

Термодинамика растворов

В.А.Кириллин
А.Е.Шейндин
Э.Э.Шпильрайн

«Энергия»

Термодинамика растворов

Термодинамика растворов

В. А. Кириллин
А. Е. Шейндин
Э. Э. Шпильрайн

Издание
второе



Москва
«Энергия» 1980

ББК 31.31

К 43

УДК 536.223

Кириллин В. А. и др.

К43 Термодинамика растворов. — В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, Э. Э. Шпильрайн. — изд. 2-е, перераб и доп. — М.: Энергия, 1979.—288 с., ил.

В пер.: 1 р. 80 к.

Книга посвящена особенностям поведения растворов как термодинамических систем. Приведены сведения о растворимости веществ, о термических и калорических свойствах растворов. Подробно рассмотрены основные положения теории фазовых равновесий в растворах, методы построения тепловых диаграмм. Описан графоаналитический метод исследования процессов в растворах при помощи тепловых диаграмм, даны рекомендации по применению метода для исследования теплоэнергетических установок и различных промышленных аппаратов.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников, занимающихся проблемами технической термодинамики и ее практическими приложениями.

**К 30302-290
051(01)-80** 21-80. 2303000000

ББК 31.31

6П2.2

Предисловие

Со времени выхода в свет первого издания «Термодинамики растворов» прошло более 20 лет. За это время появилось много новых данных о термодинамических свойствах растворов в различных состояниях, сформировались методологические основы изложения основных вопросов термодинамики растворов, расширилась область их применения. Все это и определило необходимость переиздания книги.

В новом издании подверглись существенной переработке первые пять глав, посвященные основам термодинамической теории растворов.

Большое внимание удалено понятию химического потенциала компонента раствора и его роли в анализе фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

В первом издании книги анализ фазовых равновесий опирался на летучести компонентов. Такой подход, имея определенные преимущества, лишен, однако, универсальности. Поэтому в настоящем издании анализ равновесий в нескольких случаях проведен с использованием как химических потенциалов, так и летучестей. Такой подход позволяет читателю, с одной стороны, понять, что летучесть не является какой-либо новой термодинамической величиной, а по существу лишь удобной формой записи потенциала, а с другой — оценить достоинства и недостатки, связанные с конкретным применением той или иной величины.

Поскольку роль, которую играют разбавленные растворы в современной теории растворов, достаточно велика, в новом издании изложение этого материала несколько расширено.

Авторы сочли целесообразным включить в книгу дополнительный параграф, посвященный растворам электролитов. Разумеется, этот материал в лучшем случае даст читателю только представление об основных особенностях растворов электролитов. Более глубокое изучение этого вопроса потребует обращения к специальной литературе.

Расширены параграфы, посвященные неидеальным растворам. Введены и проанализированы избыточные термодинамические функции, характеризующие неидеальные растворы, показана их связь с коэффи-

циентом активности компонентов. Учрежден раздел, относящийся к неидеальным газовым смесям. Здесь приведены уравнения состояния, которые с успехом применяются для конкретных расчетов. Даны исходные положения теории регулярных растворов.

В главах, посвященных приложениям растворов, по-прежнему в основном использован диаграммный графоаналитический метод. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в теоретической части книги в качестве независимой переменной используется мольная концентрация, а в прикладной — массовая. Такой подход является оправданным, поскольку основные теоретические соотношения проще выражаются через мольные концентрации, а в практических расчетах удобнее использовать массовые.

В новом издании тщательно предусмотрена и приведена в соответствие с рекомендациями комиссии АН СССР терминология и система обозначений. Все численные примеры даны в системе единиц СИ.

Предлагая новое издание «Термодинамики растворов» читателю, авторы отмечают, что ее изучение предполагает знание общего курса «Технической термодинамики». В то же время сама эта книга может рассматриваться как первый шаг на пути углубленного изучения как теории растворов, так и ее приложений в различных областях техники.

Авторы признательны читателям, приславшим свои замечания по первому изданию книги. Эти замечания во многом были учтены при подготовке настоящего издания. Авторы благодарны доктору техн. наук А. М. Розену за ряд ценных советов, а также редактору — канд. техн. наук Д. Н. Кагану за внимательное редактирование рукописи. Отзывы и пожелания по книге можно присыпать по адресу: 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10, изд-во «Энергия».

Авторы

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Глава первая

1-1. Термодинамические системы

Термодинамической называется произвольная система, выделенная из окружающей среды и изучаемая методами термодинамики. С окружающей средой термодинамическая система может взаимодействовать посредством обмена энергией в форме теплоты или различных видов работы, или посредством обмена массой. Изолированной называется термодинамическая система, не взаимодействующая с окружающей средой. Системы, не обменивающиеся с окружающей средой массой, называются закрытыми, а системы с переменной массой — открытymi.

Границами термодинамической системы, впредь называемой простой системой, могут быть как физические поверхности раздела, так и определяемые удобством изучения условные, воображаемые математические поверхности.

Системы бывают гомогенными и гетерогенными.

Гомогенной называется такая система, химический состав и физические свойства которой во всех ее частях одинаковы. Иногда это понятие распространяют на системы, свойства которых изменяются непрерывно от одной точки к другой. Примером гомогенной системы может служить некоторый объем воды, химический состав и физические свойства которой во всем объеме практически одинаковы. В то же время гомогенной системой иногда считают мысленно выделенный столб воздуха, представляющий собой смесь газов, в основном азота и кислорода. В такой системе, подверженной действию силы тяжести, как состав, так и физические свойства непрерывно изменяются от одной точки к другой.

Гетерогенной называется система, состоящая из двух и более различных гомогенных частей. Гомогенные области в гетерогенной системе называются фазами. Каждая фаза или гомогенная область в гетерогенной системе отделена от соседней поверхностью раздела, при переходе через которую резко, скачком, изменяются хотя бы некоторые свойства вещества. В ряде случаев точнее рассматривать поверхность

раздела фаз не как математическую поверхность, а как весьма тонкий разделяющий фазы слой, в котором свойства одной фазы очень быстро переходят в свойства другой фазы.

Примером гетерогенной системы может служить вода с плавающим в ней льдом. В этой гетерогенной системе имеются две гомогенные области — две фазы: вода представляет собой одну фазу, а лед — другую. Химический состав каждой такой фазы одинаков, но их физические свойства резко отличаются друг от друга. Систему следует считать двухфазной и тогда, когда в воде плавает несколько кусков льда. Если свойства этих кусков льда одинаковы, то с термодинамической точки зрения они представляют собой одну фазу.

Еще один пример гетерогенной системы — это система из трех фаз, содержащая жидкую ртуть, жидкий этиловый спирт и смесь насыщенных паров этилового спирта и ртути. В этой гетерогенной системе химические составы и физические свойства всех трех фаз различны.

Для термодинамики растворов большое значение имеют понятия чистого вещества и раствора. В ряде случаев чистое вещество определяют как гомогенную систему, состоящую из молекул (атомов) только одного типа. Но, во-первых, сама тождественность молекул или атомов при строгом рассмотрении спорна хотя бы потому, что мы почти всегда имеем какой-либо изотопный набор атомов. Во-вторых, система, состоящая из молекул одного типа при некоторых определенных условиях (например, давлении и температуре), при других условиях будет состоять из различных молекул. Например, при нормальных температуре и давлении мы можем иметь газ, состоящий практически только из молекул CO_2 . Но если этот же газ нагреть до температуры около 2000 К, он частично диссоциирует и в нем наряду с молекулами CO_2 будут присутствовать молекулы CO и O_2 , а при более высоких температурах еще и атомы O и т. д. Поэтому удобнее ввести сначала определение раствора. Раствор представляет собой систему, состав которой при данных условиях (давлении и температуре) является независимой переменной величиной. Так, в предыдущем примере диссоциирующий углекислый газ при определенных давлении и температуре содержит вполне определенное количество молекул CO и CO_2 и в этом смысле может рассматриваться как чистое вещество. Но если мы имеем возможность при тех же условиях изменять в системе количество молекул (например, CO) так, что это количество уже не будет однозначно определяться заданными температурой и давлением, то такую систему следует считать раствором.

Обычно, описывая раствор, говорят, что он состоит из определенных чистых веществ, называемых компонентами раствора. Это понятие является весьма условным и в зависимости от удобства под компонентом раствора можно понимать те или иные молекулярные образования. Например, если говорить о растворе поваренной соли (NaCl) в воде, то в этом растворе могут быть не молекулы NaCl , а лишь соответствующие ионы. Тем не менее для описания этого рас-

твора в ряде случаев допустимо считать его компонентами NaCl и H_2O . Вопрос об идентификации компонентов еще более сложен в твердых растворах, когда нередко мы имеем дело с нестехиометрическими молекулярными образованиями. Например, рассмотрим твердый раствор, состоящий из железа и кислорода с соотношением числа атомов кислорода к железу 1,2 : 1. Можно считать, что такой раствор состоит из компонентов FeO и Fe_3O_4 , смешанных в определенных количествах, хотя FeO в чистом виде в твердой фазе не существует.

Понимая условность понятия «компонентов», мы тем не менее для удобства будем далее им широко пользоваться. Обычно компонент, содержащийся в растворе в большем количестве, называют растворителем, а содержащийся в малом количестве, — растворенным веществом. В жидких растворах компоненты, которые в данных условиях в чистом виде являются твердыми или газообразными, называются растворенными веществами, а жидкий компонент — растворителем.

Все чистые вещества и растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

1-2. Термодинамическое состояние и свойства системы

Под понятием состояние следует подразумевать такую совокупность свойств системы, которой вполне определяются все возможные различия данной системы по сравнению с любой другой. Термодинамические свойства, определяющие состояние системы, могут быть интенсивными и экстенсивными. Интенсивными называются такие свойства, которые не зависят от количества вещества в системе, например давление и температура.

Свойства, зависящие от количества вещества в системе, называются экстенсивными. Примерами экстенсивных свойств могут служить объем, энтропия, энタルпия, энергия Гиббса. Как известно, значения этих величин изменяются при прочих равных условиях пропорционально количеству вещества. Так, например, при данных условиях указанные выше величины, а также любые другие экстенсивные свойства для 10 кг вещества будут в 10 раз больше, чем для 1 кг.

Удельные, т. е. отнесенные к единице количества вещества, экстенсивные свойства приобретают смысл интенсивных свойств. Так, например, удельный объем, удельная энтропия и т. п. могут рассматриваться как интенсивные свойства, подобные температуре или давлению. Для описания состояния системы обычно используют интенсивные величины и в необходимых случаях указывают массы.

В данном состоянии системы все интенсивные свойства, называемые иногда термодинамическими параметрами, имеют вполне опреде-

ленные значения. Однако все эти параметры не являются независимыми друг от друга. Нельзя произвольно и независимо задать значения всех термодинамических параметров. Число независимых параметров, определяющих состояние системы, равно числу независимых взаимодействий системы с окружающей средой. Например, для простейших закрытых термодинамических систем, обменивающихся с окружающей средой только теплотой и работой изменения объема, число независимых параметров равно двум. Если закрытая система обменивается другими видами работы, например магнитной, электрической, число независимых параметров соответственно увеличивается. Для открытых систем, к которым относятся на основании приведенного выше определения растворы, к числу независимых параметров, определяющих состояние системы, добавляются величины, характеризующие состав раствора.

Если заданы термодинамические параметры в количестве, равном числу независимых переменных для данного типа системы, то состояние системы полностью определено и все остальные интенсивные величины также оказываются однозначно определенными. В силу сказанного в качестве независимых может быть выбран любой набор интенсивных параметров, важно лишь их количество.

При изменении хотя бы одного из термодинамических параметров состояния (впредь мы их будем называть просто параметрами состояния) следует говорить об изменении состояния системы и тем самым о термодинамическом процессе. Значение параметров состояния в двух каких-либо состояниях определяется только выбранными состояниями и не зависит от пути или вида перехода из одного состояния в другое. Таким образом, все параметры состояния являются функциями состояния.

В термодинамике особое значение имеет изучение равновесных состояний. Равновесным называется такое состояние системы, которое может быть сохранено неизменным сколь угодно длительное время при постоянстве во времени или отсутствии внешних воздействий. При таком определении равновесного состояния следует иметь в виду, что имеются такие неравновесные состояния, которые также остаются неизменными весьма длительное время при неизменных внешних условиях. Это бывает в случаях, когда скорости процессов, ведущих к равновесию, чрезвычайно малы. Необходимо различать равновесные и стационарные состояния. Например, если на границах системы поддерживаются различные, но постоянные во времени температуры или концентрации, то в системе будет существовать постоянный во времени (стационарный) поток теплоты или массы, и все свойства системы в каждой точке пространства будут неизменными во времени. При отсутствии гравитационных, магнитных, электрических и других полей в равновесном состоянии каждая гомогенная система или фаза гетерогенной системы во всех своих частях имеет одинаковые параметры состояния.

1-3. Определение состава раствора

Как уже указывалось выше, для определения состояния раствора необходимо знать его состав.

Состав можно было бы задать, указав массы всех n компонентов раствора m_1, m_2, \dots, m_n или числа их молей n_1, n_2, \dots, n_n . Но эти величины должны рассматриваться как экстенсивные, тогда, как выше уже отмечалось, состояние системы определяется интенсивными величинами. Действительно, если взять равновесный раствор, содержащий n компонентов в количествах m_1, m_2, \dots, m_n килограммов, находящийся в некотором состоянии с заданными интенсивными параметрами, то любая часть этого раствора будет иметь те же интенсивные параметры, а значит, будет находиться в том же состоянии. Но массы компонентов в этих частях, разумеется, будут составлять уже только доли первоначальных. Отсюда следует, что не сами массы компонентов, а их относительные количества определяют состояние раствора, и они должны рассматриваться как независимые переменные. В термодинамике растворов в качестве таких переменных чаще всего используют массовые или мольные концентрации (доли) компонентов, определяемые следующими соотношениями.

Массовой концентрацией i -го компонента называется отношение массы этого компонента к массе всего раствора:

$$c_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}. \quad (1-1)$$

Аналогично мольной концентрацией i -го компонента называется отношение числа молей этого компонента к суммарному числу молей раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}. \quad (1-2)$$

Из уравнений (1-1) и (1-2) следует:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1; \quad \sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (1-3)$$

Отсюда ясно, что в растворе, состоящем из n компонентов, только $n-1$ концентраций следует рассматривать независимыми. В частности, в двухкомпонентном (бинарном) растворе независимой является только одна концентрация. Чаще всего концентрацию растворенного вещества обозначают через c или соответственно x , и тогда концентрация растворителя будет равна $1-c$ или $1-x$.

Между массовыми и мольными концентрациями существует простая связь, позволяющая при необходимости выразить одни через другие. Эта связь основывается на очевидном соотношении

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad (1-4)$$

где M_i — относительная молекулярная масса компонента.

Подставив (1-4) в (1-3), получим:

$$x_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}}.$$

После деления числителя и знаменателя этого выражения почлен-

но на $\sum_{i=1}^n m_i$ с учетом (1-1) получим:

$$x_i = \frac{\frac{c_i/M_i}{\sum_{i=1}^n c_i/M_i}}{\sum_{i=1}^n c_i/M_i}. \quad (1-5)$$

Подстановка (1-4) в (1-1) после деления числителя и знаменателя на $\sum_{i=1}^n n_i$ аналогично дает:

$$c_i = \frac{\frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^n x_i M_i}}{\sum_{i=1}^n x_i M_i}. \quad (1-6)$$

Следует заметить, что состав раствора иногда определяют другими способами. В химии состав раствора задают, указывая массу одного компонента, выраженную в граммах, килограммах или молях и отнесенную:

1) к данной массе другого компонента, например к 100 г, 1 кг или к 1 молю;

2) к данному объему другого компонента, например к 100 см³, 1 л, 1 м³;

3) к данному объему всего раствора, например к 100 см³, 1 л, 1 м³.

В теории разбавленных растворов (см. § 2-3) для задания состава раствора часто используют понятие моляльной концентрации m , представляющей собой число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя.

При определении состава раствора всеми указанными способами легко перейти от одного выражения состава к другому. Однако следует иметь в виду, что переход от чисто массовых выражений состава к объемно-массовым требует знания плотностей растворов.

1-4. Парциальные величины

В связи с определением экстенсивных величин в § 1-2 мы отмечали, что при прочих равных условиях они изменяются пропорционально количеству вещества в системе. Из дальнейшего было ясно, что «при прочих равных условиях» означает: при неизменном состоянии или, что же самое, при неизменных интенсивных величинах. Для чистого вещества эту зависимость можно выразить, например, для случая внутренней энергии U :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{p, T} = K. \quad (1-7)$$

Неизменность состояния в случае чистого вещества задается постоянством двух интенсивных величин — давления и температуры. При постоянных p и T коэффициент пропорциональности K также постоянен и представляет собой по смыслу удельную внутреннюю энергию вещества u . С учетом этого (1-7) можно записать как

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{p, T} = u. \quad (1-8)$$

Если в качестве меры количества вещества принято число молей, то вместо (1-8) получим:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{p, T} = \tilde{u}. \quad (1-9)$$

Интегрирование уравнений (1-8) и (1-9) при постоянных p и T приводит к хорошо известным для чистых веществ формулам:

$$U(p, T) = mu(p, T) = n\tilde{u}(p, T). \quad (1-10)$$

Как уже отмечалось в § 1-3, состояние раствора помимо обычных интенсивных параметров определяется еще и его составом, и, говоря о пропорциональности экстенсивных свойств количеству вещества в системе, следует предусматривать одинаковость состава во всех ее частях, т. е., рассматривая опять в качестве примера внутреннюю энергию, следует записать:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{p, T, c_1, c_2 \dots c_{n-1}} = u, \quad (1-11)$$

или

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{p, T, x_1, x_2 \dots x_{n-1}} = \tilde{u}, \quad (1-12)$$

где u и \tilde{u} — внутренние энергии соответственно 1 кг или 1 моля раствора, являющиеся постоянными при постоянных p , T и составе раствора.

Интегральная форма этих уравнений соответственно имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} U(p, T, m_1, m_2 \dots m_n) &= mu(p, T, c_1, c_2 \dots c_{n-1}); \\ U(p, T, n_1, n_2 \dots n_n) &= \tilde{n}u(p, T, x_1, x_2 \dots x_{n-1}), \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

где m и n — соответственно полная масса или общее число молей в системе.

Уравнения (1-10) и (1-13) по смыслу тождественны и выражают лишь то обстоятельство, что U является экстенсивной величиной.

Для растворов большое значение имеет изменение какой-либо экстенсивной величины при изменении количества лишь одного какого-либо компонента при условии, что количества всех других компонентов, давление и температура остаются неизменными. Например, если в качестве экстенсивной величины рассмотреть объем, то речь будет идти о выражении вида

$$\left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j (j \neq i)} \text{ или } \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)}.$$

Эти производные называют соответственно парциальным удельным или парциальным мольным объемом i -го компонента в растворе и обозначают тем же символом, что и обычный мольный или удельный объем, но снабжают сверху чертой. Таким образом, тождества

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_j (j \neq i)} &\equiv \bar{v}_i \\ \text{и} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} &\equiv \tilde{\bar{v}}_i \end{aligned} \right\} \quad (1-14)$$

являются по существу математическим определением понятия парциальных величин.

Парциальная величина может быть образована с помощью уравнений типа (1-14) от любой экстенсивной величины с использованием той же системы обозначений. Ниже в основном будут использоваться парциальные мольные величины, и для простоты знак тильда в их обозначении будет опускаться. Например, парциальная мольная внутренняя энергия i -го компонента будет обозначаться \bar{u}_i .

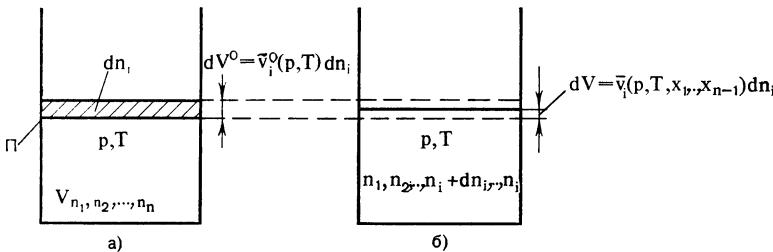


Рис. 1-1. Объяснение смысла парциального мольного объема компонента.

Парциальные величины по смыслу определения являются интенсивными величинами и, следовательно, являются функциями интенсивных параметров, выбранных для характеристики состояния раствора. Например,

$$\bar{v}_i(p, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}).$$

Выясним теперь физический смысл парциальных величин, формально введенных тождествами (1-14). На рис. 1-1 изображена схема, иллюстрирующая смысл парциального мольного объема. На схеме рис. 1-1, а изображен сосуд с раствором, состоящим из n_1, n_2, \dots, n_n молей соответствующих компонентов и при параметрах p и T занимающим объем V_{n_1, n_2, \dots, n_n} . От раствора перегородкой Π отделена дифференциально

малая порция (dn_i молей) чистого i -го компонента, находящаяся при тех же p и T . Если мольный объем чистого i -го компонента составляет $\bar{v}^0_i(p, T)$, то очевидно, что объем этой порции $dV = \bar{v}^0_i dn_i$. На схеме рис. 1-1, б та же система показана после того, как перегородка удалена, и при поддержании тех же p и T образовался новый гомогенный раствор с объемом $V + dV$. Очевидно, что величину dV можно определить следующим образом:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} dn_i = \bar{v}_i dn_i. \quad (1-15)$$

Рисунок иллюстрирует то обстоятельство, что в общем случае $dV \neq dV^0$ или, что то же самое,

$$\bar{v}_i(p, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \neq \bar{v}^0_i(p, T). \quad (1-16)$$

Таким образом, можно считать, что парциальный объем i -го компонента есть кажущийся объем, который данный компонент занимает

в растворе при p и T системы, и что этот объем в общем случае отличается от истинного объема этого компонента в чистом виде при тех же условиях. Различие между \bar{v}_i и \tilde{v}_i^0 может практически отсутствовать, как, например, в газовых смесях при невысоких давлениях, но может быть и очень большим, например для растворов газов в жидкостях. Парциальный объем компонента в некоторых случаях может оказаться отрицательной величиной, что для объема чистого компонента не имело бы физического смысла. Сказанное выше об объеме применимо к любой другой парциальной величине.

Вернемся теперь к уравнению (1-15), которое дает изменение объема раствора при постоянных p и T при условии, что добавляется dn_i молей только i -го компонента. Очевидно, что в общем случае, когда могут изменяться количества молей всех компонентов, изменение объема составит:

$$dV = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i dn_i. \quad (1-17)$$

Если это уравнение проинтегрировать при постоянных p , T и постоянном составе, т. е. добавляя dn_i в таких пропорциях, чтобы состав оставался неизменным, то получится:

$$V = \sum_{i=1}^n n_i \bar{v}_i, \quad (1-18)$$

поскольку при таком интегрировании все \bar{v}_i в соответствии со сказанным выше будут оставаться постоянными.

Уравнение (1-18), которое в равной мере относится к любой экстенсивной величине, показывает, что всякая экстенсивная величина для раствора аддитивно слагается из соответствующих парциальных величин компонентов, умноженных на числа молей этих компонентов в растворе.

Рассмотрим теперь изменение экстенсивной величины, например объема, при произвольном дифференциально малом изменении чисел молей всех компонентов и при условии, что p и T остаются неизменными. Очевидно, что при таком произвольном изменении количеств компонентов состав в общем случае не будет оставаться постоянным и, следовательно, не будут оставаться постоянными и парциальные величины, являющиеся, как уже отмечалось, функциями состава. Продифференцируем с учетом этих замечаний уравнение (1-18):

$$dV_{p,T} = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i dn_i + \sum_{i=1}^n n_i d\bar{v}_i. \quad (1-19)$$

Сопоставление уравнений (1-17) и (1-19) позволяет получить одно из важнейших уравнений термодинамики растворов, называемое уравнением Гиббса-Дюгема:

$$\sum_{i=1}^n n_i d\bar{v}_i = 0. \quad (1-20)$$

Еще раз подчеркнем, что по смыслу вывода уравнение (1-20) относится к любым парциальным величинам. Оно показывает, что при постоянных p и T и произвольном изменении состава раствора парциальные величины не являются полностью независимыми. Это уравнение, как будет показано ниже, оказывается особенно полезным при применении к двухкомпонентным (бинарным) растворам.

Результаты, полученные выше, можно получить и более формальным математическим путем, используя представление об однородных функциях и теорему Эйлера, относящуюся к ним. Как известно, однородной функцией U степени m от любого числа переменных $x, y, z \dots$ называется функция, которая при умножении всех переменных на произвольную величину K умножается на K^m :

$$U(Kx, Ky, Kz \dots) = K^m U(x, y, z \dots). \quad (1-21)$$

Для такой однородной функции в соответствии с математической теоремой Эйлера следует:

$$mU = x \frac{\partial U}{\partial x} + y \frac{\partial U}{\partial y} + z \frac{\partial U}{\partial z} + \dots; \quad (1-22)$$

в частности, для однородной функции первой степени:

$$U = x \frac{\partial U}{\partial x} + y \frac{\partial U}{\partial y} + z \frac{\partial U}{\partial z} + \dots \quad (1-23)$$

Из предыдущего ясно, что любая экстенсивная величина для раствора является однородной функцией первой степени от числа молей компонентов. Так, например, если рассмотреть раствор амиака в воде, состоящий из 4 кг амиака и 6 кг воды, то указанный раствор при данных p и T будет занимать вполне определенный объем V , иметь определенные значения энталпии H , энтропии S и ряда других экстенсивных свойств. Если теперь при тех же p и T увеличить количества первого и второго компонентов, например, в 10 раз, то получим раствор, состоящий из 40 кг амиака и 60 кг воды. Поскольку при этом состав раствора остался неизменным, а изменилось лишь его количество (в 10 раз), то объем, энталпия, энтропия и другие экстенсивные свойства изменятся соответственно изменению количества раствора, т. е. в 10 раз.

Если в качестве экстенсивного свойства рассмотреть объем V , то в соответствии с уравнением (1-23) можно получить:

$$V = \sum n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} . \quad (1-24)$$

Частные производные в уравнении (1-24) представляют собой не что иное, как парциальные мольные объемы компонентов, и таким образом уравнение (1-24) оказывается тождественным (1-18). Дифференциал объема по уравнению (1-24) совпадает с (1-19).

С другой стороны, поскольку рассматриваемый объем является при постоянных p и T функцией только количеств молей компонентов смеси, то при этих условиях полный дифференциал объема будет определен как

$$dV = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) dn_i,$$

или

$$dV = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i dn_i. \quad (1-25)$$

Сопоставив уравнения (1-19) и (1-25), вновь получим уравнение Гиббса-Дюгема.

Если поделить все члены уравнения (1-20) на $\sum_{i=1}^n n_i$, получится следующий вид уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\sum_{i=1}^n x_i d\bar{v}_i = 0, \quad (1-26)$$

весьма полезный в общей теории растворов.

Для бинарного раствора уравнение (1-26) в соответствии с обозначениями, приведенными выше, примет следующий вид:

$$(1-x) d\bar{v}_1 + x d\bar{v}_2 = 0. \quad (1-27)$$

При постоянных p и T для бинарного раствора единственной независимой переменной является мольная концентрация второго компонента x , поэтому

$$d\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x} \right) dx \text{ и } d\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x} \right) dx.$$

Подставив эти значения дифференциалов парциальных мольных объемов в уравнение (1-27), получим после несложных преобразований:

$$\frac{\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x} \right)} = - \frac{x}{1-x}. \quad (1-28)$$

Уравнение (1-28) весьма удобно для исследования взаимосвязи между изменениями парциальных величин бинарных растворов.

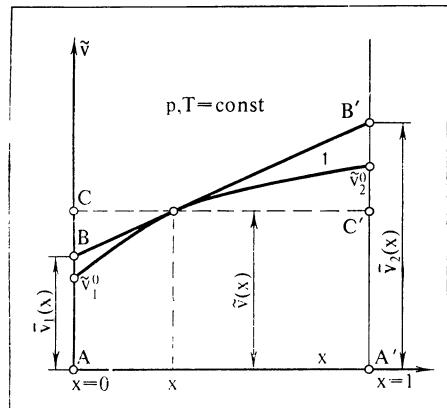


Рис. 1-2. Определение парциальных величин бинарного раствора методом отрезков.

Рассмотрим теперь методы определения парциальных величин. Если известна зависимость экстенсивной величины от количества молей компонентов, входящих в смесь при постоянных p и T , соответствующая парциальная величина может быть определена непосредственно по уравнению типа (1-14), т. е. вычислением частной производной от данной экстенсивной величины по числу молей соответствующего компонента при постоянных числах молей других компонентов и постоянных p и T . Однако в подавляющем большинстве случаев такая точная аналитически выражаемая зависимость отсутствует. Чаще имеются обработанные в виде графиков результаты экспериментальных исследований зависимости экстенсивной величины от состава раствора при постоянных количествах других компонентов и постоянных p и T . В связи с этим большое распространение имеет граffоаналитический метод определения парциальных величин, который рассмотрен ниже на примере объема бинарного раствора.

На основе уравнения (1-18) объем бинарного раствора может быть выражен через парциальные объемы компонентов следующим образом:

$$V(p, T, n_1, n_2) = \bar{v}_1(p, T, x)n_1 + \bar{v}_2(p, T, x)n_2. \quad (1-29)$$

Разделив обе части этого уравнения на n_1+n_2 , с учетом сказанного ранее о концентрациях бинарных растворов получим:

$$\tilde{v}(p, T, x) = \bar{v}_1(p, T, x)(1-x) + \bar{v}_2(p, T, x)x. \quad (1-30)$$

Величина \tilde{v} в уравнении (1-30) имеет смысл объема раствора, отнесенного к 1 молью; этот объем мы далее для простоты будем называть мольным объемом раствора. Эта величина при постоянных p и T для бинарного раствора — функция только концентрации x . Предположим, что на основании экспериментальных данных для этой функции получен график, изображенный кривой 1 на рис. 1-2. Очевидно, что при

$x=0$ и $x=1$ мольный объем раствора должен соответственно принимать значения \tilde{v}_1^0 и \tilde{v}_2^0 — мольных объемов чистых первого и второго компонентов. Вид функции $\tilde{v}(x)$ может быть различным в зависимости от характера раствора. Конкретные примеры таких функций будут рассмотрены в гл. 2.

