

Н.П. Маркузин

ОБ ИЗМЕНЕНИИ БРУТТО-МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА БИНАРНОГО ПАРА С ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ЕГО БРУТТО-СОСТАВА

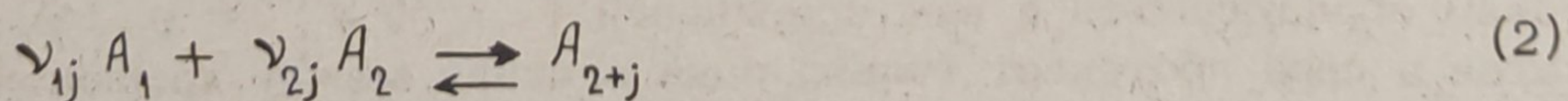
Характер взаимодействия компонентов в фазах весьма часто пытаются установить по форме кривых, описывающих зависимость тех или иных определяемых экспериментально свойств фаз от состава. В связи с этим представляет интерес рассмотрение вопроса о том, отвечают ли экстремумы на кривых, характеризующих изменение объема одного брутто (т.е. аналитического) моля пара и изменение брутто-молярного объема смешения в паре:

$$v^{IM} \equiv v^I - v_1^{I0} x_1^{(2)} - v_2^{I0} x_2^{(2)}, \quad (1)$$

составам образующихся в нем соединений.

Введем следующие обозначения: A_i — символ i -го компонента; A_{2+j} — символ соединения, образовавшегося в бинарном паре в результате j -ой реакции; ν_{ij} — стехиометрический коэффициент при i -ом компоненте в j -ой реакции; $x_i^{(2)}$ — брутто-молярная доля i -го компонента в r -ой фазе; x_{2+j} — молярная доля вещества, образовавшегося в бинарном паре в результате j -ой реакции; b , b_1^0 и b_2^0 — числа истинных молей в одном брутто-моле соответственно бинарного пара, пара чистого 1-го и пара чистого 2-го компонентов; P , P_1^{10} и P_2^{10} — давления соответственно бинарного пара, пара чистого 1-го и пара чистого 2-го компонентов; v^I , v_1^{10} и v_2^{10} — объемы одного брутто-моля соответственно бинарного пара, пара чистого 1-го и пара чистого 2-го компонентов; v^{IM} — изменение брутто-молярного объема пара в результате смешения компонентов; T — температура; R — газовая постоянная. Условимся считать конденсированную фазу 1-й, а пар 2-й.

Предположим, что в двухкомпонентном паре протекают k обратимых реакций типа



и он может рассматриваться как идеальная смесь мономеров и соединений. Уравнение состояния пара в этом случае будет иметь такой

ВИД:

$$p v' = b R T, \quad (3)$$

а выражение (1) запишется следующим образом:

$$v'^{IM} = \frac{RT}{p} b - \frac{RT}{p_1^{10}} b_1^0 x_1^{(2)} - \frac{RT}{p_2^{10}} b_2^0 x_2^{(2)}. \quad (4)$$

Допустим вначале, что пар является ненасыщенным. Тогда на основании правила фаз число степеней свободы равно трем. Поэтому для определенности будем считать давление и температуру постоянными. При указанном условии из уравнений (3) и (4), где $p_1^{10} = p_2^{10} = p$, вытекает, что

$$\left(\frac{dv'}{dx_1^{(2)}} \right)_{p,T} = \frac{RTb}{p} \left(\frac{d \ln b}{dx_1^{(2)}} \right)_{p,T}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{dv'^{IM}}{dx_1^{(2)}} \right)_{p,T} = \frac{RT}{p} \left[b \left(\frac{d \ln b}{dx_1^{(2)}} \right)_{p,T} - b_1^0 + b_2^0 \right]. \quad (6)$$

