости пара имеет явно выраженную азеотропную точку. Очень хорошее совпадение значений $y_{\text{выч}}$

и $y_{\text{экс}}$ для этой системы, очевидно, может рассматриваться как доказательство того, что системы, в которых не происходит взаимодействия между компонентами, могут иметь диаграммы с азеотропными точками. Легко доказать, что это будет происходить при соблюдении определенного соотношения между α и парциальными давлениями пара компонентов.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения мольной доли компонентов в паре для эквимолекулярной смеси

| Система | T, °C | $y_{\text{выч}}$ | $y_{\text{экс}}$ |
|---|-------|------------------|------------------|
| $\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ | 25 | 0,631 | 0,629 (1) |
| $\text{CNCI} - \text{HCN}$ | 15 | 0,625 | 0,620 (2) |
| $\text{CS}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$ | 25 | 0,790 | 0,786 (3) |
| $\text{WF}_6 - \text{C}_5\text{F}_{10}$ | 25 | 0,550 | 0,551* (4) |
| $\text{N}_2 - \text{O}_2$ | -198 | 0,838 | 0,833 (2) |
| $\text{COCl}_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 20 | 0,984 | 0,986* (5) |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3\text{I}$ | 35 | 0,539 | 0,544 (6) |
| $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ > \text{O} - \text{H}_2\text{O} \\ \text{=O} \end{matrix}$ | 80 | 0,785 | 0,500 (2) |
| $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ | 25 | 0,840 | 0,794 (7) |
| $\text{CH}_3\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ | 120 | 0,762 | 0,764* (2) |

Примечание. Значения $y_{\text{выч}}$ подсчитаны по уравнению (4).

Рассмотрим случай, когда $\Delta U^0 > 0$ и, следовательно, $\alpha > 0$. Как видно из сопоставления уравнений (2) и (3), в этом случае кривая, выражающая зависимость $y = f(x)$, будет иметь форму, ориентировочно изображенную на рис. 1 пунктиром. При $x = 0,5$ обе кривые (сплошная и пунктирная) пересекаются в точке 0. При $x < 0,5$ пунктирная кривая будет расположена выше сплошной кривой, при $x > 0,5$ — ниже. Если снижение кривой на участке OA' будет значительным, то кривая пересечет диагональ BA' и на соответствующей диаграмме давления пара появится азеотропная точка — максимум давления пара. Таким образом, для возникновения азеотропной точки при каких-то значениях x должно соблюдаться неравенство

$$x > y_A$$

или

$$x - \frac{P_A^0 x e^{(1-x)^2 \alpha}}{P_A^0 x e^{(1-x)^2 \alpha} + P_B^0 (1-x) e^{x^2 \alpha}} > 0. \quad (5)$$

После элементарных преобразований получаем

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} < e^{(2x-1)\alpha}, \quad (6)$$

$(2x-1)$ изменяется от -1 до $+1$. Следовательно, правая часть неравенства (6) изменяется от $l^{-\alpha}$ до l^{α} , и неравенство (6) можно заметить неравенством

$$\frac{P_A^0}{P_B^0} > e^\alpha \text{ или } \alpha > \ln \frac{P_A^0}{P_B^0}. \quad (7)$$

Учитывая связь между α и ΔU^0 , найденное соотношение можно сформулировать следующим образом: если энергия взаимодействия больше чем $KT \ln \frac{P_A^0}{P_B^0}$ ($P_A^0 > P_B^0$), то диаграмма давления пара будет иметь максимум. Схематические кривые на рис. 1 наглядно показывают, что максимум будет находиться при $x > 0,5$, т. е. будет сдвинут в сторону более летучего компонента. Из полученного соотношения видно, что чем ближе парциальные давления пара чистых компонентов, тем при меньших значениях энергии взаимодействия будет возникать азеотропная точка.

Аналогичным путем можно показать, что минимум на диаграмме давления пара возникнет при отрицательной энергии взаимодействия в том случае, когда справедливо соотношение $-\Delta U^0 > KT \ln \frac{P_A^0}{P_B^0}$. Минимум будет расположен при $x < 0,5$, т. е. будет сдвинут в сторону менее летучего компонента.

Важную характеристику системы можно получить, проверив, подчиняется ли она уравнению Дюгема — Маргулеса в форме

$$x d \ln P_A + (1 - x) d \ln P_B = 0. \quad (8)$$

Как показал Ярым-Агаев [8], уравнение (8) может быть применимо и к системам, в которых взаимодействуют компоненты. В этом случае x обозначает брутто-мольную долю компонента в конденсированном состоянии, а P_A и P_B — истинные парциальные давления компонентов в смеси.