Вернемся теперь к уравнению (1-30). Продифференцировав его по x при постоянных p и T , получим выражение

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial x}\right)_{p,T} = -\bar{v}_1 + \bar{v}_2 + (1-x)\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x}\right)_{p,T} + x\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x}\right)_{p,T},$$

которое с учетом (1-28) дает:

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial x}\right)_{p,T} = \bar{v}_2 - \bar{v}_1. \quad (1-31)$$

При совместном решении уравнений (1-30) и (1-31) получаются следующие выражения для парциальных объемов компонентов:

$$\bar{v}_1 = \tilde{v} - \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial x}\right)_{p,T} x; \quad (1-32)$$

$$\bar{v}_2 = \tilde{v} + \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial x}\right)_{p,T} (1-x). \quad (1-33)$$

Уравнения (1-32) и (1-33) могут быть применены как для непосредственного расчета \bar{v}_1 и \bar{v}_2 , так и для обоснования графического метода расчета парциальных величин бинарных растворов, иногда называемого методом отрезков. Этот метод проиллюстрирован на рис. 1-2.

Как следует из уравнения (1-32), парциальный мольный объем первого компонента \bar{v}_1 при некоторой концентрации x может быть найден как отрезок AB , отсекаемый касательной к кривой $\tilde{v}(x)$ при данном составе x на левой оси ординат, т. е. при $x=0$. Действительно,

$$\bar{v}_1 = \tilde{v} - \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial x}\right)_{p,T} x = \overline{AC} - \overline{BC} = \overline{AB}.$$

Аналогично согласно уравнению (1-33) парциальный мольный объем второго компонента \bar{v}_2 можно найти как отрезок $A'B'$, отсекаемый этой же касательной на правой оси ординат, т. е. при $x=1$, поскольку

$$\bar{v}_2 = \tilde{v} + \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial x}\right)_{p,T} (1-x) = \overline{A'C'} + \overline{B'C'} = \overline{A'B'}.$$

Разумеется, что рассмотренный метод отрезков применим к любому другому экстенсивному свойству бинарного раствора.

Замечательным свойством парциальных мольных величин, обусловившим их исключительно большое значение для теории растворов, является то, что они играют в термодинамике растворов роль, аналогичную роли мольных величин в случае чистого вещества. При этом парциальные величины, естественно, являются интенсивными свойствами раствора. Существенно, что все уравнения термодинамики, выведенные для чистых веществ, справедливы и для компонентов растворов, если заменить в них мольные величины парциальными мольными величинами. Покажем это на нескольких примерах.

Как известно, энталпия любой системы определяется тождеством $H=U+pV$, (1-34)

где U — внутренняя энергия.

Рассмотрим теперь произвольный раствор, содержащий n_1 молей первого компонента, n_2 молей второго компонента и т. д. Энталпия такого раствора может быть определена согласно уравнению (1-34), в котором U , p и V представляют собой соответственно внутреннюю энергию, давление и объем раствора. Поскольку соотношение (1-34) является тождеством, мы вправе продифференцировать обе его части, например, при постоянных p и T по количеству молей какого-либо компонента и при неизменном количестве других компонентов раствора. В результате получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j (j \neq i)} + p \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j (j \neq i)}. \quad (1-35)$$

Частные производные, стоящие в выражении (1-35), представляют собой по определению парциальные мольные энталпии, внутреннюю энергию и объем i -го компонента, и поэтому уравнение (1-35) можно переписать следующим образом:

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + p\bar{v}_i. \quad (1-36)$$

Используем в качестве другого примера известное дифференциальное уравнение термодинамики

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad (1-37)$$

Продифференцируем это уравнение подобно тому, как это делалось выше, по числу молей i -го компонента:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \right]_{p, T, n_j (j \neq i)} = -T \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \right]_{p, T, n_j (j \neq i)}.$$

В соответствии с правилами дифференцирования сложных функций в этом уравнении можно изменить порядок дифференцирования и записать:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j (j \neq i)} \right]_T = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j (j \neq i)} \right]_p.$$

Но теперь выражения, стоящие в круглых скобках, представляют собой не что иное, как соответствующие парциальные величины, что позволяет окончательно записать:

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_{pi}}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial^2 \bar{v}_i}{\partial T^2} \right)_p. \quad (1-38)$$

Подобным путем можно и в других случаях показать, что все уравнения, выведенные для системы в целом, справедливы и для компонентов растворов, если заменить в них мольные величины соответствующими этим компонентам парциальными мольными величинами.

1-5. Химический потенциал

Как уже отмечалось, отличительной особенностью раствора является то, что его состав в принципе является переменной величиной. Иными словами, раствор по определению является открытой системой. До тех пор, пока состав какой-либо фазы системы неизменен, распознавание в ней отдельных компонентов есть вопрос просто удобства описания. В известном смысле такую систему можно всегда назвать чистым веществом.

Для нас представляет интерес выяснить, какую специфику вносит принципиальная переменность состава, т. е. количества каждого из компонентов, в термодинамическое описание системы.

В курсах термодинамики приводится обобщенное уравнение первого и второго законов термодинамики для произвольной открытой термодинамической системы в следующей форме:

$$dU = T dS - p dV - Y dy - Z dz - \dots \quad (1-39)$$

Это уравнение утверждает, что изменение внутренней энергии любой открытой системы вызывается некоторыми внешними энергетическими воздействиями, представленными соответствующими членами в правой части уравнения. При этом первый член правой части характеризует передачу энергии в форме теплоты, второй — в форме работы изменения объема, третий и последующие — в формах других видов работы (например, магнитной, электрической и т. п.). Далее, структура членов правой части уравнения показывает, что каждое внешнее воздействие может быть представлено в виде произведения некоторой величины, имеющей смысл обобщенной силы, на дифференциал другой величины, имеющей смысл обобщенной координаты. Если какая-либо обобщенная сила внутри и вне системы одинакова, то связанное с этой силой энергетическое воздействие на систему отсутствует. Например, если на границе системы температура внутри и вне ее одинакова, то такая система заведомо адиабатна — перенос теплоты через границу такой системы отсутствует.

Для открытых систем уравнение (1-39) оказывается недостаточным. Внутренняя энергия и все другие характеристические функции откры-

той системы могут изменяться еще и из-за изменения количества вещества в системе, и уравнение (1-39) следует дополнить соответствующими членами:

$$dU = T dS - p dV - Y dy - Z dz + \dots + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (1-40)$$

В этих дополнительных членах $\mu_1, \mu_2 \dots$ представляют собой так называемые химические потенциалы компонентов в системе. Эти величины были введены в термодинамику известным физиком Д. Гиббсом¹. По смыслу записи химические потенциалы являются обобщенными силами. Следовательно, равенство химического потенциала некоторого компонента внутри и вне системы исключает возможность соответствующего воздействия, т. е. макроскопического перехода этого компонента через границу системы.

Поскольку внутренняя энергия системы является функцией состояния и dU есть полный дифференциал, обобщенные силы в уравнении (1-40) могут быть выражены через соответствующие частные производные (для простоты записи сохраним только один вид работы — работу, связанную с изменением объема):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2 \dots} dS - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2 \dots} dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j (j \neq i)} dn_i. \quad (1-41)$$

Отсюда следует аналитическая формула для химических потенциалов:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j (j \neq i)}. \quad (1-42)$$

С помощью известных преобразований Лежандра вместо уравнения (1-40) можно получить аналогичные уравнения, использующие три другие характеристические функции (сохранен только член, связанный с работой изменения объема)

$$dH = T dS + V dp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i; \quad (1-43)$$

$$dA = -S dT - p dV + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i; \quad (1-44)$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i. \quad (1-45)$$

¹ Собственно, Гиббс использовал потенциалы, отнесенные к единице массы компонента, что было строже, ибо один и тот же компонент внутри и вне системы может иметь разную мольную массу. Но впоследствии в термодинамике химический потенциал стали относить к 1 молю вещества. В тех случаях, когда это не может привести к недоразумениям, мы далее также будем относить химический потенциал к 1 молю.

Из этих уравнений, учитывая, что дифференциалы характеристических функций являются полными дифференциалами, следует:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j (j \neq i)} ; \quad (1-46)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} ; \quad (1-47)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} . \quad (1-48)$$

Таким образом, из уравнений (1-42), (1-46)–(1-48) можно заключить, что химический потенциал какого-то вещества равняется частной производной от любой характеристической функции (U, H, A, G) по числу молей данного вещества при условии, что характеристические переменные и числа молей других веществ при этом дифференцировании сохраняются постоянными.

Уравнение (1-48) тождественно уравнению (1-14), определяющему парциальную мольную величину. Это позволяет утверждать, что химический потенциал тождественно равен парциальной мольной энергии Гиббса:

$$\mu_i \equiv \bar{g}_i . \quad (1-49)$$

Однако, следуя установившейся системе, мы будем далее пользоваться понятием химического потенциала компонента.

Следует особо подчеркнуть разницу между частными производными от характеристической функции по количеству молей компонента при неизменных характеристических переменных и при неизменных интенсивных параметрах. Например, в случае внутренней энергии необходимо различать производные

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j (j \neq i)} \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} .$$

Первая из этих производных в соответствии с уравнением (1-42) – это химический потенциал i -го компонента μ_i ; вторая в соответствии с уравнением (1-14) – парциальная мольная внутренняя энергия компонента \bar{u}_i . То же относится к производным от H и A . Только в случае G обе производные тождественны.

Физический смысл этого различия удобно рассмотреть на примере однокомпонентного чистого вещества. В этом случае по сказанному выше:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V, S} = \mu \equiv \tilde{g} , \quad (1-50)$$

а

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{p, T} = \tilde{u} . \quad (1-51)$$

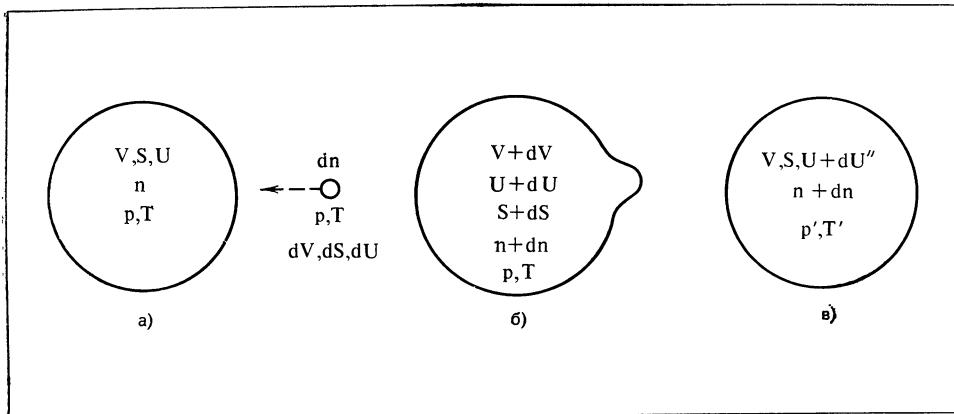


Рис. 1-3. К различию частных производных по формулам (1-50) и (1-51).

Уравнение (1-51) очевидно, поскольку U есть экстенсивная величина, изменяющаяся с изменением количества вещества при постоянных интенсивных параметрах пропорционально мольной внутренней энергии \tilde{U} . Уравнение (1-50) требует специальных разъяснений.

Пусть есть термодинамическая система, находящаяся при параметрах p и T , имеющая количество молей n , объем, энтропию и внутреннюю энергию соответственно V, S и U . Добавим к этой системе dn молей этого же вещества, находящихся при тех же p и T и имеющих объем $dV=\tilde{v}dn$, внутреннюю энергию $dU=\tilde{U}dn$ и энтропию $dS=\tilde{s}dn$. Состояния системы перед и после этого добавления изображены на рис. 1-3, а и б соответственно. Разумеется, что в результате такого добавления внутренняя энергия просто увеличится на величину $dU=\tilde{U}dn$. Но одновременно изменятся и объем и энтропия системы, которые приобретут значения $V+dV$ и $S+dS$, что противоречит условиям дифференцирования в (1-50). Для того чтобы выполнить условия (1-50), необходимо после добавления dn молей вещества вернуть объем и энтропию к прежним значениям. Изменение объема и энтропии системы при неизменном количестве вещества требует затраты работы и теплоты, что в свою очередь вызовет дополнительное изменение внутренней энергии системы

$$dU'=TdS-pdV.$$

Подставив сюда приведенные ранее значения dS и dV с обратными знаками, получим:

$$dU'=-T\tilde{s} dn+p\tilde{v} dn.$$

Для того чтобы получить суммарное изменение внутренней энергии системы dU'' , удовлетворяющее условиям (1-50), сложим dU и dU' : $dU''=dU+dU'=\tilde{U}dn-T\tilde{s} dn+p\tilde{v} dn$,

что после преобразования дает:

$$dU'' = \tilde{g}dn, \quad (1-52)$$

где

$$\tilde{g} = \tilde{u} - T\tilde{s} + p\tilde{v}. \quad (1-53)$$

Из (1-53), кстати, следует, что для чистого вещества $\mu \equiv \tilde{g}$, что и отмечено в уравнении (1-50).

Уравнение (1-52) тождественно уравнению (1-50) и раскрывает его физический смысл. Он состоит в том, что при добавлении к системе некоторого количества вещества с сохранением неизменными характеристических переменных все характеристические функции (за исключением энергии Гиббса G) изменяются не только за счет собственно этого изменения количества вещества, но и за счет того, что поддержание характеристических параметров неизменными требует дополнительных энергетических воздействий на систему. Естественно, что интенсивные параметры, например p и T , при этих дополнительных воздействиях не остаются постоянными, так что система в конце процесса приобретает параметры p' и T' (рис. 1-3,в).

Рассмотрим теперь характерные зависимости, относящиеся к химическому потенциалу. Из предыдущего ясно, что химический потенциал — интенсивная величина, являющаяся, следовательно, функцией состояния и тождественно равная парциальной мольной энергии Гиббса. В § 1-4 было показано, что для парциальных величин могут быть применены все термодинамические уравнения, в том числе и дифференциальные уравнения термодинамики, применимые к чистым веществам.

Прежде всего уравнения (1-41), (1-43) — (1-45) позволяют получить для открытых систем ряд дополнительных дифференциальных соотношений, являющихся аналогами уравнений Максвелла. Поскольку все множители при дифференциалах в правых частях этих уравнений представляют собой соответствующие частные производные от характеристических функций, то по правилу равенства смешанных частных производных можно, например, на основании уравнения (1-44) записать:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{V, n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \ (j \neq i)} \quad (1-54)$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T, n_j} = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \ (j \neq i)}. \quad (1-55)$$

Наиболее интересны соотношения, которые могут быть получены из уравнения (1-45):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \ (j \neq i)}; \quad (1-56)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \ (j \neq i)}. \quad (1-57)$$

Выражения, стоящие в правой части уравнений (1-56) и (1-57), представляют собой соответствующие парциальные величины, что позволяет записать:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_j} = -\bar{s}_i; \quad (1-58)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \bar{v}_i. \quad (1-59)$$

Большое значение имеют дифференциальные уравнения, которые можно получить из уравнений (1-41), (1-43)–(1-45) при постоянных характеристических параметрах. Например, из (1-44)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T, V, n_i (i \neq j)} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j (j \neq i)}; \quad (1-60)$$

из (1-45):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{p, T, n_i (i \neq j)} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j (j \neq i)}. \quad (1-61)$$

Химический потенциал так же, как и энергия Гиббса, определен в термодинамике с точностью до функции вида $a + bT$, где a имеет смысл произвольной постоянной в выражении для внутренней энергии, а b — постоянной в выражении для энтропии. Поэтому наиболее эффективно применение химического потенциала к изотермическим процессам, когда разность потенциалов приобретает однозначный смысл независимо от произвольных постоянных a и b .

Легко показать, что если какой-либо компонент в двух различных системах, находящихся при одинаковых p и T , имеет различные значения химических потенциалов μ'_i и μ''_i , то разность потенциалов $\mu'_i - \mu''_i$ равна работе (не связанной с изменением объема), которая может быть получена при обратном переходе 1 моля этого компонента из первой системы во вторую.

Действительно, представим себе такие большие системы, что переход 1 моля i -го компонента из одной системы в другую практически не изменит концентрации в этих системах. Пусть при постоянных p и T из первой системы мы удаляем 1 моль i -го компонента. Тогда очевидно, что изменение энергии Гиббса этой системы будет равно:

$$\Delta G' = -\mu'_i.$$

Далее этот моль при постоянных p и T введем во вторую систему, в результате чего ее энергия Гиббса изменится на

$$\Delta G'' = \mu''_i.$$

Суммарное изменение энергии Гиббса в обеих системах окажется при этом равным

$$\Delta G = \Delta G' + \Delta G''.$$

Но совокупность рассмотренных систем представляет собой закрытую систему, для которой, как известно из общего курса термодинамики, при постоянных p и T приращение энергии Гиббса равно взятой с обратным знаком максимальной немеханической (не связанной с изменением объема) работе, получаемой при условии, что соответствующий процесс полностью обратим. Таким образом,

$$L_{\max} = -\Delta G = \mu'_i - \mu''_i. \quad (1-62)$$

Это уравнение имеет важнейшее значение в теории систем преобразования химической энергии в электрическую.

1-6. Летучесть

Как уже отмечалось в § 1-5, химический потенциал компонента имеет смысл обобщенной силы, т. е. величины, определяющей возможность или невозможность макроскопического перехода соответствующего компонента через границу системы. Еще раз повторим, что при равенстве химических потенциалов данный компонент не может переходить через границу системы. Если потенциалы по обе стороны различны, то возникает поток компонента из системы с большим химическим потенциалом в систему с меньшим подобно тому, как возникает поток теплоты при наличии разности температур. Таким образом, химический потенциал, а точнее, его разность в двух системах представляет собой меру способности компонента переходить из одной системы в другую.

В то же время известно, что в случае чистого вещества в качестве такой меры можно использовать давление пара. Рассмотрим, например, систему, изображенную на рис. 1-4. Здесь в левую часть сосуда налита жидкость, имеющая при температуре T давление насыщенного пара $p_s(T)$. В правой части находится та же жидкость при той же температуре T в виде капли малого диаметра. Состояние этой системы можно анализировать с двух точек зрения. Если подсчитать химический потенциал (напомним, что в случае чистого вещества он тождественно равен мольной энергии Гиббса) вещества в обеих частях сосуда, то выяснится, что справа он больше, чем слева, поскольку вещество внутри капли сжато силами поверхностного натяжения:

$$\tilde{g}'' = \tilde{g}' + \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial p} \right)_T \Delta p,$$

где Δp — дополнительное давление внутри капли. Но ранее мы отмечали, что если химические потенциалы вещества в разных частях системы различны, вещество должно переходить из области большего потенциала к меньшему. В данном случае прямого контакта между частями системы нет и непосредственный переход вещества через границу системы невозможен, однако части системы соединены через общую паровую fazу. Отсюда следует, что переход вещества справа налево должен осуществляться через паровую fazу. Но для этого необхо-

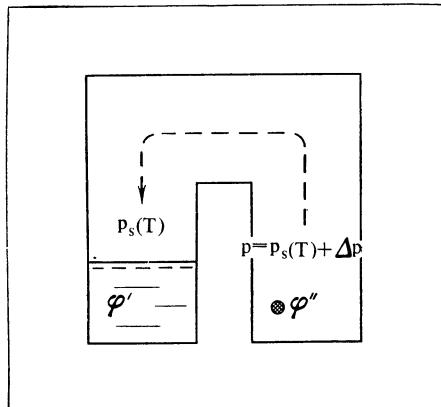


Рис. 1-4. Давление пара как мера способности вещества переходить из одной системы в другую.

димо, чтобы давление пара над каплей было выше, чем давление пара над плоской поверхностью при той же температуре. Из общей термодинамики известно, что это действительно так: если на жидкость оказывается дополнительное давление, то давление пара, равновесного с этой жидкостью, возрастает. Таким образом, действительно, давление пара оказывается мерой способности вещества переходить из одной системы в другую. Если пар рассматривать как идеальный газ, то связь между энергией Гиббса и давлением устанавливается особенно просто. Исходя из того, что

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = \tilde{v}, \quad (1-63)$$

получаем:

$$\Delta \tilde{g}_T = \tilde{g}_2(p_2, T) - \tilde{g}_1(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \tilde{v} dp. \quad (1-64)$$

Для идеального газа, заменяя

$$\tilde{v} = \frac{\tilde{R}T}{p} \quad (1-65)$$

и интегрируя при $T = \text{const}$, получаем:

$$\Delta g_T = \tilde{R}T \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (1-66)$$

Разумеется, что в том случае, когда пар является неидеальным газом, уравнение (1-66) будет несправедливым. Оно будет тем более несправедливым, если рассматриваемые системы будут не чистыми веществами, а растворами.

Чтобы сохранить простую связь между изотермическим изменением химического потенциала и мерой способности вещества переходить из одной системы в другую, Г. Льюис ввел в термодинамику новую величину [1]: летучесть f , называемую иногда фугитивностью, определив ее для чистого вещества уравнением типа (1-66):

$$\Delta \tilde{g}_T = \tilde{g}_2(p_2, T) - \tilde{g}_1(p_1, T) = \tilde{R}T \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (1-67)$$

где f_1 и f_2 — летучести в состояниях 1 и 2.

Отсюда другими уравнениями, определяющими летучесть, могут являться:

$$\left. \begin{aligned} d\tilde{g}_T &= \tilde{R}Td(\ln f); \\ \tilde{g} &= \tilde{R}T \ln f + \psi(T); \\ f &= \xi(T) e^{\frac{\tilde{g}}{\tilde{R}T}}. \end{aligned} \right\} \quad (1-68)$$

Из этих формул становится ясно, что в общем случае реального вещества летучесть является сложной функцией состояния, например давления и температуры. Понятно, что значение летучести приближается к значению давления при приближении реального вещества к идеальному газу. Таким образом, должно выполняться

$$\lim_{p \rightarrow 0} f(p, T) = p. \quad (1-69)$$

Из (1-69) следует, что летучесть и давление имеют одинаковые единицы измерения.

Отношение летучести к давлению часто называют коэффициентом летучести:

$$\gamma = \frac{f}{p}. \quad (1-70)$$

Коэффициенты летучести в функции давления и температуры для многих веществ приводятся в физико-химических справочниках.

Очевидно, что понятие летучести не вносит в термодинамику ничего нового по сравнению с химическим потенциалом. Второе из уравнений (1-68) показывает, что с точностью до неизвестной температурной функции логарифм летучести тождествен химическому потенциалу. Но именно это обстоятельство, связанное с определением самого потенциала с точностью до неизвестной температурной функции $a+bT$, приводит к тому, что в ряде случаев конкретные задачи проще решать, используя летучесть, а не химический потенциал.

Уравнения (1-64) и (1-67) позволяют получить простую дифференциальную зависимость летучести от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = -\frac{\tilde{v}}{\tilde{R}T}. \quad (1-71)$$

Определим теперь зависимость летучести от температуры. Перешишем уравнение (1-67) в таком виде:

$$\ln \frac{f^*}{f} = \frac{\tilde{g}^*(p^*, T) - \tilde{g}(p, T)}{\tilde{R}T}. \quad (1-72)$$

Здесь величины g^* и f^* соответствуют бесконечно малому давлению. После дифференцирования этого уравнения при $p=\text{const}$, получим¹:

$$-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\tilde{R}} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\tilde{g}^* - \tilde{g}}{T} \right]_p.$$

Легко показать, что

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\tilde{g}}{T} \right)_p = -\frac{\tilde{h}}{T^2}.$$

Поэтому окончательно получим следующее уравнение, выражающее зависимость летучести от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{\tilde{h}^*(p^*, T) - \tilde{h}(p, T)}{\tilde{R}T^2}. \quad (1-73)$$

Поскольку энтальпия \tilde{h} в отличие от химического потенциала при $p \rightarrow 0$ сохраняет конечное значение, уравнение (1-73) можно записать в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{\tilde{h}_0(T) - \tilde{h}(p, T)}{\tilde{R}T^2}, \quad (1-73a)$$

где $\tilde{h}_0(T)$ — энтальпия вещества при данной температуре в идеально-газовом состоянии.

Летучесть газа. Для расчета летучести газа используют уравнение (1-71), при наличии уравнения состояния для вычисления

$$\int v dp.$$

При вычислении этого интеграла применяется следующий прием. Вначале интегрирование ведется от p^* до p , где $p^* \neq 0$, но достаточно мало, чтобы избежать логарифмической расходности интеграла:

$$\ln f(p, T) = \ln f^*(p^*, T) + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_{p^*}^p \tilde{v} dp.$$

Если p^* выбрано достаточно малым, то можно воспользоваться соотношением (1-69) и принять:
 $f^* = p^*$.

¹ При дифференцировании следует учитывать, что f^* согласно равенству (1-69) равно p^* и тем самым не зависит от T .

Далее в подынтегральное выражение вводится дополнительный член $\pm \tilde{v}_{\text{ид}}$, после чего получается

$$\ln f(p, T) = \ln p^* + \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p (\tilde{v} - \tilde{v}_{\text{ид}}) dp + \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p \tilde{v}_{\text{ид}} dp.$$

С учетом подстановки $\tilde{v}_{\text{ид}} \approx RT/p$ последний член в правой части дает $\ln \frac{p}{p^*}$. Окончательно получается:

$$\ln f(p, T) = \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p (\tilde{v} - \tilde{v}_{\text{ид}}) dp. \quad (1-74)$$

Здесь нижний предел интегрирования уже заменен на 0, поскольку величина $(\tilde{v} - \tilde{v}_{\text{ид}})$ остается при $p \rightarrow 0$ конечной.

Из уравнения (1-74), в частности, следует, что для идеального газа $(\tilde{v} = \tilde{v}_{\text{ид}}) f \equiv p$.

В общем случае интеграл в (1-74) должен быть вычислен либо аналитически, либо численно, например, с помощью ЭВМ, либо графоаналитически.

Для слабо неидеального газа может быть использовано уравнение состояния

$$\tilde{v} = \tilde{v}_{\text{ид}} + B, \quad (1-75)$$

где B — второй вириальный коэффициент, являющийся функцией только температуры.

В этом случае выражение для летучести будет иметь вид:

$$\ln f = \ln p + \frac{p}{RT} B. \quad (1-76)$$

При помощи уравнения (1-76) можно найти коэффициент летучести:

$$\gamma = \frac{f}{p} = e^{\frac{Bp}{RT}}. \quad (1-77)$$

При малых давлениях, т. е. при малых Bp/RT , когда при разложении $\exp\left(\frac{Bp}{RT}\right)$ в ряд можно ограничиться лишь двумя членами

$$\gamma = \frac{f}{p} = 1 + \frac{Bp}{RT}. \quad (1-78)$$

Можно показать, что выражение в правой части уравнения (1-78) равно коэффициенту сжимаемости газа z . Это легко полу-

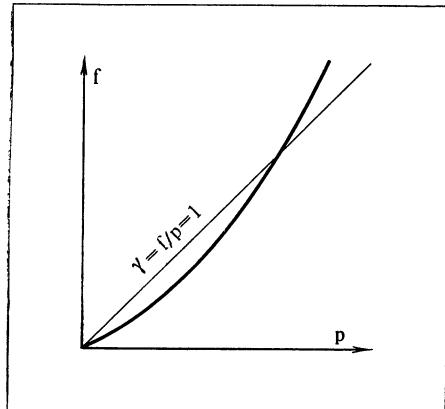


Рис. 1-5. Зависимость летучести от давления для $T < T_B$.

чить, используя уравнение (1-75) и умножая все его члены на $p/\tilde{R}T$:

$$\frac{pv}{RT} \equiv z = \frac{p\tilde{v}_{\text{ид}}}{RT} + \frac{pB}{RT} = 1 + \frac{pB}{RT}.$$

Таким образом, для слабо неидеального, разреженного газа справедливо

$$\gamma = z. \quad (1-79)$$

Но и для более высоких давлений между γ и z сохраняется во всяком случае качественное соответствие. В зависимости от температуры, т. е. от знака B , при низких давлениях коэффициент летучести может быть так же, как и z , больше или меньше единицы. В частности, для $T < T_B$ (T_B — температура Бойля) при низких давлениях $f < p$. С ростом давления γ приближается к 1. Дальнейшее увеличение давления приводит ко все возрастающему превышению летучести над давлением ($\gamma > 1$). На рис. 1-5 показан характер зависимости летучести от давления при некоторой постоянной температуре $T < T_B$. При $T > T_B$ $\gamma > 1$ при всех давлениях.