Согласно [1], справедливо

$$\left(\frac{d \ln b}{dx_1^{(2)}} \right)_{p,T} = \frac{\sum_{j=1}^k N_{2j} (x_2^{(2)} \nu_{1j} - x_1^{(2)} \nu_{2j}) x_{2+j}^{(2)}}{x_1^{(2)} x_2^{(2)} - \sum_{j=1}^k (\nu_{1j} + x_1^{(2)} N_{2j}) (\nu_{2j} + x_2^{(2)} N_{2j}) x_{2+j}^{(2)}}, \quad (7)$$

где

$$N_{2j} = 1 - \nu_{1j} - \nu_{2j}. \quad (8)$$

Из выражения (7) следует, что

$$\left(\frac{d \ln b}{dx_1^{(2)}} \right)_{p,T} = 0, \text{ если } \sum_{j=1}^k N_{2j} (x_2^{(2)} \nu_{1j} - x_1^{(2)} \nu_{2j}) x_{2+j}^{(2)} = 0. \quad (9)$$

Отсюда на основании уравнений (5) и (6) легко заключить, что в общем случае экстремумы на изотермо-изобарических кривых $v' - x_1^{(2)}$ и $v'^{IM} - x_1^{(2)}$ для двухкомпонентного насыщенного пара отвечают составам образующихся в нем соединений $(x_1^{(2)}/x_2^{(2)} = \nu_{1j}/\nu_{2j})$, когда в паре протекает только одна реакция между компонентами и ассоциация не имеет места ($b_1^0 = b_2^0 = 1$).

Предположим теперь, что пар является насыщенным. Тогда, согласно правилу фаз, число степеней свободы равно двум. Будем считать

для определенности температуру постоянной. При этом условии из выражений (3) и (4) вытекает, что

$$\left(\frac{dv'}{dx_1^{(2)}}\right)_T = \frac{RTb}{P} \left[\left(\frac{d\ln b}{dx_1^{(2)}}\right)_T - \left(\frac{d\ln P}{dx_1^{(2)}}\right)_T \right], \quad (10)$$

$$\left(\frac{dv^{IM}}{dx_1^{(2)}}\right)_T = RT \left\{ \frac{b}{P} \left[\left(\frac{d\ln b}{dx_1^{(2)}}\right)_T - \left(\frac{d\ln P}{dx_1^{(2)}}\right)_T \right] - \frac{b_1^0}{P_1^{10}} + \frac{b_2^0}{P_2^{10}} \right\}. \quad (11)$$

Отсюда, приняв во внимание, что согласно [2],

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\ln b}{dx_1^{(2)}}\right)_T - \left(\frac{d\ln P}{dx_1^{(2)}}\right)_T &= \\ &= \frac{x_1^{(1)} - x_1^{(2)} - \sum_{j=1}^k N_{2j} (x_1^{(1)} v_{2j} - x_2^{(1)} v_{1j} + x_1^{(1)} - x_1^{(2)}) x_{2+j}^{(2)}}{x_1^{(2)} x_2^{(2)} - \sum_{j=1}^k [x_1^{(2)} x_2^{(2)} (x_1^{(2)} v_{2j} - x_2^{(2)} v_{1j}) (v_{1j} + x_1^{(1)} N_{2j} - x_2^{(2)})] x_{2+j}^{(2)}} \end{aligned}, \quad (12)$$

приходим к заключению, что в общем случае для двухкомпонентного насыщенного пара, находящегося при изотермических условиях: 1) экстремумы на кривых $v' - x_1^{(2)}$ соответствуют составам образующихся в нем агрегатов, когда в газообразной фазе имеется только одно соединение между компонентами, отвечающее азеотропу $(x_1^{(1)} = x_1^{(2)})$, и ассоциация отсутствует; 2) экстремумы на кривых $v^{IM} - x_1^{(2)}$ не соответствуют составам соединений в паре.

Вывод

Показано, что по форме кривых, описывающих изменения брутто-молярного объема и брутто-молярного объема смешения для двухкомпонентного ненасыщенного и насыщенного пара, лишь в частных случаях можно установить тип образующихся в нем соединений.

Литература

1. Н.П. Маркузин, ЖПХ, 37, № 8, 1785 (1969).
2. Н.П. Маркузин, ЖПХ, 37, № 11, 2618 (1969).