Если в системе произойдет комплексообразование в парообразной фазе, то вычисленные брутто-парциальные давления не будут соответствовать истинным парциальным давлениям и подстановка их в уравнение (8) приведет к нарушению равенства. Таким образом, проверка справедливости уравнения (8) во всей области концентраций при подстановке в него экспериментально определенных брутто-парциальных давлений компонентов может служить критерием того, происходит ли в парообразной фазе в значительной степени процесс комплексообразования.

Проверка справедливости уравнения

$$x d \ln P_A + (1 - x) d \ln P_B = 0$$

при разных значениях x , P_A и P_B довольно сложна, так как вычисление $d \ln P_A$ и $d \ln P_B$ сопряжено с большими ошибками.

Значительно удобнее воспользоваться следующим приемом. Построим графики функций $Z = f(x)$, где $Z = P_A^m \cdot P_B^n$ при разных значениях m и n (m, n — любые целые числа). Например, $Z_1 = P_A \cdot P_B$, $Z_2 = P_A \cdot P_B^2$ и т. д.

Если в системе нет комплексообразования (экспериментально определенные P_A и P_B представляют собой истинные парциальные давления компонентов), то положение максимумов этих функций будет при-

ходиться на строго определенный состав. Этот состав легко можно определить, воспользовавшись равенством

$$d \ln Z = 0, \quad md \ln P_A + nd \ln P_B = 0. \quad (9)$$

Сопоставив это равенство с уравнением (8), получим

$$\frac{m}{n} = \frac{x}{1-x} \quad \text{или} \quad x = \frac{m}{m+n}.$$

Таким образом, для функции $Z_1 = P_A \cdot P_B$ максимум будет приходиться на $x=0,5$, для функции $Z_2 = P_A \cdot P_B^2$ — на $x=0,333$, для Z_3 — на $x=0,667$ и т. д.

Итак, если для исследуемой системы максимумы функций приходятся на вычисленные составы, то можно считать, что в парообразной фазе нет комплексобразования. При подобной проверке необходимо построить графики по крайней мере двух функций. Для иллюстрации этого положения рассмотрим графики функций

$$Z_1 = P_A \cdot P_B = f(x) \quad \text{и} \quad Z_2 = P_A^2 \cdot P_B = f(x)$$

для системы пиридин — уксусная кислота, представленные на рис. 2.* В данном случае можно ожидать взаимодействия в парообразной фазе.

Как видно из рис. 2, максимум функции Z_2 приходится на $x=0,53$. Он явно смещен, так как если бы в парообразной фазе не было взаимодействия, то максимум должен был бы приходиться на $x=0,667$.

Интересно отметить, что максимум зависимости $P_A \cdot P_B$ от x приходится на $x=0,5$, т. е. максимум функции $Z_1 = P_A \cdot P_B$ не отмечает отклонения системы от уравнения (8). Очевидно, это объясняется тем, что в системе образуется эквимолекулярное соединение, и поэтому на этот же состав приходится максимум образования комплексного соединения.

Выводы

1. Если энергия взаимообмена по абсолютной величине больше выражения $KT \ln \frac{P_A^0}{P_B^0}$, то на диаграмме давления пара будет азеотропная точка. Таким образом, диаграммы с азеотропными точками могут возникать не только в случае комплексобразования в системе, но и при отсутствии его.

2. Если мольная доля компонента A в паре для эквимолекулярной смеси равна $\frac{P_A^0}{P_A^0 + P_B^0}$, то в системе не происходят в значительной степени процессы комплексобразования.

3. Если максимум зависимости $P_A^m \cdot P_B^n$ от x при разных значениях m и n приходится на $x = \frac{m}{m+n}$, то в парообразной фазе системы в заметной степени не происходят процессы комплексобразования.

* Экспериментальные значения P_A и P_B взяты из [9].

Литература

- [1] *M. L. Mc. Glashan, I. E. Prue, I. E. I. Sainsbury*, *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 12 1284 (1954). [2] Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах. Составители *В. Б. Коган, В. М. Фридман*. М., 1957. [3] *Sameshima I.* *Am. Chem. Soc.*, **40**, 1482 (1918). [4] *G. H. Rohrbach, G. H. Cady*, *I. Am. Chem. Soc.*, **73**, 9, 1250 (1951). [5] *В. А. Киреев, С. И. Каплан, К. И. Васнеза*. *ЖОХ*, **6**, 6, 799 (1936). [6] *Н. Д. Литвинов*. *ЖФХ*, **14**, 782 (1940). [7] *К. А. Дулицкая*. *ЖОХ*, **15**, 9 (1945). [8] *Н. Л. Ярым-Агаев*. *ЖФХ*, **40**, 1680 (1966). [9] *I. Zawardzki*. *Z. Phys. Chem.*, **35**, 129 (1900).