Таблица 1-1

Летучести углекислого газа, кислорода и водорода $f \cdot 10^{-5}$ Па

$p \cdot 10^{-5}$ Па	$\text{CO}_2(t = 60^\circ\text{C})$		$\text{O}_2(t = 0^\circ\text{C})$		$\text{H}_2(t = -75^\circ\text{C})$	
	f	τ	f	τ	f	τ
25	23,2	0,928	—	—	25,4	1,055
50	42,8	0,856	48,0	0,960	—	—
100	70,4	0,704	92,5	0,925	107,3	1,073
200	91,0	0,455	174,0	0,870	232,5	1,162
300	112,0	0,373	—	—	380,0	1,266

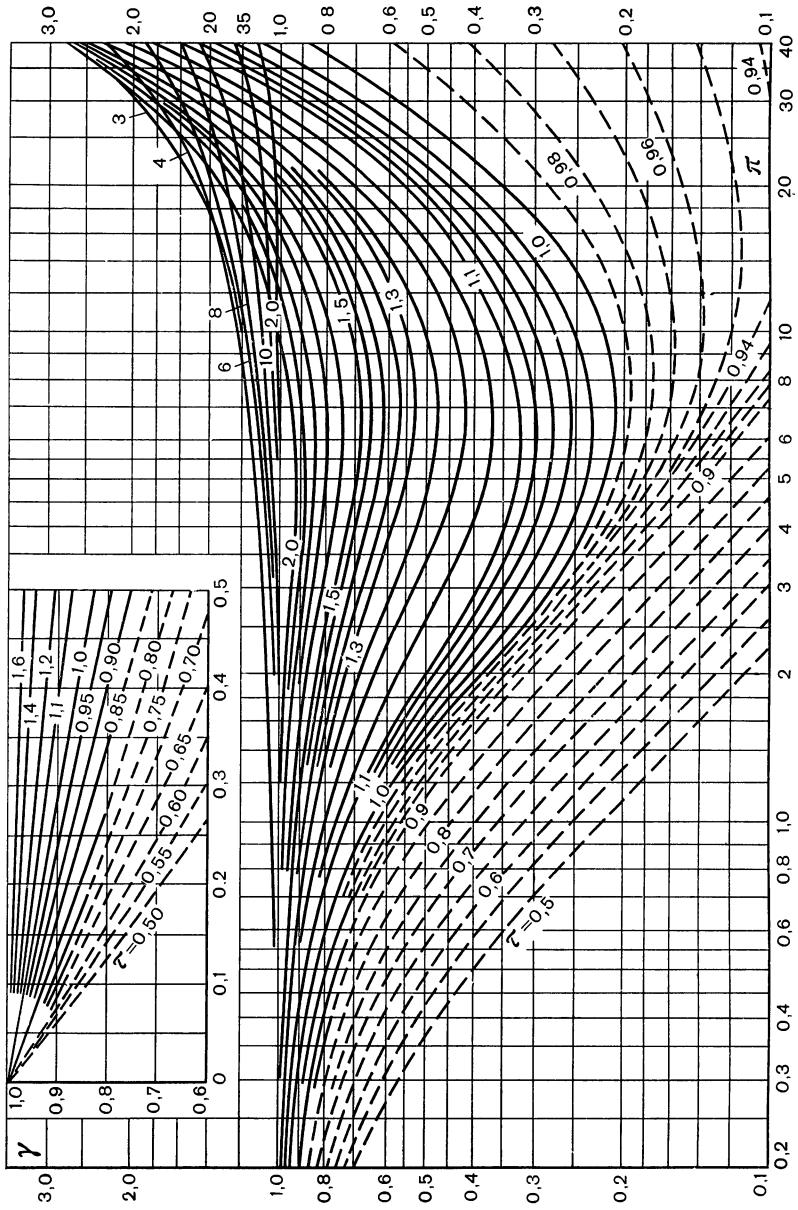


Рис. 1-6. Зависимость коэффициента летучести от приведенных давлений и температуры.

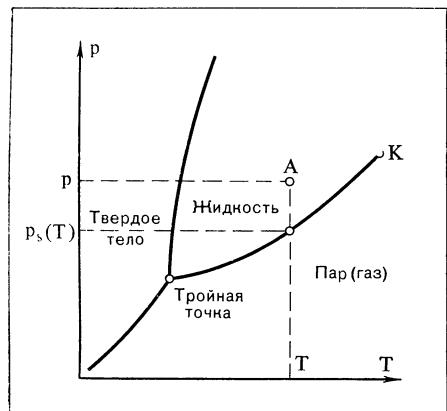


Рис. 1-7. К вычислению летучести жидкости.

В табл. 1-1 приведены летучести углекислого газа, кислорода и водорода при различных давлениях и температурах.

Для приближенных расчетов летучести можно воспользоваться методом термодинамического подобия. Поскольку летучесть является термодинамической величиной, легко показать, что в соответствии с законом соответственных состояний коэффициент летучести γ должен быть для всех термодинамически подобных веществ одинаковой функцией приведенных параметров (например, $\pi = p/p_{\text{кр}}$ и $\tau = T/T_{\text{кр}}$). На рис. 1-6 приведен такой график для γ , построенный на основании обобщения данных по большому числу веществ, в основном органических. Для водорода, гелия и неона при определении летучестей по этому графику необходимо вместо $p_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}$ пользоваться $p_{\text{кр}}+8$ и $T_{\text{кр}}+8$.

Летучесть жидкостей и твердых тел. Когда две фазы чистого вещества находятся в равновесии при данных p и T , мольные энергии Гиббса, а значит, и летучести обеих фаз одинаковы¹. Таким образом, летучесть насыщенной жидкости равна летучести сухого насыщенного пара, находящегося с ней в равновесии. Подобно этому летучесть твердого тела на линии фазового равновесия равна летучести равновесного с ним пара этого тела. Следовательно, летучести жидкостей и твердых тел, находящихся в равновесии с их насыщенным паром, определяются значением летучести для этого сухого насыщенного пара, которую можно вычислить методами, рассмотренными выше для реальных газов.

Однако равновесные состояния жидкость — пар и твердое тело — пар являются лишь частными случаями возможных состояний вещества. Рассмотрим методику вычисления летучести жидкости в других возможных состояниях, например в точке A (рис. 1-7).

¹ Подробнее — см. гл. 5.

Таблица 1-2

Летучесть воды, МПа · 10³

p , МПа	$t = 25^{\circ}\text{C}$, $p_s = 3,166 \cdot 10^{-3}$ МПа	$t = 37,5^{\circ}\text{C}$, $p_s = 6,441 \cdot 10^{-3}$ МПа	$t = 50^{\circ}\text{C}$, $p_s = 12,331 \cdot 10^{-3}$ МПа	p , МПа	$t = 25^{\circ}\text{C}$, $p_s = 3,166 \cdot 10^{-3}$ МПа	$t = 37,5^{\circ}\text{C}$, $p_s = 6,441 \cdot 10^{-3}$ МПа	$t = 50^{\circ}\text{C}$, $p_s = 12,331 \cdot 10^{-3}$ МПа
0,1	3,063	6,747	11,951	50	4,413	8,879	16,791
10	3,296	6,702	12,791	60	4,743	9,521	17,961
20	3,618	7,193	13,697	80	5,476	10,936	20,536
30	3,547	7,719	14,664	100	6,317	12,550	23,458
40	4,103	8,279	15,695				

Согласно уравнению (1-71), выражающему зависимость летучести от давления при данной постоянной температуре, можно записать:

$$\tilde{R}T \ln \frac{f(p, T)}{f_s(p_s, T)} = \int_{p_s}^p \tilde{v}_x dp, \quad (1-80)$$

где $p_s(T)$ — давление насыщенных паров жидкости при данной температуре T ; $f_s(p_s, T)$ — летучесть жидкости и ее насыщенного пара при давлении p_s и температуре T ; p — давление, под которым находится жидкость ($p > p_s$); $f(p, T)$ — летучесть жидкости при давлении p и температуре T .

Так как объем жидкости v_x при постоянной температуре мало зависит от давления (за исключением состояний, близких к критическому), то, полагая его в данном интервале давлений постоянным: $v_x = \text{const}$, получаем после интегрирования уравнения (1-80):

$$\ln f(p, T) = \ln f_s(p_s, T) + \frac{\tilde{v}_x(p - p_s)}{\tilde{R}T}. \quad (1-81)$$

Поскольку удельный (или мольный) объем жидкости мал, то второй член правой части уравнения (1-81) даже при весьма больших давлениях оказывается значительно меньше единицы, а следовательно f/f_s — близко к единице.

Таким образом, в основном летучесть жидкости определяется значением летучести сухого насыщенного пара этой жидкости при данной температуре. Поэтому в отличие от летучестей реальных газов летучести жидкостей могут быть много меньшими соответствующих давлений. Эта особенность летучести жидкости иллюстрируется данными табл. 1-2, где приведена летучесть воды в зависимости от давления.

Как видно из табл. 1-2, при достаточно низком давлении летучесть жидкости практически равна летучести сухого насыщенного пара, которая в этих условиях в свою очередь практически равна давлению, т. е. давлению насыщенного пара жидкости. Только при высоких давлениях летучесть воды несколько возрастает. Следует, однако, помнить, что по мере приближения к критической области летучести жидкости будут все более приближаться к порядку значений летучестей газов при соответствующих давлениях.

Как указывалось, летучесть сублимирующего твердого тела определяется летучестью сухого насыщенного пара этого тела. При других возможных состояниях твердого тела и температурах ниже температуры тройной точки летучесть твердого тела может быть определена по уравнению, аналогичному уравнению (1-81):

$$\ln f(p, T) = \ln f_s(p_s, T) + \frac{\tilde{v}_{\text{тв}}(p - p_s)}{\tilde{R}T}, \quad (1-82)$$

где $\tilde{v}_{\text{тв}}$ — объем твердого тела, полагаемый постоянным в интервале от p_s до p . Порядок значений летучестей твердых тел соответствует порядку значений давлений сухого насыщенного пара сублимирующего твердого тела при данной температуре.

Летучесть твердого тела в состоянии его плавления может быть определена по значению летучести жидкости, образуемой при плавлении в соответствии с равенством химических потенциалов этих фаз. Летучесть твердого тела при температурах выше температуры тройной точки может быть найдена по уравнению (1-82), в котором в этом случае f_s и p_s соответственно означают летучесть твердого тела при его плавлении и давлении плавления при данной температуре T .

Летучесть компонента раствора. Так же, как и в случае химического потенциала, наибольшее значение понятие летучести имеет не для чистых веществ, а для растворов. Летучесть компонента раствора связывается с химическим потенциалом компонента таким же уравнением, как и (1-67):

$$\Delta\mu_{iT} = \mu_{i2}(T, p_2, x_{12}, x_{22} \dots) - \mu_{i1}(T, p_1, x_{11}, x_{21} \dots) = \tilde{R}T \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}}, \quad (1-83)$$

где μ_{i2} и μ_{i1} — химические потенциалы i -го компонента в двух состояниях с равными температурами, отличающихся в общем случае давлениями и концентрациями; f_{i2} и f_{i1} — летучести i -го компонента в этих состояниях.

Если данный компонент при заданной температуре T привести к состоянию идеального газа при стандартном давлении, равном единице, то летучесть в этом состоянии также будет равна единице, а химический потенциал окажется тождественным стандартной мольной энергии Гиббса этого компонента. Тогда из уравнения (1-83) получим:

$$\mu_i(T, p, x_1, x_2 \dots) - \tilde{g}_i^0(T) = \tilde{R}T \ln f_i, \quad (1-84)$$

где $\tilde{g}^0_i(T)$ — мольный потенциал чистого i -го компонента в стандартном состоянии при температуре T .

Подобно дифференциальному уравнению (1-71), выражающему зависимость летучести от давления для чистого вещества, для i -го компонента можно получить, дифференцируя уравнение (1-84) и используя уравнение (1-59):

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \frac{\bar{v}_i}{\tilde{R}T}. \quad (1-85)$$

Температурную зависимость летучести i -го компонента можно получить, дифференцируя уравнение (1-84) по температуре. При этом дифференцировании следует учесть, что

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_{p, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}, \quad (1-86)$$

а

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\tilde{g}^0_i}{T} \right) = -\frac{\tilde{h}_{i0}}{T^2}, \quad (1-87)$$

где \tilde{h}_{i0} — идеально-газовая энталпия i -го компонента при температуре T .

В результате получим:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} = \frac{\tilde{h}_{i0}(T) - \bar{h}_i(p, T, x_1, x_2 \dots)}{\tilde{R}T^2}. \quad (1-88)$$

Уравнение (1-84), которое определяет летучесть i -го компонента, вряд ли может быть использовано собственно для ее расчета. Однако это уравнение показывает, что летучесть, а точнее, ее логарифм является такой же парциальной величиной, как и химический потенциал, и, следовательно, к ней применимо уравнение Гиббса-Дюгема в следующей форме:

$$\sum_{i=1}^n n_i d \ln f_i = 0. \quad (1-89)$$

Значение этого уравнения особенно хорошо иллюстрируется в случае бинарного раствора, для которого оно принимает вид, эквивалентный уравнению (1-28):

$$\frac{\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x} \right)_{p, T}}{\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x} \right)_{p, T}} = -\frac{x}{1-x}. \quad (1-90)$$

Таким образом, если экспериментально определена зависимость летучести одного компонента от концентрации, то эта зависимость для другого компонента может быть вычислена по уравнению (1-90).

Приложения летучести к анализу конкретных систем будут рассмотрены в последующих главах.

1-7. Активность

Наряду с летучестью для анализа поведения растворов и особенно для анализа фазовых равновесий в растворах используется еще одна величина, называемая относительной активностью или просто активностью компонента раствора. Ее определение близко к определению летучести и аналитически формулируется так:

$$\tilde{R}T \ln a_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \mu_i(p, T, x_1, x_2 \dots) - \mu_i^{\text{ст}}, \quad (1-91)$$

где a_i — активность i -го компонента раствора; $\mu_i^{\text{ст}}$ — химический потенциал i -го компонента в состоянии, принимаемом за стандартное.

Выбор стандартного состояния диктуется соображениями удобства и обсуждается ниже.

Если воспользоваться уравнением для летучести i -го компонента раствора (1-84), легко получить выражение активности через летучесть:

$$a_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \frac{f_i(p, T, x_1, x_2 \dots)}{f_i^{\text{ст}}}, \quad (1-92)$$

где $f_i^{\text{ст}}$ — летучесть i -го компонента в состоянии, принимаемом за стандартное.

Из сказанного ясно, что в стандартном состоянии активность тождественно равна единице:

$$a_i^{\text{ст}} \equiv 1. \quad (1-93)$$

В термодинамике растворов за стандартное состояние i -го компонента раствора чаще всего принимают его состояние в виде чистого вещества, находящегося при тех же давлении и температуре и в том же агрегатном состоянии, что и раствор, т. е.

$$f_i^{\text{ст}} = f_i^{\circ}(p, T) \quad (1-94)$$

и

$$a_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \frac{f_i(p, T, x_1, x_2 \dots)}{f_i^{\circ}(p, T)}, \quad (1-95)$$

где $f_i^{\circ}(p, T)$ — летучесть чистого i -го компонента при тех же p и T и в том же агрегатном состоянии, что и раствор.

Из формулы (1-95) ясно, что на активности распространяется уравнение Гиббса-Дюгема, которое для бинарного раствора будет иметь вид:

$$\frac{\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x}\right)_{p, T}}{\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x}\right)_{p, T}} = -\frac{x}{1-x}. \quad (1-96)$$

Зависимость активности от параметров состояния может быть получена из уравнения (1-95) и соответствующих уравнений для летучестей (1-85) и (1-88). Из этих уравнений следует:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p}\right)_{T, x_j} = \frac{\bar{v}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) - \tilde{v}_i^0(p, T)}{\tilde{R}T} \quad (1-97)$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p, x_j} = \frac{\tilde{h}_i^0(p, T) - \bar{h}_i(p, T, x_1, x_2 \dots)}{\tilde{R}T^2}. \quad (1-98)$$

В тех случаях, когда в качестве стандартного состояния для компонента раствора принято состояние этого компонента в чистом виде при тех же параметрах состояния, из уравнения (1-95) следует:

$$f_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = f_i^0(p, T) a_i(p, T, x_1, x_2 \dots). \quad (1-99)$$

Это уравнение, как будет показано в гл. 2, имеет важнейшее значение в термодинамике растворов.

В § 2-3 будет рассмотрено другое определение стандартного состояния, приводящее к иным соотношениям.

Всякая новая величина, формально введенная в рассмотрение, имеет смысл лишь тогда, когда могут быть указаны способы ее определения или вычисления.

При рассмотрении конкретных систем в последующих главах будут указываться способы определения активности.

Понятие активности оказывается особенно рациональным в применении к растворам электролитов (см. § 2-4).

Глава вторая

ГОМОГЕННЫЕ РАСТВОРЫ

2-1. Газовые растворы (смеси)

Газовые растворы представляют собой пример растворов, подчиняющихся наиболее простым закономерностям. Достаточно распространено представление, что любые газы, смешиваясь друг с другом в произвольных соотношениях, образуют всегда гомогенные растворы. Однако в действительности это не так — при высоких давлениях газовые растворы оказываются гомогенными не во всех случаях. Расслоение газовых растворов на отдельные фазы будет рассмотрено в гл. 4.

Смесь идеальных газов. Поведение смесей идеальных газов определяется аддитивностью парциальных давлений и приведенных объемов компонентов смеси. Как известно, парциальным давлением данного компонента называется давление, которое производил бы этот компонент, если бы он один занимал объем, предоставленный газовой смеси. Приведенным объемом называется объем данного компонента газовой смеси, который он имел бы, если бы находился при полном давлении смеси и температуре смеси.

Согласно закону Дальтона для смеси идеальных газов

$$p = \sum_{i=1}^n p_i, \quad (2-1)$$

где p — общее давление газовой смеси; p_i — парциальное давление i -го компонента.

Аддитивность приведенных объемов смеси идеальных газов определяется законом Амага:

$$V(p, T, n_1, n_2 \dots) = \sum_{i=1}^n V_i(p, T), \quad (2-2)$$

где $V(p, T, n_1, n_2 \dots)$ — полный объем газовой смеси; $V_i(p, T)$ — приведенный объем i -го компонента.

Каждый компонент рассматриваемой смеси подчиняется уравнению состояния идеальных газов. Выражая его для количества вещества, определяемого в килограммах, будем иметь:

$$p_i V = m_i R_i T, \quad (2-3)$$

где R_i — газовая постоянная, отнесенная к 1 кг данного компонента.

Суммируя уравнения (2-3) по всем компонентам и учитывая (2-1), получаем:

$$pV = T \sum_{i=1}^n m_i R_i. \quad (2-4)$$

С другой стороны, считая, что вся смесь также удовлетворяет уравнению состояния идеальных газов, можно записать:

$$pV = mRT, \quad (2-5)$$

где m — общая масса смеси, кг; R — газовая постоянная смеси, отнесенная к 1 кг смеси.

Сопоставив уравнения (2-5) и (2-4), можно получить выражение для газовой постоянной смеси

$$R = \sum_{i=1}^n R_i \frac{m_i}{m} = \sum_{i=1}^n R_i c_i. \quad (2-6)$$

Таким образом, уравнение состояния смеси идеальных газов, записанное для массы смеси m , имеет вид:

$$pV = mT \sum_{i=1}^n R_i c_i. \quad (2-7)$$

Если ввести суммарное число молей газов в смеси, то уравнение состояния смеси идеальных газов примет вид:

$$pV = n\tilde{R}T, \quad (2-8)$$

где $n = \sum_{i=1}^n n_i$; \tilde{R} — универсальная газовая постоянная.

Если уравнение состояния для i -го компонента записать в виде

$$p_i V = n_i \tilde{R}T \quad (2-9)$$

и поделить его почленно на (2-8), то получим:

$$p_i = p x_i. \quad (2-10)$$

Это уравнение является одной из формулировок закона Дальтона.

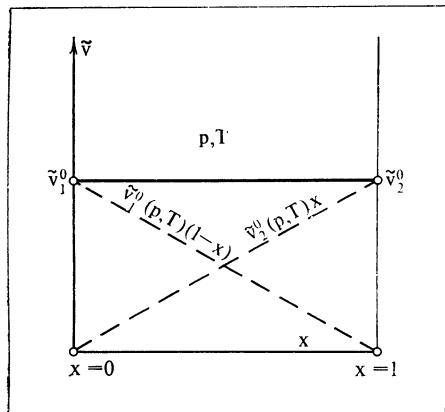


Рис. 2-1. Зависимость мольного объема смеси идеальных газов от концентрации.

Аналогично, записывая уравнение состояния для компонента, находящегося в приведенном объеме

$$pV_i = n_i \bar{R}T \quad (2-11)$$

и деля его почленно на (2-8), получаем:

$$V_i = V x_i. \quad (2-12)$$

Приведенный объем в уравнении закона Амага (2-2) можно выразить через мольный объем и число молей соответствующего компонента:

$$V_i(p, T) = \tilde{v}_i^0(p, T) n_i. \quad (2-13)$$

С учетом этого уравнение (2-2) можно записать в следующем виде

$$V(p, T, n_1, n_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{v}_i^0(p, T) n_i.$$

Разделив обе части этого уравнения на Σn_i , с учетом того, что

$$\frac{V(p, T, n_1, n_2 \dots)}{\sum_{i=1}^n n_i} = \tilde{v}(p, T, x_1, x_2 \dots), \quad (2-14)$$

где \tilde{v} — мольный объем смеси, уравнение (2-2) можно записать в другой форме:

$$\tilde{v}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{v}_i^0(p, T) x_i. \quad (2-15)$$

Разумеется, в случае смеси идеальных газов все $\tilde{v}_i^0(p, T)$ одинаковы и равны $\tilde{v}(p, T, x_1, x_2 \dots)$, в связи с чем уравнение (2-15) пред-

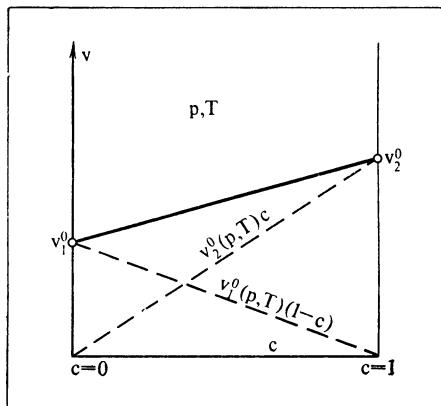


Рис. 2-2. Зависимость удельного объема смеси идеальных газов от концентрации.

ставляет собой тождество. Однако представление закона Амага в форме (2-15) окажется полезным для более сложных типов растворов.

Если сопоставить уравнение (2-15) с уравнением (1-18), выражающим объем любого раствора через парциальные объемы, то окажется, что для смеси идеальных газов

$$\tilde{v}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{v}^0_i(p, T), \quad (2-16)$$

т. е. парциальный мольный объем компонента равен мольному объему соответствующего чистого вещества.

В случае бинарных растворов уравнения (2-15) и (2-16) допускают простую графическую интерпретацию, которой мы далее будем широко пользоваться и в более сложных случаях. Для бинарного раствора уравнение (2-15) имеет вид:

$$\tilde{v}(p, T, x) = \tilde{v}^0_1(p, T)(1-x) + \tilde{v}^0_2(p, T)x. \quad (2-17)$$

На рис. 2-1 эта зависимость изображена графически. При этом учтено, что, как уже отмечалось, мольные объемы любых идеальных газов при одинаковых p и T одинаковы.

Закон Амага может быть записан с помощью аналогичных преобразований и для удельных объемов:

$$v(p, T, c) = v^0_1(p, T)(1-c) + v^0_2(p, T)c. \quad (2-18)$$

Графическая интерпретация этого уравнения дана на рис. 2-2. Следует обратить внимание, что удельные объемы различных идеальных газов при одинаковых p и T в общем случае различны.

Летучесть компонента газовой смеси можно определить, пользуясь дифференциальным уравнением (1-85):

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \frac{\bar{v}_i}{RT}.$$

Перепишем это уравнение в несколько иной форме:

$$d \ln f_i = \frac{\bar{v}_i}{RT} dp + \frac{\tilde{v}_{\text{ид}}}{RT} dp - \frac{\tilde{v}_{\text{ид}}}{RT} dp,$$

где $\tilde{v}_{\text{ид}}$ — мольный объем идеального газа, взятый при тех же давлении и температуре, что и парциальный мольный объем данного компонента. Проинтегрируем теперь это уравнение в пределах от бесконечно малого давления p^* до конечного давления p . После интегрирования и несложных преобразований уравнение примет следующий вид:

$$\tilde{R}T \ln \frac{f_i}{f_i^*} = RT \ln \frac{p}{p^*} + \int_{p^*}^p (\bar{v}_i - \tilde{v}_{\text{ид}}) dp. \quad (2-19)$$

При общем бесконечно малом давлении p^* раствор будет представлять собой газовую смесь, подчиняющуюся закону Дальтона. На основании этого закона можно записать:

$$p^* = p^* i / x_i.$$

С другой стороны, при весьма малом давлении $f^* i = p^* i$. После подстановки этих значений p^* и f^* в уравнение (2-19), соответствующих преобразований и замены нижнего предела интегрирования на нуль получим:

$$\ln f_i = \ln(p x_i) + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_0^p (\bar{v}_i - \tilde{v}_{\text{ид}}) dp. \quad (2-20)$$

Для смеси идеальных газов, как уже отмечалось, парциальные мольные объемы компонентов тождественно равны мольному объему идеального газа при тех же p и T . Поэтому для смеси идеальных газов, как и можно было предположить, имеем:

$$f_i = p x_i = p_i. \quad (2-21)$$

Поскольку идеальный газ подчиняется закону Джоуля (независимость внутренней энергии от объема или давления), легко получить выражения для внутренней энергии и энталпии смеси идеальных газов:

$$\tilde{u}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{u}_0(T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{u}_{i0}(T) x_i; \quad (2-22)$$

$$\tilde{h}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{h}_0(T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{h}_{i0}(T) x_i. \quad (2-23)$$

Уравнения (2-22) и (2-23) отражают тот факт, что, поскольку внутренняя энергия и энталпия каждого компонента не зависят от дав-

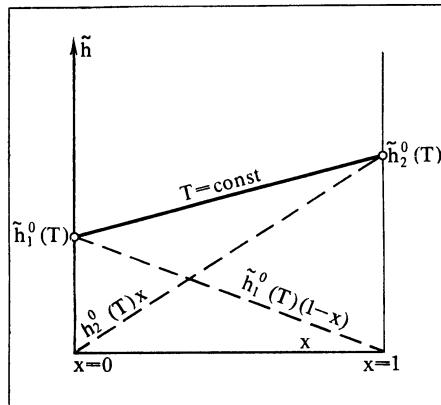


Рис. 2-3. Зависимость энталпии смеси идеальных газов от концентрации.

ления и равны соответствующим идеально-газовым величинам, то же функции для смеси идеальных газов зависят лишь от температуры. Эти уравнения позволяют также заключить, что парциальные мольные внутренние энергии и энталпии компонентов смеси идеальных газов равны мольным внутренним энергиям и энталпиям соответствующих чистых компонентов:

$$\left. \begin{aligned} \bar{u}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) &= \tilde{u}_{i0}(T); \\ \bar{h}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) &= \tilde{h}_{i0}(T). \end{aligned} \right\} \quad (2-24)$$

Для бинарной смеси идеальных газов в соответствии с уравнениями (2-22) и (2-23) внутренняя энергия и энталпия являются линейными функциями концентрации (рис. 2-3). Внутренняя энергия и энталпия известны в термодинамике с точностью до произвольной постоянной. Поэтому начала отсчета этих функций для компонентов смеси могут быть выбраны произвольно. Важно лишь, чтобы выбранные начала отсчета компонентов в дальнейшем не изменялись.

Энтропия идеального газа в отличие от функций, рассмотренных выше, зависит не только от температуры, но и от давления. В смеси идеальных газов компонент находится при своем парциальном давлении, поэтому его энтропия отличается от таковой при полном давлении смеси. Связь между этими двумя величинами устанавливается известной формулой:

$$\tilde{s}_i(p_i, T) = \tilde{s}_i^0(p, T) - \tilde{R} \ln \frac{p_i}{p}, \quad (2-25)$$

или, с учетом закона Дальтона,

$$\tilde{s}_i(p_i, T) = \tilde{s}_i^0(p, T) - \tilde{R} \ln x_i. \quad (2-26)$$

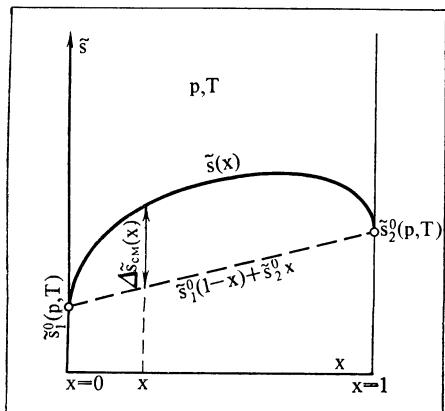


Рис. 2-4. Зависимость энтропии смеси идеальных газов от концентрации.

Энтропия всей смеси, находящейся при параметрах p и T , слагается из энтропий компонентов, находящихся при той же температуре и парциальных давлениях:

$$\tilde{s}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{s}_i(p_i, T) x_i = \sum_{i=1}^n \tilde{s}_i^0(p, T) x_i - \tilde{R} \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (2-27)$$

Второй член правой части уравнения (2-27), зависящий только от концентраций компонентов, называют энтропией смешения и обозначают:

$$\Delta\tilde{s}_{cm}(x_1, x_2 \dots) = -\tilde{R} \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (2-28)$$

Нетрудно видеть, что всегда $\Delta\tilde{s}_{cm} > 0$.

Для бинарной смеси энтропия выражается следующим образом:

$$\tilde{s}(p, T, x) = \tilde{s}_1^0(p, T)(1-x) + \tilde{s}_2^0(p, T)x - \tilde{R}[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad (2-29)$$

График этой функции в отличие от концентрационных зависимостей внутренней энергии и энтальпии не является линейным (рис. 2-4). Характерной его особенностью являются бесконечные производные $(\partial\tilde{s}/\partial x)_p, T$ при $x=0$ и $x=1$, которые получаются при дифференцировании энтропии смешения:

$$\frac{d\Delta\tilde{s}_{cm}}{dx} = -\tilde{R}[-\ln(1-x) + \ln x].$$

В отличие от внутренней энергии и энтальпии парциальные мольные энтропии компонентов смеси не равны мольным энтропиям чистых компонентов для тех же p и T .

Из сопоставления уравнения (2-27) с общим уравнением для некоторой термодинамической величины, выраженной через парциальные величины, следует:

$$\tilde{s}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{s}^0_i(p, T) - \tilde{R} \ln x_i. \quad (2-30)$$

Из этого уравнения следует, что

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \tilde{s}_i = \tilde{s}^0_i, \quad (2-31)$$

а

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \tilde{s}_i = \infty. \quad (2-32)$$

Этот же результат для бинарной смеси легко получить из графика на рис. 2-4, пользуясь методом отрезков, рассмотренным в гл. 1.

Рассмотрим теперь энергию Гиббса смеси идеальных газов. Ее можно получить, пользуясь термодинамическим тождеством

$$\tilde{g} = \tilde{h} - T\tilde{s}. \quad (2-33)$$

Используя полученные ранее выражения для \tilde{h} и \tilde{s} [уравнения (2-23) и (2-27)], получим:

$$\tilde{g}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{h}_{i0}(T) x_i - T \sum_{i=1}^n \tilde{s}^0_i(p, T) x_i + \tilde{R}T \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (2-34)$$

С другой стороны, на основании уравнения (1-49)

$$\tilde{g}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \mu_i(p, T, x_1, x_2 \dots) x_i, \quad (2-35)$$

откуда для компонента смеси идеальных газов

$$\mu_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{h}_{i0}(T) - T\tilde{s}^0_i(p, T) + \tilde{R}T \ln x_i. \quad (2-36)$$

График этой функции изображен на рис. 2-5. Характерной его особенностью является то, что при $x_i \rightarrow 0$ химический потенциал стремится к $-\infty$, что создает неудобства при использовании химических потенциалов. Когда концентрация компонента в растворе устремляется к нулю, то для характеристики его способности к выходу из системы удобнее использовать величину, которая также стремится к нулю. Это явилось одной из причин введения в термодинамику растворов понятия летучести. Из уравнения (2-36), учитывая, что

$$\tilde{s}^0_i(p, T) = \tilde{s}^0_i(T) - \tilde{R} \ln p,$$

получаем:

$$\mu_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{h}_{i0}(T) - T\tilde{s}^0_i(T) + \tilde{R}T \ln(px_i),$$

или

$$\mu_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{\mu}^0_i(T) + \tilde{R}T \ln(px_i). \quad (2-37)$$

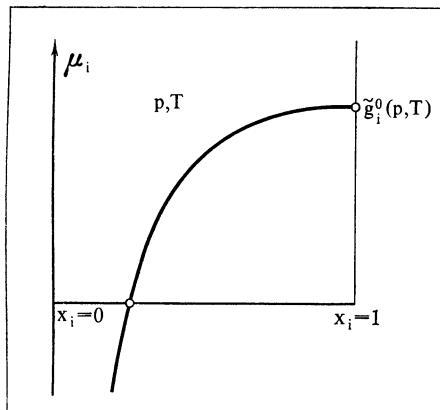


Рис. 2-5. Зависимость химического потенциала компонента смеси идеальных газов от концентрации.

Тогда из общего определения летучести компонента раствора (1-84) следует:

$$\tilde{R}T \ln(p_x) = \tilde{R}T \ln f_i,$$

что полностью соответствует уравнению (2-21).

График зависимости летучести компонента смеси идеальных газов от концентрации показан на рис. 2-6. Его преимуществом является обращение летучести в нуль при $x_i=0$. Кроме того, для данной системы летучесть есть линейная функция концентрации.

Приведенные здесь зависимости для смесей идеальных газов послужат далее эталоном сравнения при анализе более сложных растворов.

Смеси реальных газов. При анализе смесей реальных газов задачу обычно стараются свести к тому, чтобы, зная свойства чистых компонентов и состав смеси, найти свойства смеси. Общая теория уравнений состояния реальных газов и результаты опыта приводят к выводу, что уравнение состояния для газовой смеси может иметь такой же вид, как и для чистого вещества. Различие будет состоять только в численном значении соответствующих констант, входящих в уравнение состояния. Таким образом, чтобы использовать в качестве уравнения состояния смеси реальных газов уравнение для чистых веществ, следует разработать метод определения констант этого уравнения состояния для данной смеси.

При определении констант уравнения состояния смеси реальных газов удобно использовать числовые значения этих констант для чистых газов. Для бинарных смесей произвольная константа, входящая в уравнение состояния смеси реальных газов, может быть определена из следующего уравнения:

$$k = k_1(1-x)^2 + 2k_{12}(1-x)x + k_2x^2, \quad (2-38)$$

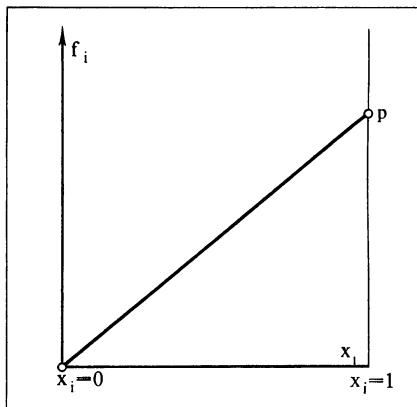


Рис. 2-6. Зависимость летучести компонента смеси идеальных газов от концентрации.

где k_1 и k_2 — аналогичные константы чистых веществ соответственно первого и второго компонентов; k_{12} — константа взаимодействия двух компонентов газовой смеси.

Точный расчет константы взаимодействия требует знания кроме свойств компонентов еще и особенностей данной конкретной смеси. Однако для инженерных расчетов достаточно точными оказываются эмпирические соотношения, использующие свойства только чистых компонентов — так называемые правила комбинирования. По этим правилам константа взаимодействия k_{12} определяется одним из трех способов: как среднее арифметическое из констант k_1 и k_2 для чистых газов:

$$k_{12} = \frac{k_1 + k_2}{2}; \quad (2-39)$$

как среднее геометрическое:

$$k_{12} = \sqrt{k_1 k_2}; \quad (2-40)$$

по способу Лоренца:

$$k_{12}^{1/3} = \frac{1}{2} (k_1^{1/3} + k_2^{1/3}). \quad (2-41)$$

Первый способ комбинирования рекомендуется применять для констант, включающих единицы удельного или мольного объема в первой степени (например, константа b в уравнении Ван-дер-Ваальса или второй вириальный коэффициент). Второй способ — для констант, включающих размерность квадрата объема (константа a в уравнении Ван-дер-Ваальса или третий вириальный коэффициент).

При использовании первого способа сочетание уравнений (2-38) и (2-39) дает для коэффициента k смеси:

$$k=k_1(1-x)+k_2x. \quad (2-42)$$

Сочетание (2-38) и (2-40) дает для второго способа:

$$k^{1/2}=k_1^{1/2}(1-x)+k_2^{1/2}x. \quad (2-43)$$

Пусть, например, рассматривается бинарная газовая смесь, каждый компонент которой подчиняется уравнению со вторым вириальным коэффициентом:

$$\tilde{v}_i^0=\tilde{v}_{\text{ид}}+B_i. \quad (2-44)$$

Тогда в соответствии со сказанным выше для всей смеси должно быть справедливо уравнение:

$$\tilde{v}=\tilde{v}_{\text{ид}}+B, \quad (2-45)$$

где B должно быть вычислено по формуле типа (2-42)

$$B=B_1(1-x)+B_2x. \quad (2-46)$$

Подставив (2-46) в (2-45) и с учетом того, что $\tilde{v}_{\text{ид}}$ можно записать следующим образом:

$$\tilde{v}_{\text{ид}}=\tilde{v}_{\text{ид}}(1-x)+\tilde{v}_{\text{ид}}x,$$

после простых преобразований получим:

$$\tilde{v}(p, T, x)=\tilde{v}_1^0(p, T)(1-x)+\tilde{v}_2^0(p, T)x. \quad (2-47)$$

Уравнение (2-47) представляет собой не что иное, как выражение закона Амага [см. уравнение (2-17)].

Таким образом, можно утверждать, что смесь, составленная из газов, подчиняющихся уравнению со вторым вириальным коэффициентом, для которой справедливо правило комбинирования (2-39), подчиняется закону Амага. В то же время легко показать, что эта смесь не подчиняется закону Дальтона. Действительно, если парциальным давлением считать, как и прежде, давление, которое имел бы данный газ, если бы при той же температуре T он заполнял весь объем, предоставленный смеси, то по уравнению (2-44) можно получить:

$$p_1=\frac{\tilde{R}T(1-x)}{\tilde{v}(p, T)-(1-x)B_1};$$

$$p_2=\frac{\tilde{R}Tx}{\tilde{v}(p, T)-xB_2}.$$

Сумма этих давлений вопреки закону Дальтона не равна полному давлению смеси, которое определяется формулой

$$p = \frac{\tilde{v}T}{\tilde{v}(p, T) - B}.$$

Вообще следует отметить, что для газовых смесей при умеренных давлениях закон Амага выполняется достаточно хорошо, в то время как закон Дальтона не выполняется.

При более высоких давлениях для описания поведения газовых смесей можно использовать ряд эмпирических уравнений состояния, приведенных ниже.

Уравнение состояния Бенедикта — Вебба — Рубина (БВР). Это уравнение, содержащее восемь эмпирических констант, считается сегодня одним из лучших уравнений состояния для газов. Оно имеет вид:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{1}{v^2} \left\{ RT \left(B_0 + \frac{b}{v} \right) - \left(A_0 + \frac{a}{v} - \frac{\alpha \alpha}{v^4} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{T^2} \left[C_0 - \frac{c}{v} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}} \right] \right\}. \quad (2-48)$$

Применительно к смесям газов авторы предложили правила комбинирования, позволяющие найти коэффициенты уравнения для смеси, если они известны для чистых газов:

$$\left. \begin{aligned} B_0 &= \frac{1}{8} \sum_{ij} x_i x_j (B_{oi}^{1/3} + B_{oj}^{1/3})^3; \quad b = \left(\sum_i x_i b_i^{1/3} \right)^3; \\ A_0 &= \left(\sum_i x_i A_{oi}^{1/2} \right)^2; \quad c = \left(\sum_i x_i c_i^{1/3} \right)^3; \\ C_0 &= \left(\sum_i x_i C_{oi}^{1/2} \right)^2; \quad \alpha = \left(\sum_i x_i \alpha_i^{1/3} \right)^3; \\ a &= \left(\sum_i x_i a_i^{1/3} \right)^3; \quad \gamma = \left(\sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (2-49)$$

В табл. 2-1 приведены коэффициенты уравнения БВР для ряда газов, по которым, пользуясь соотношениями (2-49), можно рассчитывать и коэффициенты для смесей этих газов.

Уравнение Редлиха — Квонга. Оно относится к двухпараметрическим уравнениям и представляет собой попытку уточнения уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V T v (v + b)} \right) (v - b) = RT. \quad (2-50)$$

Таблица 2-1

Константы уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина (для v , 10^{-3} м³/кг)

Газ	A_0	B_0	$C_0 \cdot 10^{-6}$	a	b	$c \cdot 10^{-6}$	$\alpha \cdot 10^3$	$\gamma \cdot 10^3$
Метан	1,85500	0,0426000	0,0225700	0,494000	0,00338004	0,00254500	0,124359	0,60000
Этилен	3,33958	0,055833	0,131140	0,259000	0,0086000	0,021120	0,178000	0,923000
Этан	4,15556	0,0627724	0,179592	0,345160	0,0111220	0,0327670	0,243389	1,18000
Пропилен	6,11220	0,0850647	0,439182	0,774056	0,0187059	0,102611	0,455696	1,82900
Пропан	6,87225	0,0973130	0,508256	0,947700	0,0225000	0,129000	0,607175	2,20000
изо-Бутан	10,23264	0,137544	0,849943	1,93763	0,0424352	0,286010	1,07408	3,40000
изо-Бутилен	8,95325	0,116025	0,927280	1,69270	0,0348156	0,274920	0,910889	2,95945
<i>n</i> -Бутан	10,0847	0,124351	0,992830	1,88231	0,0309983	0,316400	1,10132	3,40000
изо-Пентан	12,7959	0,160053	1,74632	3,75620	0,0668120	0,695000	1,70000	4,63000
<i>n</i> -Пентан	12,1794	0,156751	2,12121	4,97480	0,0668120	0,824170	1,81000	4,75000
<i>n</i> -Гексан	14,4373	0,177813	3,31935	7,11671	0,109131	1,51276	2,81086	6,66849
<i>n</i> -Гептан	17,5206	0,199005	4,74574	10,36475	0,151954	2,47000	4,35611	9,00000

Точность этого уравнения и область его применения существенно ниже, чем у уравнения БВР.

Авторы предлагают при использовании этого уравнения для газовых смесей следующие правила комбинирования:

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_i x_i a_i; \\ b &= \sum_i x_i b_i, \end{aligned} \right\} \quad (2-51)$$

где $(a_i)^2 = 0,4278/\tau^{2.5} p_{ki}$; $b_i = 0,0867/\tau p_{ki}$; $\tau = T/T_{ki}$; p_{ki} и T_{ki} — соответственно критические давление и температура компонента.

Уравнение Кричевского — Казарновского. Для бинарных смесей это уравнение имеет вид [2]:

$$p = p_1 x_1 + p_2 x_2 + a x_1 x_2 |p_2 - p_1|, \quad (2-52)$$

где p_1 и p_2 — давления чистых компонентов, соответствующие одинаковым v и T ; a — функция температуры, определяемая из экспериментальных данных для смеси. Затем это уравнение было распространено на тройные смеси:

$$\begin{aligned} p &= p_1 x_1 + p_2 x_2 + p_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 |p_1 - p_2| + \\ &+ a_{23} x_2 x_3 |p_2 - p_3| + a_{31} x_3 x_1 |p_3 - p_1|. \end{aligned} \quad (2-53)$$

Интересной особенностью этого уравнения является то, что для его использования не нужно располагать какими-либо экспериментальными данными для рассматриваемой тройной смеси, коэффициенты a_{ij} определяются из данных для соответствующих бинарных смесей.

Следует кратко остановиться еще на одном методе расчета зависимости p , v , T смесей реальных газов, основанном на приложении принципа соответственных состояний.

Для этой цели вычисляются так называемые псевдокритические давления и температуры по следующему простому закону, хорошо оправдавшему себя для смесей ряда углеводородов,

$$\left. \begin{aligned} T_k &= \sum x_i T_{ki}; \\ p_k &= \sum x_i p_{ki}, \end{aligned} \right\} \quad (2-54)$$

где p_k и T_k — псевдокритические давление и температура смеси; p_{ki} и T_{ki} — критические давления и температура чистого компонента.

Зная p_k и T_k при данных p и T смеси, легко определить приведенные давление $\pi = p/p_k$ и температуру $\tau = T/T_k$, которые нужны для использования обобщенного графика зависимости коэффициентов сжимаемости z газов от приведенных давления и температуры (рис. 2-7).

Как известно, коэффициент сжимаемости определяется из уравнения

$$z = \frac{\tilde{v}}{\tilde{R}\tau}. \quad (2-55)$$

По известному коэффициенту сжимаемости z не представляет труда в соответствии с уравнением (2-55) определить при данных p и T искомые объемы смеси.

Во многих случаях, особенно для технических расчетов, расчет объемов газовых растворов методом псевдокритических параметров с использованием обобщенных графиков для коэффициентов сжимаемости может оказаться вполне удовлетворительным.

Обратимся теперь к общему термодинамическому анализу смесей неидеальных газов. Как уже отмечалось, только при невысоких давлениях для газовой смеси справедлив закон Амага — уравнение (2-47). Для такой смеси, очевидно [см. также (2-16)], что

$$\bar{v}_i(p, T, x) = \tilde{v}_i^0(p, T). \quad (2-56)$$

В более общем случае это соотношение не выполняется и мольный объем газовой смеси должен записываться в виде

$$\tilde{v}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) x_i. \quad (2-57)$$

Покажем, что если уравнение типа (2-57) известно, т. е. если известны парциальные объемы как функции параметров состояния, то легко рассчитать калорические свойства смеси.

Действительно, для любой термодинамической системы можно записать:

$$\tilde{h}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{h}(p^*, T, x_1, x_2 \dots) + \int_{p^*}^p \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial p} \right)_{T, x_j} dp. \quad (2-58)$$

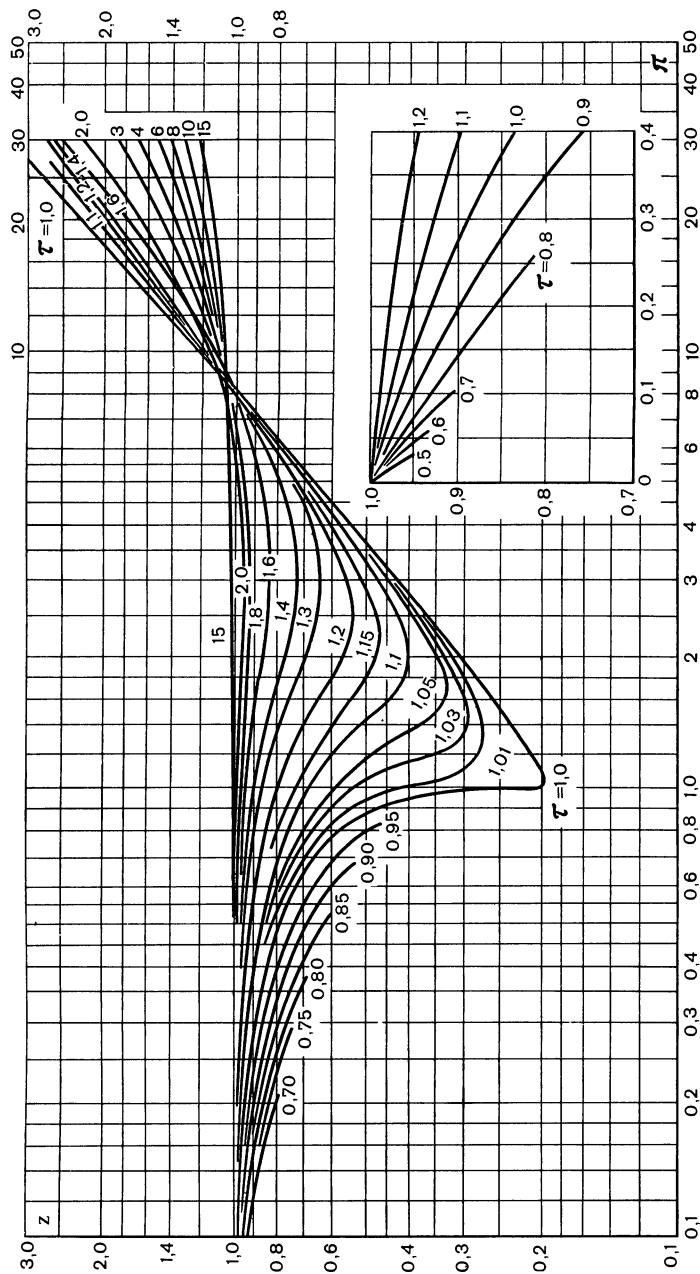


Рис. 2-7. Обобщенный график сжимаемости для газов.

Здесь, как и ранее, p^* — весьма малое давление. При таком давлении любая смесь становится по своим свойствам тождественной смеси идеальных газов, и на основании (2-23):

$$\tilde{h}(p^*, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{h}_{i0}(T) x_i. \quad (2-59)$$

Теперь преобразуем подынтегральное выражение в уравнении (2-58), используя известное дифференциальное соотношение термодинамики

$$\left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial p} \right)_{T, x_j} = \tilde{v} - T \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T} \right)_{p, x_j}. \quad (2-60)$$

Тогда с учетом (2-57) можно записать:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{T, x_j} = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i x_i - T \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial T} \right)_{p, x_j} = \sum_{i=1}^n \left[\bar{v}_i - T \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial T} \right)_{p, x_j} \right] x_i.$$

Если смесь подчиняется закону Амага, то справедливо уравнение (2-56) и тогда, меняя в (2-58) порядок суммирования и интегрирования, получаем:

$$\int_{p^*}^p \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial p} \right)_{T, x_j} = \sum_{i=1}^n x_i \int_{p^*}^p \left(\frac{\partial \tilde{h}^0_i}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2-61)$$

Подставив (2-61) в (2-58) и использовав (2-59), найдем:

$$\tilde{h}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{h}_{i0}(T) x_i + \sum_{i=1}^n x_i \int_0^p \left(\frac{\partial \tilde{h}^0_i}{\partial p} \right)_T dp.$$

Наконец, учитывая, что

$$\tilde{h}_{i0}(T) + \int_0^p \left(\frac{\partial \tilde{h}^0_i}{\partial p} \right)_T = \tilde{h}^0_i(p, T), \quad (2-62)$$

окончательно записываем:

$$\tilde{h}(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n h^0_i(p, T) x_i. \quad (2-63)$$

Отсюда можно заключить, что, если смесь неидеальных газов подчиняется закону Амага во всем интервале давлений от 0 до p , то для такой смеси [см. также (2-24)]

$$\tilde{h}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \tilde{h}^0_i(p, T). \quad (2-64)$$

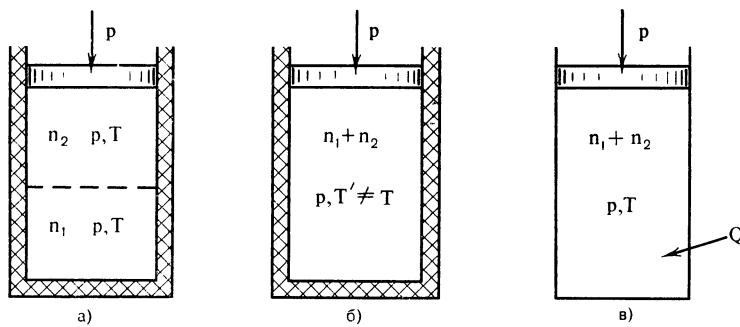


Рис. 2-8. К объяснению интегральной теплоты смешения.

Если закон Амага не выполняется, то
 $\tilde{h}_i(p, T, x_1, x_2 \dots) \neq \tilde{h}^0_i(p, T)$. (2-65)

При этом значение \tilde{h}_i может быть вычислено с помощью приведенных выше соотношений, если известно \bar{v}_i как функция температуры и давления.

Рассмотрим физический смысл неравенства (2-65). С этой целью рассмотрим схему, приведенную на рис. 2-8.

На рис. 2-8, а показаны два неидеальных газа, находящихся в цилиндре под поршнем, обеспечивающим постоянство давления p , и разделенных перегородкой. Температура обоих газов одинакова и равна T . Пусть цилиндр вначале окружен адиабатической оболочкой. На рис. 2-8, б оба газа показаны после смешения (перегородка удалена). В общем случае при таком адиабатном смешении смесь приобретает температуру $T' \neq T$. Для того чтобы вернуть температуру к прежнему значению, к системе придется подвести (в алгебраическом смысле) некоторое количество теплоты Q (рис. 2-8, в).

Применив к рассмотренной последовательности процессов первый закон термодинамики, можно записать:

$$\tilde{h}^0_1(p, T)n_1 + \tilde{h}^0_2(p, T)n_2 + Q = h(p, T, x)(n_1 + n_2).$$

Разделим обе части уравнения на $n_1 + n_2$ и получим:

$$\tilde{h}(p, T, x) = \tilde{h}^0_1(p, T)(1-x) + \tilde{h}^0_2(p, T)x + q_t. (2-66)$$

Величина q_t , являющаяся в общем случае функцией p , T и x , определяется соотношением

$$q_t = \frac{Q}{n_1 + n_2}$$

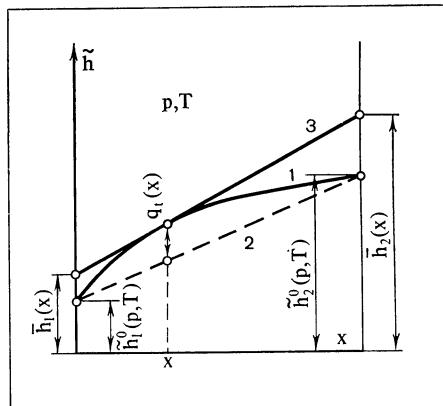


Рис. 2-9. Интегральная и дифференциальная теплоты смешения.

и называется интегральной мольной теплотой смешения, избыточной энталпиией или энталпиией образования раствора. Для газовых смесей при умеренных давлениях эта величина обычно невелика.

Величина q_t имеет простую графическую интерпретацию (рис. 2-9). Кривая 1 представляет зависимость $\tilde{h}(x)$ при постоянных p и T . Сумма первых двух членов правой части уравнения (2-66) описывается прямой 2. Разность ординат кривых для каждой концентрации и есть $q_t(x)$. К кривой $\tilde{h}(x)$ в точке с концентрацией x проведена касательная 3. В соответствии с правилом отрезков (см. гл. 1) она отсекает на осях ординат отрезки $\bar{h}_1(x)$ и $\bar{h}_2(x)$. Разность парциальных энталпий компонентов и энталпиий соответствующих чистых веществ можно назвать парциальной теплотой смешения (иногда ее называют дифференциальной теплотой смешения \bar{q}_i или избыточной энталпиией компонента в растворе):

$$\left. \begin{aligned} \bar{q}_1(x) &= \bar{h}_1(x) - \tilde{h}^0_1; \\ \bar{q}_2(x) &= \bar{h}_2(x) - \tilde{h}^0_2. \end{aligned} \right\} \quad (2-67)$$

Разумеется, в общем случае \bar{q}_i — функция p , T и x . На основании построений рис. 2-9 можно записать

$$q_t(p, T, x) = \bar{q}_1(p, T, x)(1-x) + \bar{q}_2(p, T, x)x. \quad (2-68)$$

С учетом (2-68) уравнение (2-66) можно записать еще и так:

$$\begin{aligned} \tilde{h}(p, T, x) &= [\tilde{h}^0_1(p, T) + \bar{q}_1(p, T, x)](1-x) + \\ &+ [\tilde{h}^0_2(p, T) + \bar{q}_2(p, T, x)]x. \end{aligned} \quad (2-69)$$

Дифференциальные теплоты смешения также имеют простой физический смысл. Как это следует из определения парциальных величин, дифференциальная теплота смешения данного компонента представляет собой отнесенный к единице его количества тепловой эффект при изобарно-изотермическом добавлении к смеси бесконечно малого количества рассматриваемого компонента.

При известной зависимости интегральной теплоты смешения от состава дифференциальные теплоты смешения могут быть просто определены методом отрезков.

Аналогично тому, как это было сделано выше с энталпией по известной зависимости парциальных объемов компонентов от давления, можно вычислить энтропию смеси реальных газов. В частности для смеси, подчиняющейся закону Амага во всем интервале давлений от 0 до p , можно получить следующее выражение для энтропии:

$$(p, T, x_1, x_2 \dots) = \sum_{i=1}^n \tilde{s}_i^0(p, Tx_i) + \Delta \tilde{s}_{cm}(x_1, x_2 \dots), \quad (2-70)$$

где $\Delta \tilde{s}_{cm}$ тождественно совпадает с энтропией смешения для смеси идеальных газов [уравнение (2-28)]:

$$\Delta \tilde{s}_{cm}(x_1, x_2 \dots) = -\tilde{R} \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i.$$

Если закон Амага не выполняется, то энтропия смешения в общем будет иметь другое значение.

Сказанное об энталпии и энтропии позволяет определить энергию Гиббса смеси и химические потенциалы ее компонентов. В частности, для смеси, подчиняющейся закону Амага, химический потенциал записывается аналогично уравнению (2-36):

$$\begin{aligned} \mu_i(p, T, x_1, x_2 \dots) &= \tilde{\mu}_i^0(p, T) - \\ &- T s_i^0(p, T) + \tilde{R} T \ln x_i, \end{aligned} \quad (2-71)$$

а разность химических потенциалов компонента в смесях с разной его концентрацией при тех же p и T будет иметь вид:

$$\mu_i(p, T, x''_i) - \mu_i(p, T, x'_i) = \tilde{R} T \ln \frac{x''_i}{x'_i}. \quad (2-72)$$

Общее выражение для летучести компонента смеси (2-20) было получено без каких-либо допущений об ее особенностях. В общем случае для определения летучести по уравнению (2-20) необходимо вычислять интеграл

$$\int_0^p (\bar{v}_i - \tilde{v}_{nd}) dp.$$

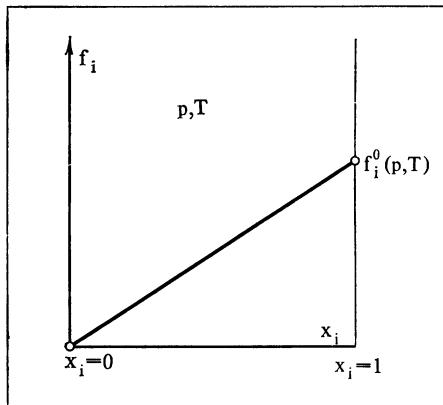


Рис. 2-10. Иллюстрация к закону Рауля.

В случае подчинения смеси закону Амага имеет место $\bar{v}_i = \tilde{v}_i^0$ и вычисление летучести компонента упрощается. Действительно, уравнение (2-20) при этом можно записать так:

$$\ln f_i = \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p (\tilde{v}_i^0 - v_{\text{ид}}) dp + \ln x_i. \quad (2-73)$$

Но сумма первых двух членов правой части в соответствии с уравнением (1-74) есть не что иное, как летучесть чистого i -го компонента, имеющего давление и температуру, равные соответствующим параметрам смеси p и T . Отсюда

$$\ln f_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \ln f_i^0(p, T) + \ln x_i. \quad (2-74)$$

После потенцирования получаем:

$$f_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = f_i^0(p, T) x_i. \quad (2-75)$$

Это уравнение является аналитическим выражением обобщенного закона Рауля.

Смеси или растворы, подчиняющиеся закону Рауля во всем интервале давлений от 0 до p , при некоторой температуре называются идеальными. Необходимо подчеркнуть, что оговорка «во всем интервале давлений» делает уравнения (2-56), (2-64), (2-75) и вытекающие из них эквивалентными, в связи с чем каждое из этих уравнений может быть использовано для определения понятия идеального раствора. Дополнительная иллюстрация рассмотренного случая дана на рис. 2-10.

Отметим, что если для бинарной смеси экспериментально получена линейная зависимость летучести одного из компонентов от его концентрации, то легко доказать, что и летучесть второго компонента должна быть также линейной функцией концентрации. Действительно, как уже отмечалось, для логарифма летучести справедливо уравнение Гиббса-

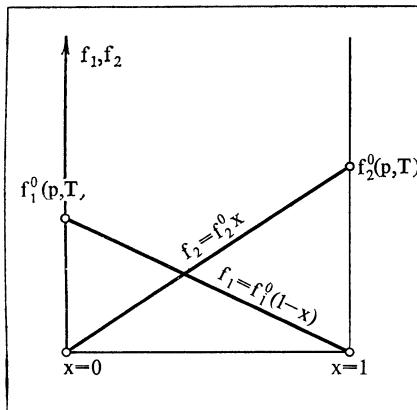


Рис. 2-11. Летучести компонентов бинарной идеальной смеси.

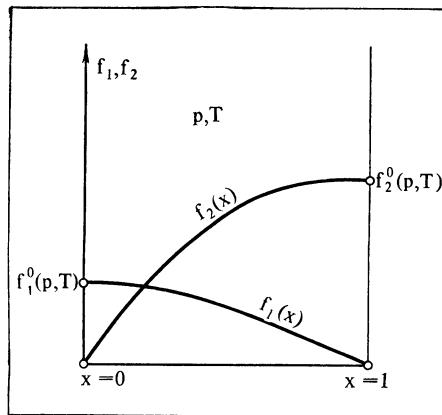


Рис. 2-12. Летучести компонентов бинарной неидеальной смеси.

Дюгема (1-90). Если, например, установлено, что зависимость f_2 от x линейна, т. е. что

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x} \right)_{p, T} = \frac{1}{x}, \quad (2-76a)$$

то из уравнения (1-90) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x} \right)_{p, T} = - \frac{1}{1-x}. \quad (2-76b)$$

Отсюда получается

$$f_1 = K(1-x)$$

или с учетом того, что при $x=0 f_1=f_1^0$,
 $f_1=f_1^0(1-x)$.

График зависимостей летучестей компонентов бинарной идеальной смеси от состава показан на рис. 2-11.

Неидеальность смеси наглядно проявляется в искривлении зависимостей $f(x)$, которые для реальных газовых смесей, а тем более жидких или твердых растворов могут иметь весьма сложный характер. Однако термодинамически строгое уравнение (1-90) соблюдается во всех случаях. Из него, например, следует, что для бинарной смеси при $x=0,5$ наклоны зависимостей $\ln f_1(x)$ и $\ln f_2(x)$ всегда должны быть одинаковы и противоположны по знаку. На рис. 2-12 показаны летучести компонентов неидеальной газовой смеси.

2-2. Жидкие и твердые гомогенные растворы

Если теория газовых смесей достаточно хорошо разработана, и для них имеется большое количество более или менее обоснованных уравнений состояния, то для жидких и твердых растворов теория разработана еще недостаточно и сведения об их свойствах приходится черпать из эксперимента.

Так же как и для газовых смесей, для жидких и твердых растворов удобно приближение идеального раствора, означающее одновременное выполнение условий:

$$\left. \begin{array}{l} f_i(p, T, x) = f_i^0(p, T)x_i; \\ \bar{v}_i(p, T, x) = \bar{v}_i^0(p, T); \\ \bar{h}_i(p, T, x) = \bar{h}_i^0(p, T). \end{array} \right\} \quad (2-77)$$

Напомним, что последнее из этих соотношений означает, что интегральные и дифференциальные теплоты растворения для всех концентраций равны нулю.

Однако если для газовых смесей это приближение оказывалось приемлемым (во всяком случае для невысоких давлений), то для жидких и твердых растворов оно выполняется чрезвычайно редко.

Для растворов неэлектролитов более реалистичным является приближение так называемых регулярных растворов.

Как было показано выше, для идеального раствора, независимо от его агрегатного состояния энтропия смешения определяется той же формулой, что и для смеси идеальных газов (2-28):

$$\Delta \tilde{s}_{cm} = -\tilde{R} \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i.$$

Аналогичный член присутствует в выражении (2-34) для энергии Гиббса идеального раствора. По аналогии его можно назвать потенциалом смешения идеального раствора:

$$\Delta \tilde{g}_{\text{см}} = \tilde{R} T \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i. \quad (2-78)$$

При статистическом рассмотрении эти соотношения получаются при том условии, что как размеры молекул компонентов, так и силы взаимодействия между ними практически одинаковы. Когда размеры молекул и силы взаимодействия между ними различны, однако эти различия не столь велики, чтобы привести к нарушению хаотичности распределения молекул в растворе, раствор называют регулярным. Потенциал смешения для такого бинарного раствора выражается формулой

$$\Delta \tilde{g}_{\text{см}} = \tilde{R} T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2 W, \quad (2-79)$$

где W — так называемый характеристический параметр, не зависящий от концентрации, но являющийся функцией температуры и давления.

Различие между уравнениями (2-78) и (2-79) приводит к так называемому избыточному потенциальному смешения

$$\Delta \tilde{g}^{\text{изб}} = x_1 x_2 W. \quad (2-80)$$

При постоянных p и T зависимость $\Delta \tilde{g}^{\text{изб}}$ от концентрации представляет собой симметричную параболу (см. рис. 2-13).

Если значение W известно как функция температуры и давления, то из уравнения (2-80) легко получить другие избыточные функции, например избыточный объем, энтропию и энталпию. Дело в том, что к избыточным функциям применимы те же дифференциальные уравнения термодинамики, что и к самим аналогичным функциям. В частности, если назвать избыточным объемом функцию

$$\Delta \tilde{v}^{\text{изб}}(p, T, x) = \tilde{v}(p, T, x) - \tilde{v}_{\text{ид}}(p, T, x), \quad (2-81)$$

где

$$\tilde{v}_{\text{ид}}(p, T, x) = \tilde{v}_1^0(p, T)(1-x) + \tilde{v}_2^0(p, T)x,$$

то будет справедливо следующее дифференциальное уравнение:

$$\Delta \tilde{v}^{\text{изб}}(p, T, x) = \left(\frac{\partial \Delta \tilde{g}^{\text{изб}}}{\partial p} \right)_{T, x} = x_1 x_2 \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T, \quad (2-82)$$

или, если принять обычные обозначения для бинарного раствора,

$$\Delta \tilde{v}^{\text{изб}}(p, T, x) = x(1-x)A(p, T), \quad (2-83)$$

где

$$A(p, T) = \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T. \quad (2-84)$$

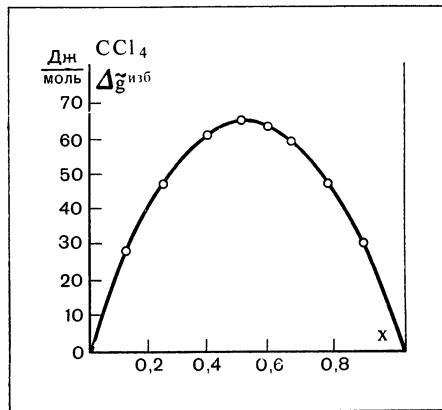


Рис. 2-13. Избыточная энергия Гиббса для раствора циклогексана в четыреххлористом углероде.

График зависимости $\Delta\tilde{g}^{\text{изб}}$ от концентрации при постоянных p и T изображен на рис. 2-14. Из уравнения (2-83) следует, что он представляет собой симметричную параболу с наибольшим значением при $x=0,5$.

Поскольку W — функция p и T , то и $A(p, T)$ в общем случае является функцией p и T и для данного раствора при постоянных p и T постоянно по значению. Отсюда уравнением для зависимости объема регулярного бинарного раствора от концентрации будет:

$$\begin{aligned}\tilde{v}(p, T, x) = & \tilde{v}_1^0(p, T)(1-x) + \\ & + \tilde{v}_2^0(p, T)x + (1-x)xA(p, T).\end{aligned}\quad (2-85)$$

Избыточную энтропию $\Delta\tilde{s}^{\text{изб}}$ определим как

$$\Delta\tilde{s}^{\text{изб}}(p, T, x) = \tilde{s}(p, T, x) - \tilde{s}^{\text{пл}}(p, T, x), \quad (2-86)$$

где

$$\begin{aligned}\tilde{s}^{\text{пл}}(p, T, x) = & \tilde{s}_1^0(p, T)(1-x) + \tilde{s}_2^0(p, T)x - \\ & - R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x].\end{aligned}$$

По известному дифференциальному соотношению имеем:

$$\Delta\tilde{s}^{\text{изб}}(p, T, x) = - \left(\frac{\partial \tilde{g}^{\text{изб}}}{\partial T} \right)_{p, x} = - x_1 x_2 \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p, \quad (2-87)$$

или

$$\Delta\tilde{s}^{\text{изб}}(p, T, x) = -(1-x)xb(p, T), \quad (2-88)$$

где

$$b(p, T) = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p. \quad (2-89)$$

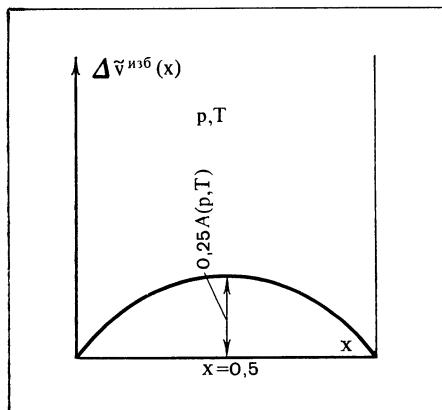


Рис. 2-14. Зависимость избыточного объема регулярного раствора от концентрации.

Избыточная энтропия может иметь различный знак в зависимости от знака $b(p, T)$. Если характеристический параметр регулярного раствора с ростом температуры растет, то $b > 0$ и $\Delta\tilde{s}^{\text{изб}} < 0$. Это означает, что линия зависимости энтропии регулярного раствора от концентрации в некоторых случаях может отклоняться от прямой в координатах \tilde{s} — x в обратную сторону по сравнению с отклонением энтропии идеального раствора (см. рис. 2-4). Такая зависимость изображена на рис. 2-15. Однако для большинства известных регулярных растворов $\Delta\tilde{s}^{\text{изб}} > 0$.

Наконец, по известным значениям $\Delta\tilde{g}^{\text{изб}}$ и $\Delta\tilde{s}^{\text{изб}}$ легко подсчитать $\Delta\tilde{h}^{\text{изб}}$ по формуле

$$\Delta\tilde{h}^{\text{изб}}(p, T, x) = \Delta\tilde{g}^{\text{изб}}(p, T, x) + T\Delta\tilde{s}^{\text{изб}}(p, T, x).$$

Подставив необходимые значения по уравнениям (2-80) и (2-87), получим после некоторых преобразований:

$$\Delta\tilde{h}^{\text{изб}}(p, T, x) = (1 - x)x \left[W - T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (2-90)$$

Поскольку выражение, стоящее в уравнении (2-90) в квадратных скобках, есть некая функция температуры и давления $c(p, T)$, то зависимость $\Delta\tilde{h}^{\text{изб}}$ от концентрации при постоянных p и T также изобразится симметричной параболой с максимумом при $x=0,5$ (рис. 2-16).

Следует обратить внимание на то, что связь между $\Delta\tilde{s}^{\text{изб}}$ и $\Delta\tilde{h}^{\text{изб}}$ не соответствует соотношению

$$\Delta\tilde{h}^{\text{изб}} = \Delta\tilde{s}^{\text{изб}} T,$$

как могло бы показаться на первый взгляд. Действительная связь, как это следует из уравнений (2-87) и (2-90), может быть проиллюстрирована на рис. 2-17.

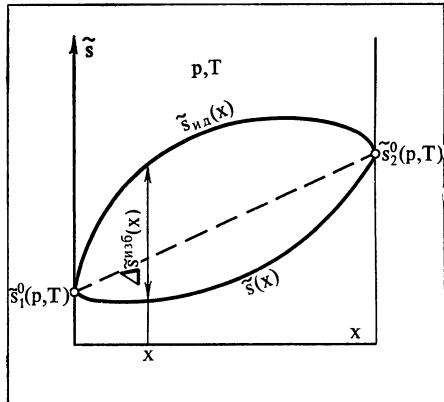


Рис. 2-15. Зависимость энтропии от концентрации для регулярного раствора с большой отрицательной избыточной энтропией.

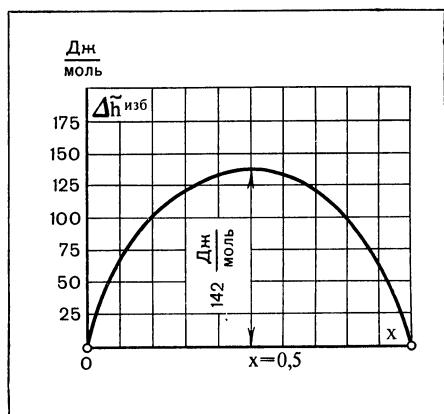


Рис. 2-16. Избыточная энтальпия (интегральная теплота растворения) для раствора циклогексана в четыреххлористом углероде при 313 К.

вана рис. 2-17. Здесь изображена зависимость $W(T)$ для типичного регулярного раствора. Различие между $T\Delta s̄_{изб}$ и $\Delta h̄_{изб}$ ясно из построений, приведенных на рис. 2-17. В частности, для уже рассмотренного раствора циклогексана в четыреххлористом углероде при 313 К и $x=0,5$ $\Delta h̄_{изб}$ составляет 142 кДж/кмоль, тогда как $T\Delta s̄_{изб}$ всего 73,4 кДж/кмоль.

Делались попытки построить формулы для избыточных функций и для более сложных случаев, когда размеры молекул компонентов различаются существенно, но рассмотрение этих теорий выходит за рамки настоящей книги. Отметим, что зависимости избыточных функций от концентрации для реальных растворов могут иметь весьма сложный характер. На рис. 2-18 приведены качественные зависимости мольного объема растворов от состава. Если кривые 1 и 2 с известной степенью приближения могут быть описаны уравнениями регулярных растворов,

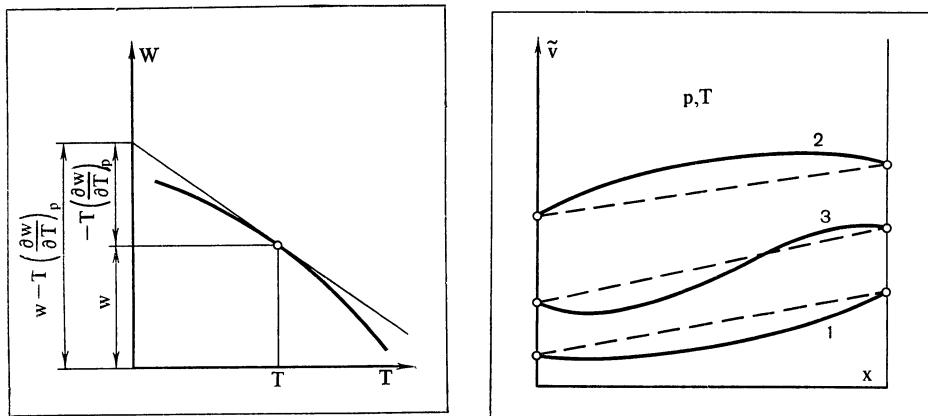
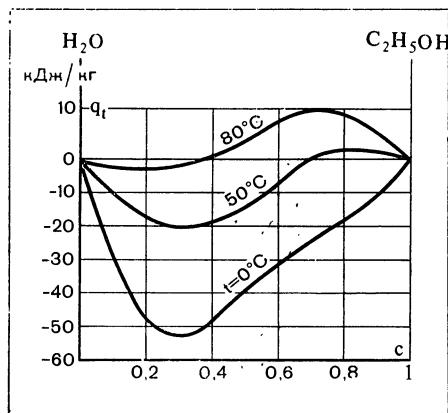
Рис. 2-17. Связь между $\Delta h_{\text{изб}}$ и $\Delta s_{\text{изб}}$.

Рис. 2-18. Зависимости мольных объемов раствора от концентрации.

Рис. 2-19. Зависимость интегральной теплоты растворения от температуры и массовой концентрации в жидком растворе этиловый спирт — вода.

то кривая 3, для которой избыточный объем при малых концентрациях отрицателен, а при больших положителен, свидетельствует о резкой неидеальности системы, о большом различии в размерах молекул и в их силовом взаимодействии.

То же относится и к избыточным энталпиям, или к интегральным теплотам растворения. Далеко не всегда они имеют вид, соответствующий регулярным растворам. На рис. 2-19, например, изображен ряд изотерм интегральной теплоты растворения, а на рис. 2-20 — ряд изотерм энталпии для раствора этилового спирта в воде. Существенная несимметрия этих кривых и изменение знака теплоты растворения свидетельствуют о значительной неидеальности данного раствора.

В табл. 2-2 приведены значения интегральной теплоты растворения ряда веществ в воде, отнесенной к 1 кмоля растворенного вещества.

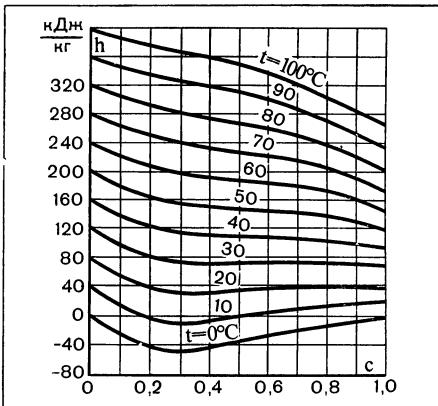


Рис. 2-20. Изотермы энталпий для раствора вода — этиловый спирт.

Связь между этой величиной, обозначаемой q''_t , и интегральной теплотой растворения q_t выражается очевидным соотношением:

$$q_t = x q''_t.$$

На рис. 2-21 приведены значения избыточных энталпий для различных бинарных растворов щелочных металлов, полученные Д. Н. Каганом и Г. А. Кречетовой [3]. Из рис. 2-21 видно, что если системы Cs—К (а) и K—Na (б) с достаточной степенью точности могут считаться регулярными (избыточные энталпии в широком интервале температур описываются кривыми, близкими к симметричным параболам [4]), то система Cs—Na (в) характеризуется значительной асимметрией избыточной энталпии и, следовательно, не может считаться регулярным раствором. Это понятно, поскольку различие в размерах атомов в этой системе больше, чем в двух предыдущих [5].

На этом же рисунке приведены и избыточные парциальные энталпии отдельных компонентов рассматриваемых растворов.

Особенности поведения реальных растворов удобно выразить с помощью активностей компонентов. Из уравнения (1-99) вытекает, что летучесть компонента любого раствора может быть представлена следующим образом (при условии, что за его стандартное состояние принято состояние чистого компонента при тех же p и T):

$$f_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = f_i^0(p, T) a_i(p, T, x_1, x_2 \dots). \quad (2-91)$$

Сопоставляя эту формулу с уравнением (2-75), являющимся аналитическим выражением закона Рауля, справедливого для идеальных растворов, можно заключить, что замена в уравнении закона Рауля концентрации x_i на его активность a_i делает это уравнение пригодным

Таблица 2-2

Интегральные теплоты растворения некоторых веществ в воде, кДж на 1 кмоль растворенного вещества

Растворенное вещество	Формулы	Температура, °C	Число молей воды на 1 моль растворенного вещества	q''_t
<i>Твердые вещества</i>				
Алюминий бромистый	AlBr ₃	9	2970	-357
Алюминий хлористый	AlCl ₃	9	960	-319
Аммоний азотнокислый	NH ₄ NO ₃	18	200	+26,4
Аммоний сернокислый	(NH ₄) ₂ SO ₄	18	400	+9,92
Висмут хлористый	BiCl ₃	18	1600	-32,7
Калий йодистый	KJ	18	200	+23,1
Калий сернокислый	K ₂ SO ₄	18	400	+26,7
Калий углекислый	K ₂ CO ₃	18	400	-27,2
Калий хлористый	KCl	21	100	+17,5
Кальций азотнокислый	Ca(NO ₃) ₂	18	400	-16,5
Кальций хлористый	CaCl ₂	18	300	-71,7
Магний сернокислый	MgSO ₄	18	400	-84,9
Медь хлорная	CuCl ₂	18	600	-46,4
Натрий сернокислый	Na ₂ SO ₄	18	400	-1,92
Натрий хлористый	NaCl	18	100	+4,93
Серебро хлористое	AgCl	15	—	+65,9
Цинк сернокислый	ZnSO ₄	18	400	-77,1
<i>Жидкости</i>				
Азотная кислота	HNO ₃	20	200	-31,1
Аммиак	NH ₃	20	200	-15,0
Серная кислота	H ₂ SO ₄	18	300	-72,4
Соляная кислота	HCl	20	200	-74,3
Фтористая кислота	HF	20	600	-19,8
<i>Газы</i>				
Аммиак	NH ₃	20	200	-34,9
Окись углерода	CO	20	Насыщенный	-11,6
Двуокись углерода	CO ₂	20	—	-19,9
Хлор	Cl ₂	20	1000	-20,5

для любых неидеальных систем. Для идеального раствора активность компонента численно равна его концентрации в растворе:

$$a_i^{\text{ид}}(p, T, x_1, x_2 \dots) = x_i. \quad (2-92)$$

Отношение активности компонента раствора к его концентрации называется коэффициентом активности:

$$\gamma_i(p, T, x_1, x_2 \dots) = \frac{a_i(p, T, x_1, x_2 \dots)}{x_i}. \quad (2-93)$$

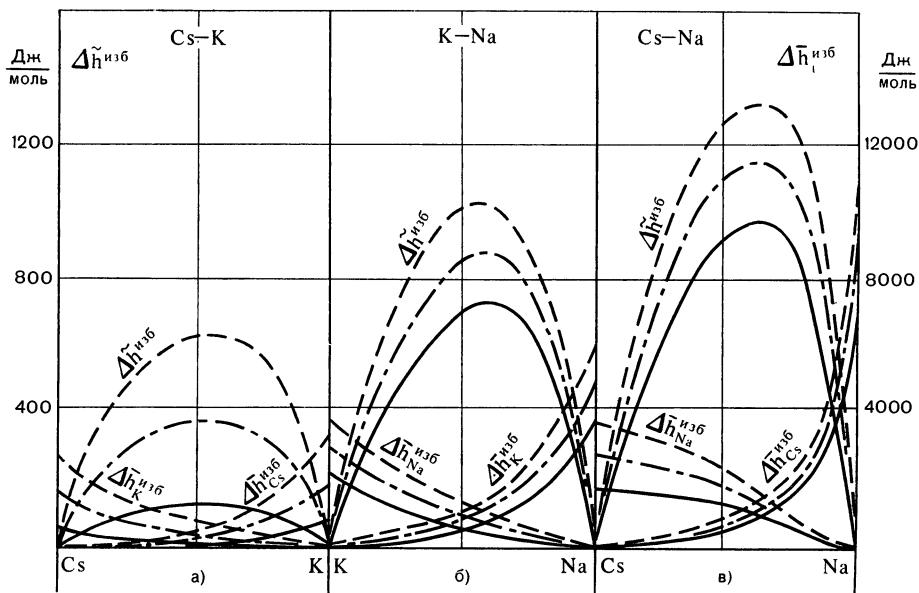


Рис. 2-21. Избыточные энталпии бинарных растворов щелочных металлов.

Для компонентов бинарного раствора уравнение (2-91) приобретает вид:

$$\begin{cases} f_1(p, T, x) = f_1^0(p, T) a_1(p, T, x); \\ f_2(p, T, x) = f_2^0(p, T) a_2(p, T, x). \end{cases} \quad (2-94)$$

Покажем, что избыточные функции, характеризующие отклонение в поведении реального раствора от идеального, можно выразить через активности компонентов.

Рассмотрим, например, приведенное выше выражение для избыточного объема бинарного раствора (2-81). Если мольные объемы реального и идеального растворов выразить соответственно через парциаль-

ные мольные объемы и мольные объемы чистых компонентов, то можно записать:

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{v}^{\text{изб}}(p, T, x) = & [\bar{v}_1(p, T, x) - \tilde{v}_1^0(p, T)](1-x) + \\ & + [\bar{v}_2(p, T, x) - \tilde{v}_2^0(p, T)]x.\end{aligned}\quad (2-95)$$

Выражения, стоящие в (2-95) в квадратных скобках, представляют собой избыточные мольные объемы соответствующих компонентов в данном растворе:

$$\left. \begin{aligned}\Delta \tilde{v}_1^{\text{изб}} &= \bar{v}_1(p, T, x) - \tilde{v}_1^0(p, T); \\ \Delta \tilde{v}_2^{\text{изб}} &= \bar{v}_2(p, T, x) - \tilde{v}_2^0(p, T).\end{aligned}\right\} \quad (2-96)$$

Используя обозначения (2-96), уравнение (2-95) можно представить в следующем виде:

$$\Delta \tilde{v}^{\text{изб}}(p, T, x) = \Delta \tilde{v}_1^{\text{изб}}(1-x) + \Delta \tilde{v}_2^{\text{изб}}x. \quad (2-97)$$

Выражения для избыточных объемов компонентов непосредственно связаны с активностями компонентов по уравнению (1-97). Используя обозначения (2-96) и уравнение (1-97), получим:

$$\left. \begin{aligned}\Delta \tilde{v}_1^{\text{изб}}(p, T, x) &= \tilde{R}T \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial p} \right)_{T, x}; \\ \Delta \tilde{v}_2^{\text{изб}}(p, T, x) &= \tilde{R}T \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial p} \right)_{T, x}.\end{aligned}\right\} \quad (2-98)$$

Аналогичные соотношения можно получить и для избыточных энталпий компонентов. Если обозначить

$$\left. \begin{aligned}\Delta \tilde{h}_1^{\text{изб}}(p, T, x) &= \bar{h}_1(p, T, x) - \tilde{h}_1^0(p, T); \\ \Delta \tilde{h}_2^{\text{изб}}(p, T, x) &= \bar{h}_2(p, T, x) - \tilde{h}_2^0(p, T),\end{aligned}\right\} \quad (2-99)$$

то, используя (1-98), можно получить:

$$\left. \begin{aligned}\Delta \tilde{h}_1^{\text{изб}} &= -\tilde{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} \right)_{p, x}; \\ \Delta \tilde{h}_2^{\text{изб}} &= -\tilde{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, x}.\end{aligned}\right\} \quad (2-100)$$

Отметим, что в соответствии с уравнениями (2-67) избыточные энталпии компонентов совпадают с парциальными, или дифференциальными, теплотами смешения.

Пользуясь уравнением (2-93), можно записать уравнения (2-98) и (2-100) еще и в следующей эквивалентной форме:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \tilde{v}_1^{\text{изб}}(p, T, x) = \tilde{R}T \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} \right)_{T, x}; \\ \Delta \tilde{v}_2^{\text{изб}}(p, T, x) = \tilde{R}T \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial p} \right)_{T, x} \end{array} \right\} \quad (2-98a)$$

и

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \tilde{h}_1^{\text{изб}}(p, T, x) = -\tilde{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{p, x}; \\ \Delta \tilde{h}_2^{\text{изб}}(p, T, x) = -\tilde{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{p, x}. \end{array} \right\} \quad (2-100a)$$

Связь между избыточными энтропиями и активностями компонентов оказывается сложнее, ибо парциальная энтропия компонента в идеальном растворе не равна энтропии чистого компонента при тех же p и T в системе. В соответствии с уравнением (2-86)

$$\Delta \tilde{s}^{\text{изб}}(p, T, x) = \tilde{s}_1(p, T, x) - \tilde{s}^{\text{пл}}(p, T, x).$$

Если представить мольные энтропии, стоящие в правой части уравнения (2-86), соответственно через парциальные энтропии и энтропии чистых компонентов, то для бинарного раствора можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{s}^{\text{изб}}(p, T, x) &= [\bar{s}_1(p, T, x) - \tilde{s}_1^0(p, T) + \\ &+ \tilde{R} \ln(1-x)](1-x) + [\bar{s}_2(p, T, x) - \tilde{s}_2^0(p, T) + \tilde{R} \ln x]x. \end{aligned} \quad (2-101)$$

Следовательно, избыточными энтропиями компонентов являются:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \tilde{s}_1^{\text{изб}}(p, T, x) = \bar{s}_1(p, T, x) - [\tilde{s}_1^0(p, T) - \tilde{R} \ln(1-x)]; \\ \Delta \tilde{s}_2^{\text{изб}}(p, T, x) = \bar{s}_2(p, T, x) - [\tilde{s}_2^0(p, T) - \tilde{R} \ln x]. \end{array} \right\} \quad (2-102)$$

Аналогично избыточные химические потенциалы компонентов можно записать следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \mu_1^{\text{изб}}(p, T, x) = \mu_1(p, T, x) - [\tilde{g}_1^0(p, T) + \tilde{R}T \ln(1-x)]; \\ \Delta \mu_2^{\text{изб}}(p, T, x) = \mu_2(p, T, x) - [\tilde{g}_2^0(p, T) + \tilde{R}T \ln x]. \end{array} \right\} \quad (2-103)$$

Но в соответствии с принятым стандартным состоянием

$$\mu_i^{\text{ст}}(p, T, x_1, x_2, \dots) = \tilde{g}_i^0(p, T), \quad (2-104)$$

откуда

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \mu_1^{\text{изб}}(p, T, x) = \mu_1(p, T, x) - \mu_1^{\text{ст}}(p, T) - \tilde{R}T \ln(1-x); \\ \Delta \mu_2^{\text{изб}}(p, T, x) = \mu_2(p, T, x) - \mu_2^{\text{ст}}(p, T) - \tilde{R}T \ln x. \end{array} \right\} \quad (2-105)$$

Подставив в (2-105) значения разностей потенциалов по уравнению (1-91), получим:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_1^{\text{изб}}(p, T, x) &= \tilde{R}T [\ln a_1(p, T, x) - \ln(1-x)]; \\ \Delta\mu_2^{\text{изб}}(p, T, x) &= \tilde{R}T [\ln a_2(p, T, x) - \ln x]. \end{aligned} \right\} \quad (2-106)$$

Используя понятие коэффициента активности, определяемое уравнением (2-93), можем представить избыточные химические потенциалы в более компактном виде:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_1^{\text{изб}}(p, T, x) &= \tilde{R}T \ln \gamma_1(p, T, x); \\ \Delta\mu_2^{\text{изб}}(p, T, x) &= \tilde{R}T \ln \gamma_2(p, T, x). \end{aligned} \right\} \quad (2-107)$$

Теперь вернемся к избыточным энтропиям компонентов. Воспользовавшись тождеством, вытекающим из (1-49)

$$\mu_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i,$$

выражение для избыточного потенциала (2-103), например для первого компонента, можно записать так:

$$\Delta\mu_1^{\text{изб}} = \Delta\tilde{h}_1^{\text{изб}} - T\Delta\tilde{s}_1^{\text{изб}}.$$

Отсюда

$$\Delta\tilde{s}_1^{\text{изб}} = \frac{1}{T} (\Delta\tilde{h}_1^{\text{изб}} - \Delta\mu_1^{\text{изб}}). \quad (2-108)$$

Подставив в (2-108) значение $\Delta\tilde{h}_1^{\text{изб}}$ по уравнению (2-100a) и $\Delta\mu_1^{\text{изб}}$ по (2-107), получим:

$$\Delta\tilde{s}_1^{\text{изб}} = -\tilde{R} \left[T \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{p, x} + \ln \gamma_1 \right]$$

или

$$\Delta\tilde{s}_1^{\text{изб}} = -R \frac{\partial}{\partial T} (T \ln \gamma_1)_{p, x}. \quad (2-109)$$

Аналогично для второго компонента:

$$\Delta\tilde{s}_2^{\text{изб}} = -\tilde{R} \frac{\partial}{\partial T} (T \ln \gamma_2)_{p, x}. \quad (2-110)$$

Как показано выше [уравнение (2-97)], избыточный объем для всего раствора в целом может быть записан через избыточные объемы компонентов:

$$\Delta\tilde{v}^{\text{изб}}(p, T, x) = \Delta\tilde{v}_1^{\text{изб}}(p, T, x)(1-x) + \Delta\tilde{v}_2^{\text{изб}}(p, T, x)x.$$

Таким образом, избыточные функции компонентов имеют смысл парциальных избыточных функций. По аналогии с объемом можно записать:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \tilde{h}_{\text{изб}} &= \Delta \tilde{h}_1^{\text{изб}} (1-x) + \Delta \tilde{h}_2^{\text{изб}} x; \\ \Delta \mu_{\text{изб}} &= \Delta \mu_1^{\text{изб}} (1-x) + \Delta \mu_2^{\text{изб}} x; \\ \Delta \tilde{s}_{\text{изб}} &= \Delta \tilde{s}_1^{\text{изб}} (1-x) + \Delta \tilde{s}_2^{\text{изб}} x. \end{aligned} \right\} \quad (2-111)$$

Формулы (2-97) и (2-111) означают, что избыточные функции компонентов могут быть получены из избыточных функций для всего раствора графическим методом отрезков.

Таким образом, приведенные выше уравнения показывают, что если известны коэффициенты активностей компонентов раствора как функции параметров состояния и концентрации, то избыточные химические потенциалы [уравнения (2-107)] и все остальные свойства произвольного раствора оказываются определенными. Иногда в связи с этим говорят, что задача определения термодинамических свойств любого раствора сводится к нахождению коэффициентов активности компонентов.

2-3. Разбавленные растворы

В предыдущих параграфах мы показали, что описание термодинамических свойств растворов на основе использования свойств лишь чистых компонентов возможно только в случае идеальных растворов или смесей. Свойства реальных растворов описываются значительно более сложным образом и требуют большего или меньшего объема экспериментальных данных, относящихся непосредственно к данному раствору. Однако существует особый случай, когда даже неидеальные растворы подчиняются простым закономерностям.

Речь идет о так называемых разбавленных растворах, у которых концентрации всех компонентов, кроме одного — растворителя, достаточно малы. В том случае, когда концентрации всех компонентов, кроме одного, бесконечно малы, раствор называется бесконечно разбавленным. Мы познакомимся со свойствами разбавленных растворов на примере бинарных систем, причем будем считать растворителем первый компонент, а растворенным веществом — второй.

Представляет интерес выяснить, как ведут себя парциальные величины, химические потенциалы, летучести и активности для обоих компонентов. Прежде всего отметим, что если не рассматривать пока критической области растворов (см. § 5-3), то можно считать экспериментально установленным следующее соотношение для любой парциальной

величины растворителя:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \bar{\varphi}_1 = \tilde{\varphi}_1^0, \quad (2-112)$$

где $\tilde{\varphi}$ означает любую мольную величину.

В то же время разумеется, что

$$\lim_{x \rightarrow 0} \bar{\varphi}_2 \neq \tilde{\varphi}_2^0.$$

Этот предел обычно обозначают:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \bar{\varphi}_2 = \bar{\varphi}_2^-. \quad (2-113)$$

Из экспериментальных данных следует также характер зависимости парциальных величин разбавленных растворов от концентрации при малых x . В частности, установлено, что парциальные величины разделяются на два класса. К первому относятся объемы, энталпии, теплопроводности, ко второму — энтропия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса. Различие между ними сводится к следующему. Для первого класса, например, для парциального объема справедливо:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x} \right)_{p, T} = 0. \quad (2-114)$$

Для второго класса, например, для энтропии:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{s}_1}{\partial x} \right)_{p, T} \neq 0. \quad (2-115)$$

Тогда из уравнения (1-28) можно получить зависимость парциальных величин второго компонента от концентрации. В пределе при $x \rightarrow 0$ правая часть уравнения (1-28) равна нулю.

Рассмотрим несколько наиболее интересных случаев, вытекающих из этого условия. В первом случае равенство выражения (1-28) нулю является возможным, когда при $\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x} \right) = 0$ $\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x} \right) \neq 0$. Графическая интерпретация этого случая дана на рис. 2-22.

Второй случай имеет место при $\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x} \right) = 0$, $\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x} \right) = \infty$.

Такому случаю соответствуют парциальные мольные объемы компонентов, например раствора вода — сильный электролит.

Для парциальных величин, относящихся ко второму классу, при $x \rightarrow 0$, когда $\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{s}_1}{\partial x} \right) \neq 0$, производная $d\bar{s}_2/dx$ должна стремиться к бесконечности (рис. 2-23).

Поведение парциальных величин в бесконечно разбавленных растворах позволяет в ряде случаев определить свойства разбавленного

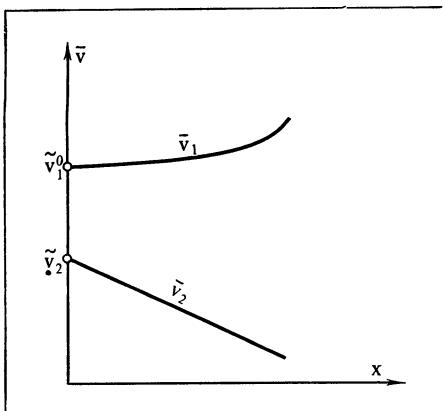


Рис. 2-22. Парциальные объемы компонентов в разбавленном бинарном растворе.

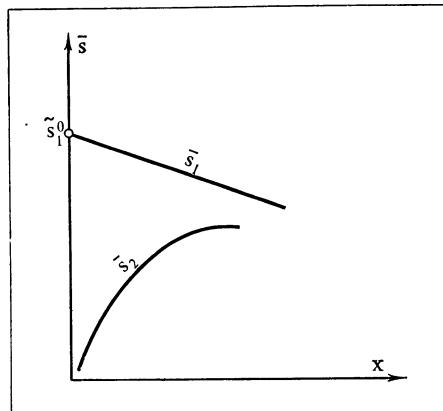


Рис. 2-23. Парциальные энтропии компонентов в разбавленном бинарном растворе.

раствора с малой, но конечной концентрацией. В частности, если рассматривать объемы растворов неэлектролитов (случай первый), то, исходя из того, что при $x \rightarrow 0 \left(\frac{\partial v_1}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$, можно найти парциальные объемы и объем всего раствора при малых, но конечных x .

С этой целью \bar{v}_1 можно представить в виде ряда по степеням x , в котором в силу условия (2-114) должен отсутствовать линейный член:

$$\bar{v}_1 = \tilde{v}_1^0 + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots, \quad (2-116)$$

где коэффициенты $a_2, a_3 \dots$ являются функциями p и T и не зависят от концентрации.

При малых x в (2-116) можно было бы ограничиться только членом с x^2 , но, как будет видно из дальнейшего, для расчета \bar{v}_2 и \tilde{v} следует сохранить и член с x^3 .

Для расчета \bar{v}_2 воспользуемся уравнением (1-28):

$$\frac{\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial v_2}{\partial x}\right)_{p,T}} = -\frac{x}{1-x},$$

откуда, вычисляя $\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x}\right)_{p,T}$ по уравнению (2-116), получаем:

$$\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x}\right)_{p,T} = -2a_2 + (2a_2 - 3a_3)x + 3a_3x^2 + \dots \quad (2-117)$$

Проинтегрировав это уравнение (учитываем, что при $x=0$ \bar{v}_2 равно \bar{v}_2), найдем:

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_2 - 2a_2x + \left(a_2 - \frac{3}{2}a_3\right)x^2 + \dots \quad (2-118)$$

Из этого уравнения видно, что коэффициент при x^2 включает кроме a_2 еще и a_3 , что оправдывает сохранение члена с x^3 в (2-116).

Используя теперь общее выражение мольного объема раствора через парциальные объемы, после некоторых преобразований получим:

$$\tilde{v}_1 = \bar{v}_1(1-x) + \tilde{v}_2x = \tilde{v}_1^0 - (\tilde{v}_1^0 - \tilde{v}_2) - a_2x^2 + \dots \quad (2-119)$$

Таким образом, для того чтобы определить с точностью до квадратичного члена парциальный объем растворителя и мольный объем всего разбавленного раствора, необходимо кроме \tilde{v}_1^0 знать две величины — \bar{v}_2 и a_2 . Но для того, чтобы с той же точностью получить \bar{v}_2 , необходимо знать еще и величину a_3 . Для величин, относящихся ко второму классу, такие простые соотношения получить не удается.

Химический потенциал растворителя в бесконечно разбавленном растворе можно определить на основании общего условия (2-112):

$$\lim_{x \rightarrow 0} \mu_1(p, T, x) = \mu_1^0(p, T) = \tilde{g}_1^0(p, T). \quad (2-120)$$

В то же время химический потенциал растворенного вещества в этих условиях обращается в $-\infty$.

Расчет летучести компонентов разбавленного раствора можно произвести, используя уравнение (2-20), при выводе которого не делалось каких-либо допущений о свойствах раствора. Для компонентов бинарного раствора из (2-20) следует:

$$\ln f_1 = \ln p(1-x) + \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_1 - \tilde{v}_{\text{нд}}) dp; \quad (2-121)$$

$$\ln f_2 = \ln px + \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_2 - \tilde{v}_{\text{нд}}) dp. \quad (2-122)$$

В уравнении (2-121) переход к пределу $x \rightarrow 0$ возможен непосредственно:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \ln f_1 = \ln p + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_0^p (\tilde{v}_1^0 - \tilde{v}_{\text{нд}}) dp = \ln f_1^0. \quad (2-123)$$

Если под интегралом в уравнении (2-121) прибавить и вычесть член \tilde{v}_1^0 , то, пользуясь уравнением (2-123), можно записать:

$$\ln f_1 = \ln f_1^0 (1-x) + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_0^p (\bar{v}_1 - \tilde{v}_1^0) dp. \quad (2-124)$$

Но из уравнения (2-116) следует, что разность $\bar{v}_1 - \tilde{v}_1^0$ имеет порядок x^2 , т. е. при конечных, но малых x она является малой второго порядка. Это позволяет заключить, что для разбавленных растворов неэлектролитов при малых x интегралом в уравнении (2-124) можно пренебречь. Тогда для любого разбавленного раствора неэлектролита должно быть справедливо:

$$f_1(p, T, x) = f_1^0(p, T)(1-x), \quad (2-125)$$

т. е. можно утверждать, что для растворителя в разбавленном растворе справедлив закон Рауля.

Непосредственный переход к пределу $x \rightarrow 0$ в уравнении (2-122) невозможен, ибо при этом $f_2 \rightarrow 0$ и оба логарифма стремятся к бесконечности. Для устранения этой трудности рассмотрим предел логарифма отношения f_2 и x . Из (2-122) для этого предела следует:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \ln \frac{f_2}{x} = \ln p + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_0^p (\bar{v}_2 - \tilde{v}_{\text{нд}}) dp. \quad (2-126)$$

Исходя из того, что, как указывалось выше, для растворов неэлектролитов \bar{v}_2 — конечная величина, этот предел, являющийся функцией только p и T , также конечен. Его обозначают $\ln K(p, T)$, где K называют коэффициентом Генри:

$$\ln K(p, T) = \lim_{x \rightarrow 0} \ln \frac{f_2}{x} = \ln p + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_0^p (\bar{v}_2 - \tilde{v}_{\text{нд}}) dp. \quad (2-127)$$

Если под интегралом в уравнении (2-122) прибавить и вычесть член \bar{v}_2 , то, используя (2-127), это уравнение можно привести к виду

$$\ln f_2(p, T, x) = \ln K(p, T)x + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_0^p (\bar{v}_2 - \bar{v}_2) dp. \quad (2-128)$$

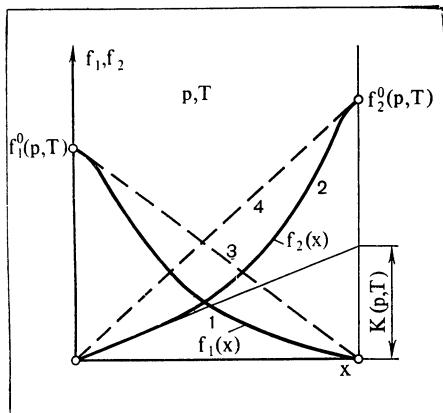


Рис. 2-24. Летучести компонентов разбавленных растворов.

Из уравнения (2-118) следует, что для разбавленных растворов нелектролитов

$$\bar{v}_2 - \bar{v}_1 = -2a_2x + \left(a_2 - \frac{3}{2}a_3\right)x^2.$$

Следовательно, при весьма малых x (во всяком случае меньших, чем при использовании условия $\bar{v}_1 = \bar{v}_1^0$) можно положить разность этих объемов равной нулю. Тогда из (2-128) получится:

$$f_2(p, T, x) = K(p, T)x. \quad (2-129)$$

Это уравнение является аналитическим выражением закона Генри, впервые сформулированного для растворов газов в жидкостях. Коэффициент Генри K не является свойством только растворенного вещества или растворителя. Он является свойством данного раствора и должен быть определен экспериментально на основании определения летучести хотя бы при одной концентрации.

Смысл уравнений (2-125) и (2-129), полученных для летучестей разбавленных растворов, может быть легко понят из графика рис. 2-24. Здесь линиями 1 и 2 изображены зависимости летучестей обоих компонентов от концентрации для некоторого реального раствора. Линии 3 и 4 соответствуют случаям идеального раствора, подчиняющегося закону Рауля при всех концентрациях. В соответствии с уравнением (2-125) летучесть растворителя $f_1(x)$ в разбавленном реальном растворе должна при малых x следовать прямой 3 идеального раствора. Уравнение (2-129) показывает, что при весьма малых x зависимость летучести растворенного вещества $f_2(x)$ также линейная, но тангенс угла наклона соответствующей прямой равен уже не f_2^0 , а K .

Таким образом, определение свойств реальных, но достаточно разбавленных растворов может быть осуществлено достаточно просто, и

в ряде случаев схема разбавленного раствора может оказаться удовлетворительным приближением.

Нетрудно видеть, что для весьма разбавленных растворов мольная, массовая и молярная концентрации пропорциональны друг другу. Действительно, уравнение (1-6) для бинарного раствора может быть записано следующим образом:

$$c = \frac{xM_2}{(1-x)M_1 + xM_2}.$$

При малых x это приводит к соотношению

$$c = x \frac{M_2}{M_1}. \quad (2-130)$$

Аналогично, из определения молярной концентрации легко получить

$$m = \frac{1}{M_1} \frac{x}{1-x}, \quad (2-131)$$

что при малых x приводит к

$$m = \frac{x}{M_1}. \quad (2-132)$$

Формулы (2-130) и (2-132) позволяют записать уравнение закона Генри в следующих эквивалентных видах:

$$f_2 = K_c c \quad (2-133)$$

и

$$f_2 = K_m m, \quad (2-134)$$

где $K_c = K \frac{M_1}{M_2}$, а $K_m = KM_1$.

Если учесть, что при малых концентрациях летучести малы, то это означает, что с достаточным приближением их можно заменить парциальными давлениями соответствующего компонента (см. § 1-6):

$$f_2 \approx p_2.$$

Тогда, в частности вместо (2-133) можно записать:

$$p_2 = K_c c. \quad (2-135)$$

Именно в форме (2-135) закон Генри и был предложен его автором.

Активности компонентов разбавленных растворов определяются также достаточно просто. Для растворителя (1-й компонент) из уравнений (1-92) и (2-125) следует:

$$a_1(p, T, x) = (1-x), \quad (2-136)$$

т. е. активность растворителя в разбавленном растворе совпадает с его концентрацией.

Для растворенного вещества (2-й компонент) из уравнений (1-92) и (2-129) получим:

$$a_2(p, T, x) = \frac{K(p, T)}{f_2^0(p, T)} x, \quad (2-137)$$

т. е. активность растворенного вещества в разбавленном растворе не равна его концентрации, а является ее линейной функцией.

Как отмечалось в § 1-7, активность зависит от выбора стандартного состояния. В ряде случаев для разбавленных растворов к выбору стандартного состояния растворенного вещества подходят следующим образом. Очень часто чистое вещество при давлении и температуре раствора не существует в том агрегатном состоянии, в каком находится раствор. Например, так чаще всего бывает при растворении газов или твердых тел в жидкостях. Поэтому определение $f_2^0(p, T)$ в уравнении (2-137) может оказаться затруднительным. В качестве стандартного состояния для растворенного вещества часто принимают гипотетическое состояние, которое находится на основании поведения бесконечно разбавленного раствора. Нахождение этого состояния показано на рис. 2-24. Если провести касательную к кривой $f_2(x)$ при $x \rightarrow 0$, то на основании уравнения (2-127) эта касательная пересечет правую ось ординат в точке, ордината которой равна коэффициенту Генри при данных давлении и температуре $K(p, T)$. Состояние, соответствующее этой точке, представляет собой гипотетическое состояние, которое получилось бы при $x \rightarrow 1$, если бы раствор подчинялся уравнению (2-129) при всех концентрациях от 0 до 1.

Очевидно, что при таком выборе стандартного состояния, т. е. при $f_2^{ct}(p, T) = K(p, T)$, активность второго компонента по определению [см. уравнение (1-92)] окажется равной

$$a_2 = \frac{f_2(p, T, x)}{f_2^{ct}(p, T)} = \frac{f_2(p, T, x)}{K(p, T)}. \quad (2-138)$$

При подстановке в (2-138) выражения f_2 для разбавленного раствора [уравнение (2-129)] получим:

$$a_2 = \frac{K(p, T)x}{K(p, T)} = x. \quad (2-139)$$

Таким образом, при таком выборе стандартного состояния активность растворенного вещества в разбавленном растворе также окажется равной его концентрации.

2-4. Растворы электролитов

При рассмотрении в § 2-3 поведения разбавленных растворов мы уже отмечали некоторое различие между растворами неэлектролитов и электролитов. Причина этого различия кроется в том, что собственно процесс растворения электролита в некоторых растворителях, чаще всего в воде, имеет характерные особенности. Если при растворении неэлектролита его молекула в чистом веществе и в растворе остается одной и той же, то при растворении электролита исходные молекулы в той или иной степени диссоциируют, распадаясь на разноименно заряженные ионы. Степень диссоциации в общем случае определяется свойствами растворителя и растворенного вещества и зависит от концентрации. Из-за наличия в растворе электролитов ионов они оказываются проводниками электричества. Электропроводность раствора электролита является его важнейшим свойством, определяющим большое число технических приложений и в то же время позволяющим получить очень ценную информацию о степени диссоциации, а значит, о термодинамических свойствах раствора.

В зависимости от характера изменения степени диссоциации в функции концентрации различают растворы слабых и сильных электролитов. Независимое определение степени диссоциации оказывается возможным при некоторых допущениях на основе измерений электропроводности раствора электролита. Электропроводность, связанная с некоторым ионом, пропорциональна произведению концентрации этого иона на его подвижность. С некоторым приближением подвижность иона можно считать не зависящей от концентрации. Тогда концентрационная зависимость электропроводности связана только с концентрацией иона, а отношение электропроводности к концентрации иона должно быть постоянным независимо от концентрации. В то же время отношение электропроводности раствора к концентрации x всего электролита в целом не будет постоянным и будет изменяться в связи с изменением степени диссоциации. Это отношение называется эквивалентной электропроводностью и обозначается $\Lambda(x)$. В пределе, когда раствор становится бесконечно разбавленным и степень диссоциации достигает 1, Λ достигает предельного значения Λ_0 . Легко показать, что отношение $\Lambda(x)/\Lambda_0$ равно степени диссоциации при концентрации x , т. е. $a(x)$. Действительно, рассмотрим для простоты электролит, представляющий собой соединение АВ, диссоциирующее по схеме



При концентрации этого электролита x и при достаточном разбавлении число его молей в растворе составит:

$$n_{AB} = n_0 x,$$

где n_0 — число молей растворителя.

Если в данном состоянии степень диссоциации составляет $\alpha(x)$, это означает, что в действительности в растворе будет находиться:
 $(1-\alpha)n_{AB} = (1-\alpha)n_0x$ молей соединения AB

и

$\alpha n_{AB} = \alpha n_0x$ молей ионов A^+ и B^- .

Их концентрации при условии малости x составят:

$$\left. \begin{array}{l} x_{AB} = x(1 - \alpha); \\ x_{A^+} = x\alpha; \\ x_{B^-} = x\alpha. \end{array} \right\} \quad (2-141).$$

Как уже отмечалось, проводимость раствора σ может быть определена как сумма проводимостей соответствующих ионов

$$\sigma = \sigma_{A^+} + \sigma_{B^-},$$

причем каждая из проводимостей равна произведению концентрации иона на его подвижность b , принимаемую не зависящей от концентрации.

Тогда

$$\sigma(x) = x_{A^+} b_{A^+} + x_{B^-} b_{B^-}. \quad (2-142)$$

Отсюда, как сказано выше,

$$\frac{\sigma(x)}{x_{A^+}} = b_{A^+} + b_{B^-} = \text{const.}$$

Величина $\Lambda(x)$ по определению может быть записана так:

$$\Lambda(x) = \frac{\sigma(x)}{x}.$$

Подставив в это выражение $\sigma(x)$ по уравнению (2-142), в котором x_{A^+} и x_{B^-} выражены по уравнению (2-141), после сокращений получим:

$$\Lambda(x) = \alpha(b_{A^+} + b_{B^-}) = \alpha \cdot \text{const.} \quad (2-143)$$

Если далее учесть, что Λ_0 соответствует состоянию, при котором $\alpha=1$, то окажется:

$$\frac{\Lambda(x)}{\Lambda_0} = \alpha(x). \quad (2-144)$$

Таким образом, измерения электропроводности в функции концентрации при сделанных предположениях позволяют определить степень диссоциации.

Измерения $\Lambda(x)$ позволяют также определить константу диссоциации для реакции (2-140). По определению [6] константа диссоциации для этой реакции записывается:

$$K = \frac{x_A + x_{B^-}}{x_{AB}} = \frac{x\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (2-145)$$

Выражая $\alpha(x)$ по уравнению (2-144), находим:

$$K = \frac{x [\Lambda(x)/\Lambda_0]^2}{1 - \Lambda(x)/\Lambda_0}. \quad (2-146)$$

В теории разбавленных электролитов вместо мольной концентрации x обычно используют пропорциональную ей моляльность (см. § 1-3) и записывают константу диссоциации следующим образом:

$$K = \frac{m\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{m [\Lambda/\Lambda_0]^2}{1 - \Lambda/\Lambda_0}. \quad (2-147)$$

Опыты показывают, что для ряда растворов электролитов степень диссоциации существенно зависит от концентрации, стремясь к 1 при $x \rightarrow 0$, а константа диссоциации при постоянной температуре действительно является практически постоянной в достаточно широком интервале концентраций. Вещества, образующие такие растворы, называются слабыми электролитами. Примером их являются органические кислоты и соли органических кислот.

Ниже приведены найденные экспериментально значения констант диссоциации в водном растворе угольной кислоты при 298 К в функции моляльности раствора. При изменении моляльности более чем на порядок константа диссоциации практически не изменяется:

$m \cdot 10^3$	0,001878	0,001924	0,00512	0,01086	0,02165	0,03274
$K \cdot 10^3$	4,310	4,304	4,324	4,322	4,326	4,324

Из сказанного ясно, что к растворам слабых электролитов при небольших концентрациях применимы законы разбавленных растворов при условии, что в соответствующие соотношения вместо концентрации электролита x будет поставлена истинная концентрация $x_{\text{ист}}$ с учетом диссоциации. Из уравнений (2-141) следует, что при данной степени диссоциации электролита α суммарная концентрация его молекул и образовавшихся в результате диссоциации ионов составит:

$$x_{\text{ист}} = x(1 + \alpha), \quad (2-148)$$

где множитель $1 + \alpha$ часто называют коэффициентом Вант-Гоффа.

С учетом истинной концентрации закон Генри для слабого электролита следует записать не в форме (2-129), а следующим образом:

$$f_2(p, T, x) = K(p, T)x(1 + \alpha). \quad (2-149)$$

С учетом того, что при $x \rightarrow 0$ $a \rightarrow 1$, коэффициент Генри в разбавленном растворе слабого электролита не будет равен пределу отношения f_2/x при $x \rightarrow 0$.

Из уравнения (2-149) очевидно, что

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{f_2(p, T, x)}{x} = 2K(p, T). \quad (2-150)$$

Наряду со слабыми существуют сильные электролиты, растворы которых не подчиняются законам разбавленных растворов ни при каких сколь угодно малых концентрациях. К этому классу электролитов относятся сильные кислоты и их соли. Отличительной особенностью сильных электролитов является то, что они практически полностью диссоциированы не только в бесконечно разбавленных растворах, но и при больших концентрациях. Однако просто рассматривать раствор сильного электролита как полностью диссоциированный идеальный раствор не удается даже при очень малых концентрациях. Это связано с тем, что в растворах сильных электролитов между разноименно заряженными ионами действуют электростатические силы, сравнительно слабо убывающие с расстоянием, приводящие к тому, что сама постановка вопроса о степени диссоциации становится в известном смысле условной. Раствор сильного электролита можно в принципе рассматривать как либо полностью диссоцииированную систему с сильно взаимодействующими ионами, либо частично диссоцииированную, в которой ионы, находящиеся на достаточно близких расстояниях, могут считаться связанными в молекулу. В связи с неоднозначностью этой трактовки для растворов сильных электролитов большое значение имеет вопрос о выборе стандартного состояния для растворенного вещества.

Пусть вещество АВ, растворенное в воде, является сильным электролитом. Тогда, если оно диссоциирует по реакции (2-140), термодинамическую константу равновесия для этой реакции можно записать следующим образом:

$$K_a = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}}, \quad (2-151)$$

где a_{A^+} , a_{B^-} и a_{AB} — соответственно активности указанных ионов и недиссоциированной молекулы.

Очевидно, что константа K_a должна быть при данной температуре не зависящей от концентрации.

При бесконечном разбавлении раствора взаимодействие между ионами стремится к нулю и при условии полной диссоциации активности a_{A^+} и a_{B^-} могут быть приняты равными концентрациям или моляльностям соответствующих ионов или, что то же, концентрации исходного соединения АВ. Но активность a_{AB} остается при этом неизвестной из-за

невозможности однозначного определения концентрации недиссоциированных молекул.

Поскольку активность вообще определена с точностью до некоторого множителя, определяемого выбором стандартного состояния, удобно выбрать стандартное состояние для вещества АВ так, чтобы константа равновесия K_a в уравнении (2-151) стала тождественно равна единице.

Тогда для всех концентраций будет справедливо:

$$a_A + a_{B^-} = a_{AB}. \quad (2-152)$$

Уравнение (2-152) по существу определяет активность соединения АВ как произведение активностей соответствующих ионов. В общем случае это уравнение записывают так:

$$a_+ a_- = a_2, \quad (2-153)$$

где a_2 — активность недиссоциированного растворенного вещества.

Как уже отмечалось, при бесконечном разбавлении активности обоих ионов одинаковы и равны концентрации растворенного вещества. Следовательно, для этого состояния будет справедливо:

$$a_+ = a_- = a_2^{1/2}. \quad (2-154)$$

При повышенных концентрациях равенство активностей ионов в общем случае нарушается. Поэтому в расчетах используют среднегеометрическую активность ионов a_\pm , определяемую уравнением:

$$a_\pm = \sqrt{a_+ a_-}. \quad (2-155)$$

Из уравнения (2-153) следует, что при всех концентрациях

$$a_\pm = a_2^{1/2}. \quad (2-156)$$

В более сложных случаях, когда растворенное вещество диссоциирует не на два, а на число ионов, равное $v=v_++v_-$, уравнения (2-153) и (2-156) приобретают следующий вид:

$$a_+^v + a_-^v = a_2$$

и

$$a_\pm = (a_2)^{1/v}. \quad (2-156a)$$

При анализе растворов сильных электролитов используют и среднегеометрический коэффициент активности (см. § 2-2), определяемый уравнением

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{x}$$

или

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m} \quad (2-157)$$

В § 2-2 мы показали, что в общем случае избыточные функции растворов, связанные с неидеальностью, могут быть выражены через коэффициенты активности. В растворах сильных электролитов неидеальность определяется электростатическим взаимодействием, что дает возможность записать аналогично уравнению (2-107):

$$vRT \ln \gamma_{\pm} = \Delta \mu_2^{\text{изб}} = \mu_2^{\text{эл}}, \quad (2-158)$$

где $\mu_2^{\text{эл}}$ представляет собой вклад электростатических сил в химический потенциал растворенного вещества.

Коэффициент v в левой части уравнения (2-158) учитывает связь между a_{\pm} и a_2 по уравнению (2-156а).

Коэффициент активности раствора сильного электролита может быть определен из экспериментальных данных по термодинамическим свойствам раствора подобно тому, как это показано в гл. 5 при анализе различных фазовых равновесий.

Однако представляет интерес получить возможность вычислять этот коэффициент хотя бы для достаточно разбавленных растворов, не прибегая к прямому эксперименту, как это было показано для растворов нейтронов или растворов слабых электролитов.

Такую возможность дает теория Дебая—Гюкеля, основывающаяся на прямом расчете сил взаимодействия между ионами исходя из анализа электростатического потенциала в системе взаимодействующих частиц, несущих заряд eZ_i и находящихся в среде с диэлектрической проницаемостью D_i .

Эта теория при некоторых допущениях дает для коэффициента активности разбавленного раствора сильного электролита следующую формулу:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 |Z_+ Z_-|}{2DkT} K, \quad (2-159)$$

где e — заряд электрона; Z_+ и Z_- — валентности соответствующих ионов; D — диэлектрическая постоянная растворителя; k — постоянная Больцмана.

Коэффициент K представляет собой параметр, связывающий локальную плотность заряда ионов с локальным электростатическим потенциалом в линеаризованном уравнении. Этот параметр выражается следующим образом:

$$K^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum_i N_i Z_i^2, \quad (2-160)$$

где N_i — число соответствующих ионов в 1 см³ раствора. Суммирование ведется по всем типам ионов.

При получении окончательного выражения для коэффициента активности в приведенные выражения обычно вводят так называемую ионную силу I , определяемую соотношением

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2, \quad (2-161)$$

где m_i — моляльность соответствующего иона.

При подстановке значения K по уравнению (2-160) в уравнение (2-159) и с учетом (2-161) после ряда преобразований получается следующая формула, позволяющая определить коэффициент активности сильного электролита в весьма разбавленном растворе:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |Z_+ Z_-| I^{1/2}, \quad (2-162)$$

где коэффициент A_{γ} зависит только от свойств растворителя и выражается следующей формулой

$$A_{\gamma}^2 = \frac{2\pi N_0 d_1}{1000} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^3. \quad (2-163)$$

Здесь N_0 — число Авогадро; d_1 — плотность растворителя. Формула (2-162) носит название уравнения Дебая — Гюккеля.

Для разных растворителей коэффициенты A_{γ} табулированы в функции температуры. Ниже приводятся значения A_{γ} для воды при $p = 0,1$ МПа.

$t, {}^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
A_{γ}	0,492	0,499	0,507	0,517	0,524	0,534	0,545	0,556	0,569	0,582	0,596

Таким образом, уравнение Дебая — Гюккеля дает коэффициент активности электролита в весьма разбавленном растворе. Зная коэффициент активности, можно, пользуясь формулами, приведенными в § 2-3, вычислить все необходимые избыточные термодинамические функции, связанные с неидеальностью этого раствора.

Для более концентрированных растворов необходимые сведения о свойствах растворов сильных электролитов следует, как правило, получать из прямых экспериментов.

3-1. Общие условия фазового равновесия

В общих курсах термодинамики показывается [7—9], что для различных условий сопряжения термодинамической системы с окружающей средой существуют критерии равновесия, достигающие в состоянии равновесия экстремальных значений. Эти критерии равновесия получаются чисто термодинамическими методами, исходя из 1-го и 2-го законов термодинамики, и имеют поэтому столь же универсальное значение, как и сами эти законы.

В частности, для закрытых систем, которые могут обмениваться с окружающей средой энергией только в форме теплоты и работы изменения объема, критериями равновесия являются:

для изолированной системы ($U=\text{const}$, $V=\text{const}$) — максимум энтропии ($S=S_{\max}$, $dS=0$);

для системы с постоянными V и T — минимум энергии Гельмгольца ($A=A_{\min}$, $dA=0$);

для системы с постоянными p и T — минимум энергии Гиббса ($G=G_{\min}$, $dG=0$).

Еще раз подчеркнем, что применимость того или иного критерия равновесия определяется только условиями сопряжения системы с окружающей средой и не зависит от конкретных особенностей системы. Это позволяет, в частности, применять эти критерии и к растворам.

Из приведенных выше общих условий равновесия легко получаются условия, которым должны удовлетворять термодинамические параметры систем, находящихся в состоянии равновесия. Получим эти условия для системы (раствора), состоящей из l компонентов и m фаз. Так как в общих курсах термодинамики доказывается, что температура и давление во всех частях любой термодинамической системы, находящейся в термодинамическом равновесии и не подверженной действию каких-либо силовых полей, должны быть одинаковы, то для простоты рассмотрения примем далее для анализируемой системы в качестве условий сопряжения с окружающей средой условия $T=\text{const}$ и $p=\text{const}$. Тогда,

как указано выше, общим критерием равновесия для такой системы является условие

$$G = G_{\min}; \quad dG = 0. \quad (3-1)$$

Для выяснения детальных условий равновесия в такой системе осуществим виртуальный процесс, не нарушающий ни условий сопряжения с окружающей средой, ни общих условий равновесия (3-1). Таким процессом может быть переход некоторых количеств компонентов раствора из одной фазы в другие. Если в качестве меры количества вещества принять количество молей того или иного компонента, то рассматриваемый виртуальный процесс в общем случае сводится к изобарно-изотермическому изменению количеств молей всех компонентов во всех фазах:

$$dn_1^{(1)}, \quad dn_2^{(1)}, \dots, \quad dn_l^{(1)}, \quad dn_1^{(2)}, \quad dn_2^{(2)}, \dots, \quad dn_l^{(2)}, \quad \dots, \quad dn_1^{(k)}, \quad dn_2^{(k)}, \quad \dots, \quad dn_l^{(k)}, \quad \dots, \quad dn_1^{(m)}, \quad dn_2^{(m)}, \dots, \quad dn_l^{(m)}.$$

Здесь и далее нижний индекс обозначает номер компонента, а верхний — номер фазы.

Поскольку энергия Гиббса является аддитивной величиной, то ее значение для всей системы может быть найдено как сумма энергий Гиббса для отдельных фаз (если пренебречь особенностями межфазных слоев):

$$G = \sum_{k=1}^m G^{(k)}. \quad (3-2)$$

Тогда на основании (3-1) общим условием равновесия в рассматриваемой системе будет:

$$dG = \sum_{k=1}^m dG^{(k)} = 0. \quad (3-3)$$

Изменение энергии Гиббса каждой фазы в результате рассматриваемого виртуального процесса можно записать следующим образом:

$$dG^{(k)} = \sum_{i=1}^l \left(\frac{\partial G^{(k)}}{\partial n_i^{(k)}} \right)_{p, T, n_j \ (j \neq i)} dn_i^{(k)}. \quad (3-4)$$

Но на основании уравнения (1-48) производные в уравнении (3-4) представляют собой химические потенциалы соответствующих компонентов в данной фазе, что позволяет переписать уравнение (3-4) так:

$$dG^{(k)} = \sum_{i=1}^l \mu_i^{(k)} dn_i^{(k)}. \quad (3-5)$$

С учетом (3-5) общее условие равновесия (3-3) приобретает следующий вид:

$$dG = \sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^l \mathfrak{p}_i^{(k)} dn_i^{(k)} = 0. \quad (3-6)$$

Для удобства дальнейшего анализа запишем условие (3-6) в виде матрицы:

В уравнениях (3-6) и (3-7) не все dn можно считать независимыми. Из условий сохранения количеств каждого компонента следует:

$$\sum_{k=1}^m d n_i^{(k)} = 0^* \quad (i=1, 2, \dots, l). \quad (3-8)$$

Тогда для того, чтобы условие (3-7) соблюдалось при всех возможных dn , совместимых с (3-8), необходимо и достаточно, чтобы все химические потенциалы в данном столбце матрицы (3-7) были одинаковы, т. е. чтобы выполнялись равенства:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(m)}; \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(m)}; \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} = \dots = \mu_l^{(m)}. \end{array} \right\} \quad (3-9)$$

Равенства (3-9) наряду с ранее оговоренными условиями $p=\text{idem}$ и $T=\text{idem}$ представляют собой детальные условия равновесия в многофазной многокомпонентной системе.

Равенства (3-9), означающие, что при равновесии химические потенциалы любого компонента должны быть одинаковы во всех равновесно сосуществующих фазах, еще раз подчеркивают смысл химического потенциала как обобщенной силы, определяющей возможности перехода вещества из одной системы (фазы) в другую.

* Стого говоря, условие (3-8) не является универсальным. Возможны случаи, когда при переходе компонента из одной фазы в другую изменяется его мольная масса. Таким образом, более правильно говорить о постоянстве массы каждого компонента m

$$\sum_{k=1}^m dm_i^{(k)} = 0.$$

Однако в большинстве задач условие (3-8) оказывается справедливым.

Из общего курса термодинамики известно, что для чистого вещества одновременно в равновесии может находиться не более трех фаз. Представляет интерес выяснить, каково максимальное количество фаз, которое может равновесно сосуществовать в l -компонентной системе. С этой целью вспомним (см. гл. 1), что свойства гомогенного l -компонентного раствора, т. е. каждой фазы рассматриваемой нами системы, определяются заданием $2 + (l-1)$ независимых параметров. Если система имеет m фаз, то общее число параметров, которое должно быть известно, для ее однозначного описания с учетом того, что температура и давление во всех фазах одинаковы, составит:

$$2 + m(l-1).$$

Но условия равновесия (3-9) приводят к тому, что не все эти параметры окажутся независимыми. Условия (3-9) по существу являются неявными связями между этими параметрами, поскольку каждый химический потенциал в (3-9) — функция ρ , T и концентраций. Число дополнительных связей, налагаемых условиями равновесия (3-9), равно числу независимых равенств, или $l(m-1)$ (в каждой строке $m-1$ равенство, а всего l строк).

Таким образом, число действительно независимых параметров, которые должны однозначно определить все свойства рассматриваемой системы — число степеней свободы — определяется разностью

$$F = 2 + m(l-1) - l(m-1) = 2 + l - m. \quad (3-10)$$

Выражение (3-10) носит наименование правила фаз Гиббса. Это правило оказывается чрезвычайно полезным при анализе фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Из него, в частности, следует наибольшее число фаз, которые могут равновесно сосуществовать в данной системе. Очевидно, что максимально возможное число равновесно сосуществующих фаз соответствует числу степеней свободы, равному нулю. Тогда из (3-10) следует, что

$$m_{\max} = l + 2. \quad (3-11)$$

Это означает, в частности, что в двухкомпонентном растворе одновременно могут находиться в равновесии четыре фазы (например, две твердые, жидкая и парообразная).

Как видно из вывода правила фаз Гиббса, наличие фазового равновесия уменьшает число независимых переменных, однозначно определяющих свойства системы, сводя его при максимально возможном количестве фаз к нулю. Это означает, что область существования фазовых равновесий всегда должна быть более узкой, чем область существования отдельных фаз. В частности, область чистого однофазного вещества определяется его термодинамической поверхностью в p , v , T -координатах, но область двухфазных состояний изображается на этой поверхности только отдельными линиями, а область трехфазных состояний —

единственной, так называемой тройной точкой. Аналогичное положение существует и для растворов. Например, область существования однородного бинарного раствора представляет собой гиперповерхность в четырехмерном пространстве p, v, T, x . Область двухфазных состояний представляется здесь обычной поверхностью, трехфазных — линией, а четырехфазных — точкой. Уравнения этих областей существования могут быть получены из условий (3-9) так же, как для чистого вещества получается уравнение Клапейрона — Клаузиуса.

Рассмотрим для простоты бинарный двухфазный раствор, для которого уравнения (3-9) могут быть записаны следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \mu'_1(p, T, x') &= \mu''_1(p, T, x''); \\ \mu'_2(p, T, x') &= \mu''_2(p, T, x''). \end{aligned} \right\} \quad (3-12)$$

Здесь одним и двумя штрихами обозначены соответственно первая и вторая фазы.

Из четырех величин (p, T, x' и x''), выбранных для однозначного описания свойств данной системы, условия (3-12) оставляют независимыми только две¹. Следовательно, любая интенсивная термодинамическая величина, например мольный объем или мольная энтропия, могут быть представлены как функции двух независимых переменных. Но уравнение (3-12) дает связи между p, T, x' и x'' в неявном виде. Покажем, что во всяком случае связь между их дифференциалами может быть получена явно.

Если состояние с параметрами p, T, x' и x'' является состоянием двухфазного равновесия, то для того, чтобы в смежном с ним состоянии, отличающемся на dp, dT, dx' и dx'' , также могли равновесно существовать эти две фазы, должны выполняться следующие условия:

$$d\mu'_1 = d\mu''_1 \text{ и } d\mu'_2 = d\mu''_2,$$

или

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial p} \right)_{T, x'} dp + \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial T} \right)_{p, x'} dT + \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial x'} \right)_{p, T} dx' &= \\ = \left(\frac{\partial \mu''_1}{\partial p} \right)_{T, x''} dp + \left(\frac{\partial \mu''_1}{\partial T} \right)_{p, x''} dT + \left(\frac{\partial \mu''_1}{\partial x''} \right)_{p, T} dx''; \\ \left(\frac{\partial \mu'_2}{\partial p} \right)_{T, x'} dp + \left(\frac{\partial \mu'_2}{\partial T} \right)_{p, x'} dT + \left(\frac{\partial \mu'_2}{\partial x'} \right)_{p, T} dx' &= \\ = \left(\frac{\partial \mu''_2}{\partial p} \right)_{T, x''} dp + \left(\frac{\partial \mu''_2}{\partial T} \right)_{p, x''} dT + \left(\frac{\partial \mu''_2}{\partial x''} \right)_{p, T} dx''. \end{aligned} \right\} \quad (3-13)$$

¹ Подчеркнем, что в конкретных задачах любые две из четырех исходных величин могут приниматься за независимые переменные.

С учетом (1-58) и (1-59) эти уравнения можно переписать еще и так:

$$\left. \begin{aligned} \bar{v}'_1 dp - \bar{s}'_1 dT + \left(\frac{\partial \mu'_1}{\partial x'} \right)_{p,T} dx' &= \bar{v}''_1 dp - \bar{s}''_1 dT + \left(\frac{\partial \mu''_1}{\partial x''} \right)_{p,T} dx''; \\ \bar{v}'_2 dp - \bar{s}'_2 dT + \left(\frac{\partial \mu'_2}{\partial x'} \right)_{p,T} dx' &= \bar{v}''_2 dp - \bar{s}''_2 dT + \left(\frac{\partial \mu''_2}{\partial x''} \right)_{p,T} dx''. \end{aligned} \right\} \quad (3-14)$$

Поскольку на основании (1-49) химический потенциал представляет собой парциальную мольную энергию Гиббса, то для него по аналогии с уравнениями (1-32) и (1-33) можно записать:

$$\mu_1 = \tilde{g} - \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial x} \right)_{p,T} x; \quad (3-15)$$

$$\mu_2 = \tilde{g} + \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial x} \right)_{p,T} (1-x). \quad (3-16)$$

Дифференцируем (3-15) и (3-16) по x и получим:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial x^2} \right)_{p,T}; \quad (3-17)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial x^2} \right)_{p,T} \quad (3-18)$$

Подстановка (3-17) и (3-18) в (3-14) после группировки членов дает:

$$\left. \begin{aligned} (\bar{v}''_1 - \bar{v}'_1) dp - (\bar{s}''_1 - \bar{s}'_1) dT + x' \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx' - x'' \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx'' &= 0; \\ (\bar{v}''_2 - \bar{v}'_2) dp - (\bar{s}''_2 - \bar{s}'_2) dT - (1-x') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx' + \\ + (1-x) \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx'' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3-19)$$

Два уравнения (3-19) дают связь между четырьмя дифференциалами: dp , dT , dx' и dx'' . При совместном решении этих уравнений любой из дифференциалов может быть исключен, тогда останется одно уравнение, содержащее три дифференциала. Это и будет дифференциальным уравнением искомой поверхности.

Умножим, например, первое из уравнений (3-19) на $1-x''$, а второе — на x'' , после чего сложим оба уравнения почленно. Затем подобным же образом сначала умножим первое уравнение на $1-x'$, а второе — на x' и также почленно сложим оба уравнения.

В результате этих преобразований получим:

$$\left. \begin{aligned} & [(1-x'') (\bar{s}'_1 - \bar{s}'_1) + x'' (\bar{s}'_2 - \bar{s}'_2)] dT - [(1-x'') (\bar{v}'_1 - \bar{v}'_1) + \\ & + x'' (\bar{v}'_2 - \bar{v}'_2)] dp = (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx'; \\ & [(1-x') (\bar{s}''_1 - \bar{s}'_1) + x' (\bar{s}''_2 - \bar{s}'_2)] dT - [(1-x') (\bar{v}'_1 - \bar{v}'_1) + \\ & + x' (\bar{v}''_2 - \bar{v}'_2)] dp = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx''. \end{aligned} \right\} \quad (3-20)$$

Уравнения (3-20) могут быть значительно упрощены преобразованием выражений, стоящих в квадратных скобках. Преобразуем для примера выражение $(1-x'') (\bar{s}''_1 - \bar{s}'_1) + x'' (\bar{s}''_2 - \bar{s}'_2)$:

$$\begin{aligned} & (1-x'') (\bar{s}''_1 - \bar{s}'_1) + x'' (\bar{s}''_2 - \bar{s}'_2) = \\ & = [(1-x'') \bar{s}''_1 + x'' \bar{s}''_2] - [(1-x'') \bar{s}'_1 + x'' \bar{s}'_2] = \\ & = \tilde{s}'' - [(1-x'') \bar{s}'_1 + x'' \bar{s}'_2], \end{aligned}$$

где \tilde{s}'' — мольная энтропия второй фазы.

Заменим значения \bar{s}'_1 и \bar{s}'_2 при помощи уравнений типа (1-32) и (1-33) и окончательно получим:

$$(1-x'') (\bar{s}'_1 - \bar{s}'_1) + x'' (\bar{s}'_2 - \bar{s}'_2) = \tilde{s}'' - \tilde{s}' - (x'' - x') \left(\frac{\partial \tilde{s}'}{\partial x'} \right)_{p,T}, \quad (3-21)$$

где \tilde{s}' — мольная энтропия первой фазы.

После аналогичных преобразований других выражений, стоящих в квадратных скобках в уравнениях (3-20), получим следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} & \left[(\tilde{s}'' - \tilde{s}') - (x'' - x') \left(\frac{\partial \tilde{s}'}{\partial x'} \right) \right] dT - [(\tilde{v}' - \tilde{v}') - \\ & - (x'' - x') \left(\frac{\partial \tilde{v}'}{\partial x'} \right)] dp + (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right) dx' = 0; \\ & \left[(\tilde{s}' - \tilde{s}'') - (x' - x'') \left(\frac{\partial \tilde{s}''}{\partial x''} \right) \right] dT - [(\tilde{v}' - \tilde{v}'') - \\ & - (x' - x'') \left(\frac{\partial \tilde{v}''}{\partial x''} \right)] dp + (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right) dx'' = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3-22)$$

Рассмотрим, что представляют собой выражения, стоящие в квадратных скобках уравнений (3-22).

Пусть из n' молей первой фазы образуется $d n''$ молей второй фазы. В результате этого количество первой фазы уменьшится и станет рав-

ным $n' - dn''$; при этом изменяется энтропия и объем системы. Изменение, например, энтропии всей системы в этом случае может быть определено из следующего выражения:

$$\begin{aligned} dS = & [(n' - dn'') (\tilde{s}' + d\tilde{s}') + \tilde{s}'' dn''] - n' s' = \\ = & (\tilde{s}'' - \tilde{s}') dn'' + n' d\tilde{s}'. \end{aligned} \quad (3-23)$$

Одновременно за счет образования второй фазы произойдет изменение концентрации первой фазы на величину dx' . Уравнением материального баланса для второго компонента в исследуемом процессе будет:

$$[(n' - dn'') (x' + dx') + dn'' x''] - n' x' = 0, \quad (3-24)$$

откуда

$$\frac{n'}{dn''} = (x' - x'') \frac{1}{dx'},$$

Увеличение энтропии $\Delta\tilde{s}'' - \tilde{s}'$ всей системы в рассматриваемом процессе, отнесенное к 1 молю образуемой (второй) фазы, в соответствии с уравнениями (3-23) и (3-24) будет равно:

$$\Delta\tilde{s}'' - \tilde{s}' = (\tilde{s}'' - \tilde{s}') - (x'' - x') \left(\frac{\partial \tilde{s}'}{\partial x'} \right)_{p, T}, \quad (3-25)$$

что совпадает с выражением в первой квадратной скобке (3-22).

Аналогично можно показать, что приращение объема $\Delta\tilde{v}'' - \tilde{v}'$ в процессе образования второй фазы из весьма большого количества равновесной первой фазы, отнесенное к 1 молю образуемой (второй) фазы, может быть определено из уравнения

$$\Delta\tilde{v}'' - \tilde{v}' = (\tilde{v}'' - \tilde{v}') - (x'' - x') \left(\frac{\partial \tilde{v}'}{\partial x'} \right)_{p, T}, \quad (3-26)$$

что совпадает со второй квадратной скобкой в (3-22).

При образовании бесконечно малых количеств первой фазы из весьма больших количеств второй фазы соответствующие величины $\Delta\tilde{s}'' - \tilde{s}'$ и $\Delta\tilde{v}'' - \tilde{v}'$ определяют из выражений, подобных уравнениям (3-23) и (3-24):

$$\Delta\tilde{s}'' - \tilde{s}' = (\tilde{s}' - \tilde{s}'') - (x' - x'') \left(\frac{\partial \tilde{s}'}{\partial x''} \right)_{p, T} \quad (3-27)$$

и

$$\Delta\tilde{v}'' - \tilde{v}' = (\tilde{v}' - \tilde{v}'') - (x' - x'') \left(\frac{\partial \tilde{v}'}{\partial x''} \right)_{p, T}. \quad (3-28)$$

Используя (3-25)–(3-28), можно переписать уравнения (3-22) следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\bar{s}''''dT - \Delta\tilde{v}''''dp + (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right) dx' &= 0; \\ \Delta\tilde{s}'''dT - \Delta\tilde{v}'''dp + (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right) dx'' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3-29)$$

Поскольку рассмотренные процессы фазовых переходов совершаются при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$, значения $\Delta\tilde{g}$ в (3-29) можно выразить через соответствующие количества теплоты:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\tilde{s}'''' &= \frac{q''''}{T}; \\ \Delta\tilde{s}''' &= \frac{q'''}{T}, \end{aligned} \right\} \quad (3-30)$$

где q'''' — количество теплоты, необходимое для равновесного образования при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ 1 моля второй фазы из весьма большого количества первой фазы; q''' — количество теплоты, необходимое для образования 1 моля первой фазы из весьма большого количества второй фазы.

Смысл теплот q'''' и q''' будет дополнительно разъяснен в гл. 6.

Согласно уравнениям (3-30) уравнения (3-29) можно переписать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\tilde{q}''''}{T}dT - \Delta\tilde{v}''''dp + (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right) dx' &= 0; \\ \frac{\tilde{q}'''}{T}dT - \Delta\tilde{v}'''dp + (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right) dx'' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3-31)$$

Уравнения (3-31) играют в теории фазовых равновесий бинарных растворов такую же роль, что и уравнение Клапейрона — Клаузиуса для чистого вещества. Действительно, из этих уравнений непосредственно можно получить связь между давлением и температурой для двухфазных равновесий. Но в отличие от чистого вещества эта связь в общем случае не однозначна, ибо в соответствии с правилом фаз Гиббса двухфазная бинарная система имеет две степени свободы. Поэтому, чтобы связь между p и T стала однозначной, необходимо задать какую-нибудь дополнительную независимую переменную, например x' или x'' . Тогда

из уравнений (3-29) или (3-31) можно получить два уравнения, аналогичных уравнению Клапейрона — Клаузиуса:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x'} = \frac{\tilde{q}' - ''}{T \Delta \tilde{v}' - ''}; \quad (3-32)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{x''} = \frac{\tilde{q}'' - '}{T \Delta \tilde{v}'' - '}. \quad (3-33)$$

Следует отметить, что величины $\tilde{q}' - ''$ и $\tilde{q}'' - '$ так же, как и $\Delta \tilde{v}' - ''$ и $\Delta \tilde{v}'' - '$, в общем случае различны не только по знаку, но и по абсолютной величине.

Из уравнений (3-31) можно получить и другие возможные связи между независимыми переменными, в частности связи между p и x' или p и x'' при $T = \text{const}$, связи между T и x' или T и x'' при $p = \text{const}$ и, наконец, связи между x' и x'' при $p = \text{const}$ или при $T = \text{const}$.

Например, из (3-31) при условии $T = \text{const}$ следует:

$$\left. \begin{aligned} (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right) dx' &= \Delta \tilde{v}' - '' dp; \\ (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right) dx'' &= \Delta \tilde{v}'' - ' dp. \end{aligned} \right\} \quad (3-34)$$

После почлененного деления уравнений (3-34) получим:

$$\left(\frac{\partial x''}{\partial x'} \right)_T = - \frac{\Delta \tilde{v}'' - '}{\Delta \tilde{v}' - ''} \frac{\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right)}{\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right)}. \quad (3-35)$$

Уравнение (3-35) выведено при условии $T = \text{const}$. Аналогично из (3-31) можно получить зависимость между составами двух равновесных фаз при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial x''}{\partial x'} \right)_p = - \frac{q'' - '}{q' - ''} \frac{\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right)}{\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}''}{\partial x''^2} \right)}. \quad (3-36)$$

Из уравнений (3-34) можно также получить:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x'} \right)_T = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \tilde{g}'}{\partial x'^2} \right) \frac{1}{\Delta \tilde{v}' - ''}; \quad (3-37)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x''}\right)_T = (x' - x'') \left(\frac{\partial^2 g''}{\partial x''^2}\right) \frac{1}{\Delta g''_T}, \quad (3-38)$$

Аналогично могут быть определены и производные $\left(\frac{\partial T}{\partial x'}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial x''}\right)_p$.

3-2. Условия устойчивости для многокомпонентных систем

Анализ устойчивости различных состояний термодинамических систем, состоящих из чистых веществ, проводимый в общих курсах термодинамики, приводит к двум универсальным критериям, знак которых позволяет судить об устойчивости соответствующего состояния. В соответствии с этим анализом устойчивые состояния характеризуются условиями:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \leq 0; \quad (3-39)$$

$$c_v \geq 0. \quad (3-40)$$

Неустойчивые состояния характеризуются противоположными знаками в неравенствах (3-39) и (3-40).

Понятия устойчивости в термодинамике формулируются в связи с реакцией системы на те или иные возмущения при заданных условиях сопряжения с окружающей средой. Если система, будучи выведена из некоторого состояния внешним возмущением или флуктуацией, вновь вернется в это состояние после прекращения действия возмущения, то такое состояние представляет собой состояние устойчивого равновесия. Механическим аналогом состояния устойчивого равновесия является состояние шарика, находящегося на дне достаточно глубокой впадины (рис. 3-1). Наряду с этим бывают состояния относительно устойчивые или метастабильные. Для них неравенства (3-39) и (3-40) также выполняются, однако если на систему, находящуюся в метастабильном состоянии, подействует возмущение больше определенного порога, то система не вернется в исходное состояние и перейдет в другое, более устойчивое. Механический аналог метастабильного состояния — шарик, лежащий в неглубокой лунке на склоне горы (рис. 3-2). Наконец, неустойчивые, или лабильные, состояния характеризуются противоположными знаками в неравенствах (3-39) и (3-40); система, находящаяся в лабильном состоянии при сколь угодно малых возмущениях, не возвращается в исходное состояние. Поскольку в любых реальных системах имеются хотя бы малые возмущающие флуктуации, то лабильные состояния не могут существовать совсем. Механиче-

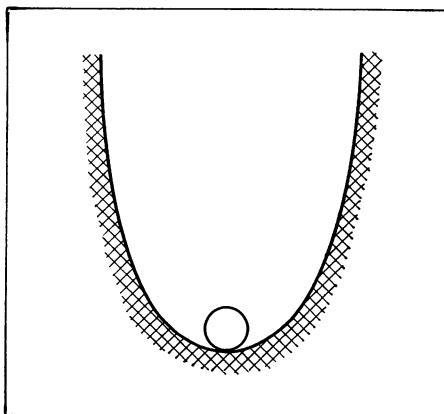


Рис. 3-1. Механический аналог устойчивого равновесия.

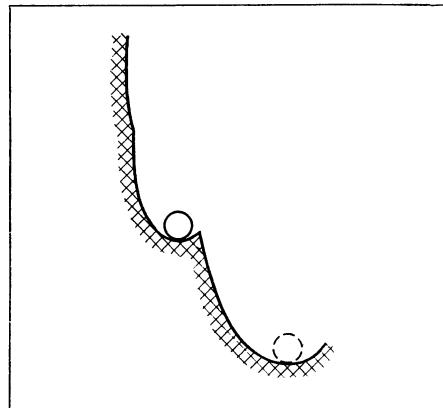


Рис. 3-2. Механический аналог метастабильного состояния.

ским аналогом лабильного состояния является шарик, лежащий на вершине горки (рис. 3-3).

Критерии (3-39) и (3-40) получаются из анализа реакции системы на те или иные возмущения. Например, пусть m кг чистого вещества находится в постоянном объеме V и поддерживается при температуре T (рис. 3-4). При этих условиях в состоянии равновесия давление вещества равно p . Удельный объем вещества составляет $v=V/m$, причем, так как $V=\text{const}$ и $m=\text{const}$, он должен в среднем оставаться постоянным.

Пусть в такой системе произошло возмущение, в результате которого часть вещества Δm перешла из объема V_1 в объем V_2 , а удельные объемы стали соответственно равны $v_1=v+\Delta v_1$ и $v_2=v+\Delta v_2$, причем очевидно, что $\Delta v_1>0$ и $\Delta v_2<0$. В результате этого возмущения в объемах V_1 и V_2 давления станут равными (если Δv_1 и Δv_2 малы):

$$p_1 = p + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \Delta v_1; \quad (3-41)$$

$$p_2 = p + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \Delta v_2. \quad (3-42)$$

После того, как возмущение прекратится и система будет представлена самой себе, в ней начнутся процессы, ведущие к равновесию. В данном примере, для принятых условий сопряжения с окружающей средой эти процессы должны удовлетворять условию

$$dA < 0, \quad (3-43)$$

ибо в состоянии равновесия система должна достигнуть минимума энергии Гельмгольца:

$$A = A_{\min}.$$

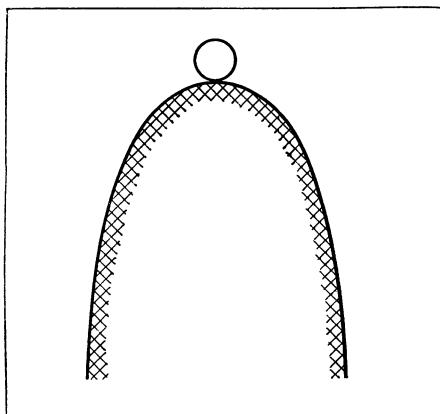


Рис. 3-3. Механический аналог лабильного состояния.

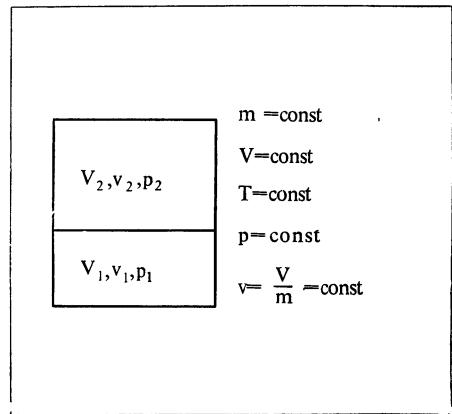


Рис. 3-4. К выводу критерия (3-39).

Запишем A в конце возмущения как

$$A = A_1 + A_2,$$

и, следовательно,

$$dA = dA_1 + dA_2 = \left(\frac{\partial A_1}{\partial v_1} \right)_T dv_1 + \left(\frac{\partial A_2}{\partial v_2} \right)_T dv_2. \quad (3-44)$$

По смыслу производных и условию (3-43) запишем:

$$-p_1 dv_1 - p_2 dv_2 < 0. \quad (3-45)$$

Выражения dv_1 и dv_2 можно найти из следующих соображений. Поскольку $v = V/m$, то

$$dv = -\frac{V}{m^2} dm = -v \frac{dm}{m}. \quad (3-46)$$

Записываем это выражение для dv_1 и dv_2 :

$$dv_1 = -v \frac{dm_1}{m_1}; \quad dv_2 = -v \frac{dm_2}{m_2}. \quad (3-47)$$

Подставим (3-47) в (3-45) и после сокращения получим:

$$\frac{p_1 dm_1}{m_1} + \frac{p_2 dm_2}{m_2} < 0. \quad (3-48)$$

Поскольку m_1 и m_2 выбраны произвольно, то для выполнения неравенства (3-48) необходимо, чтобы выполнялось

$$p_1 dm_1 + p_2 dm_2 < 0. \quad (3-49)$$

Если мы хотим, чтобы после устранения возмущения система возвращалась к исходному состоянию, мы должны потребовать, чтобы масса в системе распределилась прежним образом, для чего необходимо:

$$dm_1 > 0, \text{ а } dm_2 < 0.$$

Кроме того, поскольку масса всей системы неизменна,

$$|dm_1| = |dm_2|.$$

С учетом этих соотношений неравенство (3-49) примет вид:

$$p_1 - p_2 < 0, \quad (3-50)$$

или

$$p_2 > p > p_1. \quad (3-51)$$

Неравенство (3-51), в частности, означает, что второй член в (3-41) должен быть отрицателен:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \Delta v_1 < 0.$$

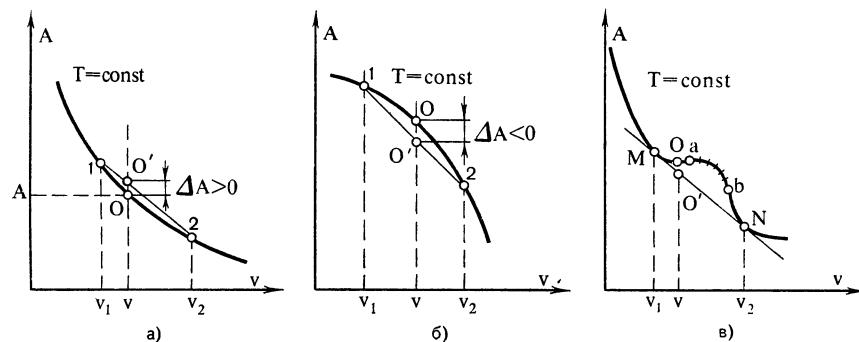
Но, как уже отмечалось, по принятому условию $\Delta v_1 > 0$, следовательно, чтобы исходное состояние было устойчивым, необходимо выполнение условия

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0,$$

что совпадает с критерием (3-39).

Приведенный выше вывод исходил из того, что характеристическая для данной задачи функция (энергия Гельмгольца) должна иметь в состоянии равновесия минимальное значение. Смысл этого утверждения легко понять, анализируя рис. 3-5, где нанесены различные типы изотерм энергии Гельмгольца. Для всех участков изотермы на рис. 3-5, а $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 A}{\partial v^2} \right)_T < 0$. Если система, находившаяся в состоянии O с удельным объемом v и энергией Гельмгольца A , в результате некоторого возмущения распадается на две части (фазы) — 1 и 2, имеющие удельные объемы v_1 и v_2 , то суммарная энергия Гельмгольца в этом новом состоянии O' окажется на ΔA больше, чем в исходном состоянии. Это означает, что когда возмущение прекратится, система будет вновь стремиться уменьшить свою энергию Гельмгольца и вернется в прежнее состояние. В случае изотермы рис. 3-5, б положение обратное. Здесь

$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 A}{\partial v^2} \right)_T > 0$. При возмущении системы, находящейся в состоянии O , она распадается на две фазы, суммарная энергия Гельмгольца которых в точке O' окажется меньше исходной. Следовательно, си-

Рис. 3-5. Виды изотерм энергии Гельмгольца A .

$$\alpha - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0; \beta - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right) > 0; \text{ в — имеются участки, где } \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0 \\ \text{и } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T > 0.$$

стема не вернется в точку O и состояние O окажется вообще нереализуемым. На рис. 3-5,в показан характер изотермы, допускающий устойчивые однофазные и двухфазные состояния. Левый участок изотермы до точки M и участок после точки N аналогичны случаю на рис. 3-5,а и соответствуют устойчивым однофазным состояниям. Участок $a - b$ аналогичен случаю рис. 3-5,б и полностью неустойчив. Участки Ma и bN удовлетворяют условию (3-39) и должны быть устойчивыми. Однако если возмущение окажется достаточно большим, то любое однофазное состояние на участках Ma или bN перейдет в более устойчивое двухфазное состояние, где фаза 1 будет характеризоваться точкой M , а фаза 2 — точкой N . Это утверждение иллюстрируется взаимным расположением точек O и O' на рис. 3-5,в.

Таким образом, если для всех участков изотермы $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial v^2} \right)_T > 0$, система будет устойчива в однофазных состояниях, если $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial v^2} \right)_T < 0$, она будет неустойчива, и, наконец, если на изотерме имеются участки с $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial v^2} \right)_T > 0$,

то такая система может находиться в метастабильных состояниях и распадаться на две устойчивые равновесные фазы.

Для многокомпонентных систем дополнительно к критериям (3-39) и (3-40) представляет интерес выяснить устойчивость состояний при постоянных p и T по отношению к возможному перераспределению компонентов. Проанализируем этот вопрос на примере бинарного раствора.

Для постоянных p и T в бинарном растворе в состоянии равновесия должна быть минимальной энергия Гиббса

$$\cdot G = G_{\min}. \quad (3-52)$$

Пусть такой бинарный раствор, состоящий из n_1 молей первого и n_2 молей второго компонентов, находится в цилиндре с поршнем, создающим $p=\text{const}$, и в термостате, обеспечивающем $T=\text{const}$. Примем, что в исходном состоянии в произвольно выбранных частях I и II этого раствора находятся соответственно n^I и n^{II} молей раствора, причем концентрация и химические потенциалы компонентов в обеих частях одинаковы и равны соответственно μ , μ_1 и μ_2 . Пусть в результате некоторого малого возмущения Δn_1 молей, например, первого компонента перешло из части I в часть II. За счет этого энергия Гиббса этих частей изменится:

$$\Delta G^I = - \left(\frac{\partial G^I}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \Delta n_1; \quad (3-53)$$

$$\Delta G^{II} = \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \Delta n_1. \quad (3-54)$$

Суммарное изменение энергии Гиббса окажется равным:

$$\Delta G = \Delta n_1 \left[\left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} - \left(\frac{\partial G^I}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \right]. \quad (3-55)$$

Для того чтобы исходное состояние оказалось устойчивым, необходимо, чтобы вызванное возмущением изменение энергии Гиббса было больше нуля, т. е.

$$\Delta n_1 (\mu_1^{II} - \mu_1^I) > 0. \quad (3-56)$$

В уравнении (3-56) учтено, что частные производные в (3-55) представляют собой химические потенциалы первого компонента соответственно в частях II и I.

Поскольку по условию $\Delta n_1 > 0$, то из (3-56) следует:

$$\mu_1^{II} > \mu_1^I,$$

или

$$\mu_1^{II} > \mu_1 > \mu_1^I. \quad (3-57)$$

Считая возмущение малым, можно записать:

$$\mu_1^{II} = \mu_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \Delta n_1. \quad (3-58)$$

Из сопоставления (3-57) и (3-58) и с учетом $\Delta n_1 > 0$ следует:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_1} > 0, \quad (3-59)$$

или

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2}\right)_{p, T, n_2} > 0. \quad (3-60)$$

Так как по определению

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

легко получить, например, для части II раствора

$$dx = -x \frac{dn_1}{n_1^{\text{II}}}, \quad (3-61)$$

или

$$dn_1^{\text{II}} = \left(\frac{n_1^{\text{II}}}{x}\right)^2 dx^2. \quad (3-61a)$$

Подставляем (3-61a) в (3-60) и, переходя к 1 молью раствора, окончательно получаем следующее условие устойчивости бинарного раствора:

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial x^2}\right)_{p, T} > 0. \quad (3-62)$$

Следует обратить внимание на то, что знак производной $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p, T}$

для устойчивых состояний раствора будет различным для первого и второго компонентов. Так, из (3-59) и (3-61) следует, что

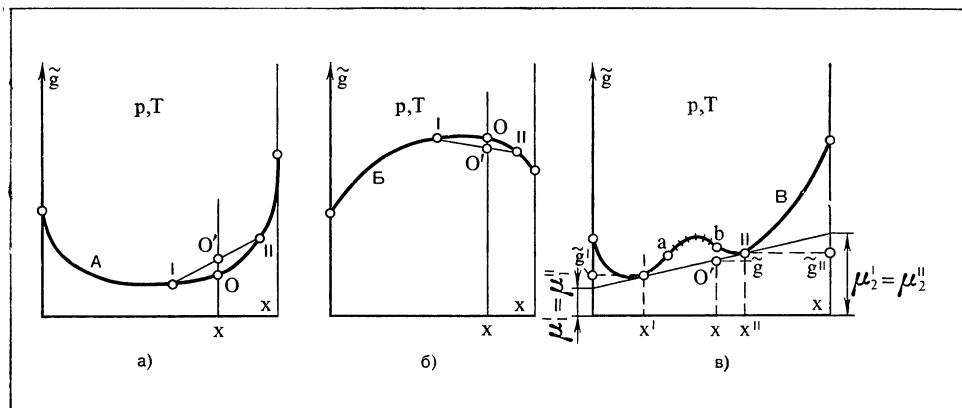
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{p, T} < 0, \quad (3-63a)$$

а если те же рассуждения повторить для второго компонента, то получится:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{p, T} > 0. \quad (3-63b)$$

Рассмотрим отдельные случаи устойчивости состояний бинарного раствора.

На рис. 3-6 изображены некоторые типичные кривые изменения G с составом для бинарного раствора при различных постоянных давлениях и температурах. Как это следует из неравенства (3-62), определяющего условие устойчивого равновесия в бинарных растворах, кривая

Рис. 3-6. Различные виды зависимостей $g(x)$.

на рис. 3-6, а соответствует однофазному состоянию раствора. Действительно, предположим, что в результате каких-либо случайных элементарных процессов раствор разделился на две части (фазы) с несколько отличными составами. Состояния, характеризующие эти фазы, должны, очевидно, также лежать на кривой A по обе стороны от точки O , соответствующей исходному однофазному состоянию раствора (точки I и II). Энергия Гиббса образовавшейся двухфазной системы будет лежать на прямой $I - II$ в точке O' (энергия Гиббса для двухфазной системы равна сумме этих энергий для обеих фаз). Поскольку кривая A на всем своем протяжении обращена выпуклостью вниз, то всякая прямая, проведенная через любые две точки этой кривой, будет расположена выше соответствующего участка кривой. Иными словами, энергия Гиббса при распадении системы на две фазы всегда окажется больше, чем в однофазном состоянии, и, следовательно, случайно образовавшееся двухфазное состояние окажется неустойчивым.

Кривая типа B (рис. 3-6, б), имеющая при всех x выпуклость, обращенную вверх, т. е. характеризующаяся условием

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial x^2} \right)_{p,T} < 0,$$

соответствует полностью неустойчивым состояниям. Такой бинарный раствор не может существовать ни при каких концентрациях — он всегда будет распадаться на исходные чистые компоненты.

Кривая типа B (рис. 3-6, в) имеет несколько участков различного смысла. Участки от $x=0$ до $x=x'$ и от $x=x''$ до $x=1$ в силу выполнения условия (3-62) соответствуют устойчивым однофазным состояниям раствора. Участок $a - b$, для которого $\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial x^2} \right)_{p,T} < 0$, полностью неустой-

чив. Метастабильны участки $I - a$ и $b - II$. Для всего интервала концентраций от x^I до x^{II} наиболее устойчивым будет двухфазное состояние, причем равновесно существующими фазами будут растворы в состояниях I и II с концентрациями соответственно x^I и x^{II} .

Покажем, что именно фазы I и II могут равновесно существовать друг с другом. Условия (3-9) для бинарного двухфазного раствора будут иметь вид:

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} \text{ и } \mu_2^I = \mu_2^{II}, \quad (3-64)$$

где нижние индексы, как обычно, относятся к компонентам, а верхние — к фазам.

С другой стороны, на основании правила отрезков касательная к кривой $\tilde{g}(x)$ отсекает на осях ординат отрезки, равные мольным парциальным величинам, совпадающим в данном случае с химическими потенциалами μ . Поскольку точки I и II лежат на общей касательной, то для них выполняются условия (3-64). Кроме того, точки I и II , как и вся кривая $\tilde{g}(x)$, относятся к одинаковым p и T . Следовательно, в точках I и II (рис. 3-6) выполнены все условия фазового равновесия и они соответствуют состояниям равновесно существующих растворов. В соответствии с правилом фаз бинарный двухфазный раствор имеет две степени свободы. В рассматриваемом примере эти две степени свободы уже использованы, поскольку заданы параметры p и T . Это означает, что все остальные свойства равновесно существующих фаз должны иметь при этих условиях единственные значения. Этими значениями, в частности, и являются \tilde{g}^I и x^I для первой фазы и \tilde{g}^{II} и x^{II} — для второй.

Имея кривую типа B , можно для любой концентрации раствора, лежащей в интервале между x^I и x^{II} , указать не только свойства равновесно существующих фаз, но и их относительное количество. Действительно, пусть имеется раствор с концентрацией x . В соответствии с рис. 3-6, в состоянии его изображается точкой O' , причем в этом состоянии он состоит из двух фаз, имеющих мольные энергии Гиббса \tilde{g}^I и \tilde{g}^{II} и концентрации x^I и x^{II} . Для такого раствора можно записать уравнение баланса, например, второго компонента:

$$n^I x^I + n^{II} x^{II} = nx,$$

или

$$\frac{n^I}{n} x^I + \frac{n^{II}}{n} x^{II} = x, \quad (3-65)$$

где n^I и n^{II} — числа молей в фазах I и II ; n — общее число молей раствора.

Учитывая, что

$$\frac{n^I}{n} + \frac{n^{II}}{n} = 1,$$

из (3-65) находим:

$$\frac{n^I}{n} = \frac{x^{II} - x}{x^{II} - x^I}; \quad \frac{n^{II}}{n} = \frac{x - x^I}{x^{II} - x^I}, \quad (3-66)$$

или

$$\frac{n^I}{n^{II}} = \frac{x^{II} - x}{x - x^I}. \quad (3-67)$$

Таким образом, зная концентрации x , x^I и x^{II} , с помощью уравнений (3-66) или (3-67) можно определить относительные количества молей в фазах I и II.

Тот же результат можно получить и через отрезки, на которые точка O' делит отрезок I—II:

$$\frac{n^I}{n^{II}} = \frac{\overline{O' - 2}}{\overline{1 - O'}}. \quad (3-68)$$

3-3. Использование летучести при анализе фазовых равновесий

Общие условия фазового равновесия (3-9) требуют, чтобы при одинаковых температурах и давлениях химические потенциалы любого компонента во всех фазах были одинаковы. Но изотермическая разность химических потенциалов данного компонента на основании уравнения (1-83) выражается через отношение летучестей:

$$\begin{aligned} \mu_i^{(2)}(T, p, x_1^{(2)}, x_2^{(2)} \dots x_l^{(2)}) - \mu_i^{(1)}(T, p, x_1^{(1)}, x_2^{(1)} \dots x_l^{(1)}) &= \\ = \tilde{R}T \ln \frac{f_i^{(2)}(T, p, x_1^{(2)}, x_2^{(2)} \dots x_l^{(2)})}{f_i^{(1)}(T, p, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots x_l^{(1)})}. \end{aligned} \quad (3-69)$$

На основании (3-69) можно утверждать, что равенство химических потенциалов i -го компонента в фазах 1 и 2 эквивалентно равенству летучестей этого компонента в этих фазах. Таким образом, условия фазового равновесия (3-9) можно записать еще и так:

$$\left. \begin{array}{l} f_1^{(1)} = f_1^{(2)} = \dots f_1^{(m)}; \\ f_2^{(1)} = f_2^{(2)} = \dots f_2^{(m)}; \\ \dots \dots \dots \\ f_l^{(1)} = f_l^{(2)} = \dots f_l^{(m)}, \end{array} \right\} \quad (3-70)$$

где m — число фаз; l — число компонентов.

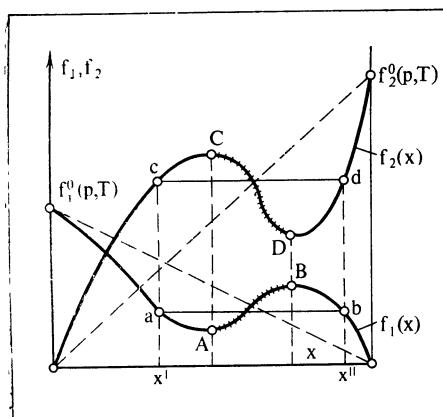


Рис. 3-7. Зависимость летучести компонентов бинарного раствора от концентрации при распадении раствора на две равновесно сосуществующие фазы.

При решении ряда задач использование условий равновесия (3-70) может оказаться удобнее, чем условий (3-9).

Из уравнения (1-84) следует, что

$$\tilde{R}T \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial x_i} \right)_{p, T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p, T}. \quad (3-71)$$

Это позволяет выразить и условия устойчивости через летучести. Из уравнений (3-63) и (3-71) можно получить, что бинарный однофазный раствор окажется устойчивым, если будут выполнены следующие неравенства:

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x} \right)_{p, T} < 0; \quad (3-72a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x} \right)_{p, T} > 0. \quad (3-72b)$$

Неустойчивые состояния, приводящие к распаду раствора на две фазы, характеризуются противоположными знаками в неравенствах (3-72).

На рис. 3-7 изображены зависимости летучести компонентов бинарного раствора от концентрации, предполагающие распадение раствора на две равновесно сосуществующие фазы. Участки кривых от $x=0$ до x^I и от x^I до $x=1$ соответствуют полностью устойчивым однофазным состояниям раствора. Участки $A-B$ и $C-D$ соответствуют полностью неустойчивым — нереализуемым состояниям. Участки $a-A$, $B-b$, $c-C$ и $D-d$ соответствуют метастабильным состояниям, где существование однофазного раствора возможно, но где более устойчивым окажется двухфазный раствор. Таким образом, во всем интервале кон-

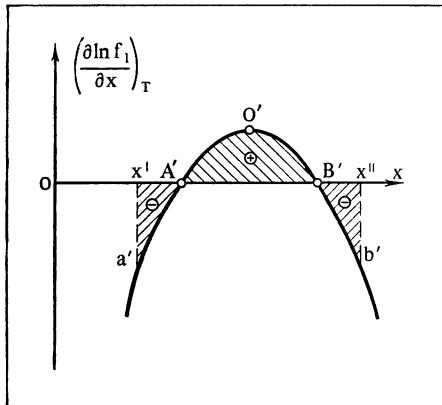


Рис. 3-8. К анализу фазового равновесия в бинарном растворе.

центраций от x^I до x^{II} устойчивым является состояние двухфазного раствора.

Точки a , b , c и d , определяющие концентрации равновесно сосуществующих растворов x^I и x^{II} , должны удовлетворять следующим условиям. Во-первых, ординаты точек соответственно a , b и c , d должны быть одинаковы, чтобы были выполнены условия (3-70). Из тех же соображений должны быть одинаковы абсциссы соответственно точек a , c и b , d . Во-вторых, в системе координат $\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x}\right)_{pT}$, x отрезки прямых $a-b$ и $c-d$ должны проходить так, чтобы отрицательные и положительные площади, заштрихованные на рис. 3-8, и аналогичные площади в координатах $\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x}\right)_{pT}$, x были равновелики.

Это последнее утверждение представляет собой аналог правила Максвелла [10] для фазовых равновесий в чистых веществах. Действительно, если точки a и b характеризуют состояния фазового равновесия, то значения химического потенциала μ_1 в этих точках должны быть равны:

$$\mu_1^I = \mu_1^{II}.$$

Перейти от точки a к точке b в принципе можно либо по прямой $a-b$ — путем обычного фазового перехода, либо по кривой $aAOBb$ через метастабильные и неустойчивые состояния. Оба эти пути изотермические, и, следовательно, на основании второго закона термодинамики, работа в обратимом процессе вдоль каждого из них должна быть одинакова (в замкнутом обратимом изотермическом процессе работа равна нулю). Как было показано в гл. 1, максимальная работа, которая может быть получена в обратимом изотермическом процессе, равна раз-

ности химических потенциалов [уравнение (1-62)]. Следовательно, на основании сказанного выше изменение химического потенциала между точками a и b , лежащими на одной изотерме, для любого изотермического процесса должно быть одинаково. В данном случае речь идет о двух изотермических (и изобарных) процессах ab и $aAOBb$, в которых изменяется концентрация x . При этом изменение химического потенциала выразится для обоих процессов интегралом

$$\int_{x^I}^{x^{II}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{p, T} dx,$$

но этот интеграл просто равен разности соответствующих химических потенциалов:

$$\int_{x^I}^{x^{II}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_T dx = \mu^{II} - \mu^I = 0.$$

В соответствии с (3-71) это эквивалентно

$$\int_{x^I}^{x^{II}} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x} \right)_{pT} dx = \ln \frac{f_1^{II}}{f_1^I} = 0,$$

вдоль $a'A'o'B'b'$

что и доказывает высказанное ранее положение.

РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Глава четвертая

4-1. Растворимость газов в жидкостях

С точки зрения термодинамики задача о растворимости является по существу задачей о фазовом равновесии. Вопрос, который при этом приходится решать, сводится к определению равновесной концентрации растворяемого вещества в каком-либо чистом растворителе или растворе при заданных давлении и температуре.

Эту постановку задачи иллюстрирует схема на рис. 4-1. Пусть в сосуд C , находящийся в термостате T , налит жидкий растворитель — компонент 1. Представим следующую последовательность операций. Откроем вентиль на баллоне, содержащем растворяющий газ 2, и заполним пространство в сосуде C до заданного давления p , после чего вновь закроем вентиль. Если в этом состоянии систему предоставить самой себе, то давление газа в сосуде C со временем упадет за счет растворения газа. Вновь откроем вентиль и доведем давление до значения p . После закрытия вентиля давление опять упадет, но до меньшего значения. При повторении этой операции достаточно много раз и при перемешивании для ускорения растворения можно в конце концов добиться такого состояния, что при закрытом вентиле давление газа будет оставаться равным p сколь угодно долго, пока поддерживается температура T . Это и будет состоянием равновесия между газовой и жидккой фазами.

Концентрация второго компонента в жидком растворе в этом состоянии называется растворимостью при данных p , T и обозначается $x^p(p, T)$.

В рассмотренном нами идеализированном примере мы предполагали, что газовая фаза состоит только из второго компонента. В действительности в ней всегда присутствует и пар растворителя, что несколько усложняет формулировку задачи.

Условиями равновесия в рассматриваемой системе, наряду с равенством температур и давлений в обеих фазах, являются условия равенства химических потенциалов обоих компонентов в каждой из фаз (3-64) или условия равенства соответствующих летучестей (3-70). В при-

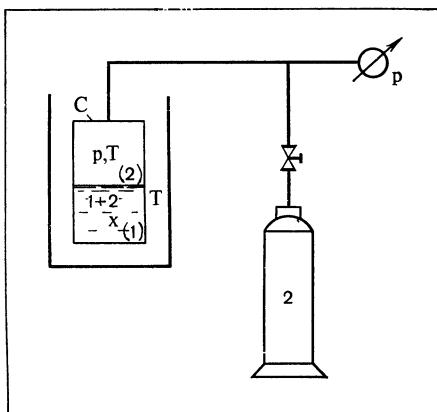


Рис. 4-1. Схема к определению растворимости газов в жидкостях.

нятых на рис. 4-1 обозначениях эти условия будут иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{(1)}(p, T, x^p) &= \mu_1^{(2)}(p, T, x^{(2)}); \\ \mu_2^{(1)}(p, T, x^p) &= \mu_2^{(2)}(p, T, x^{(2)}), \end{aligned} \right\} \quad (4-1)$$

или

$$\left. \begin{aligned} f_1^{(1)}(p, T, x^p) &= f_1^{(2)}(p, T, x^{(2)}); \\ f_2^{(1)}(p, T, x^p) &= f_2^{(2)}(p, T, x^{(2)}). \end{aligned} \right\} \quad (4-2)$$

Здесь верхние индексы (1) и (2) означают соответственно жидкую и газовую фазы.

Поскольку p и T считаются заданными, уравнения (4-1) или (4-2) в принципе решают задачу — они в неявном виде содержат искомую зависимость $x^p(p, T)$. Однако нахождение этой зависимости в явном виде в общем случае невозможно, ибо требуются экспериментальные данные, относящиеся к исследуемому раствору. Задача термодинамики в этом случае, как и во многих других, состоит в том, чтобы свести необходимый объем экспериментальных сведений об изучаемой системе к минимуму.

В табл. 4-1 приведены экспериментальные данные о растворимости различных газов при их парциальном давлении в газовой фазе 10^5 Па и температуре 20°C в различных растворителях. В последней строчке табл. 4-1 приведена так называемая идеальная растворимость, о которой речь будет ниже. При всем многообразии значений растворимости, приведенных в табл. 4-1, видно, что при рассматриваемых условиях растворимость мала. В большинстве случаев $x^p \cdot 10^4$ не превосходит 8—298

Таблица 4-1

Растворимость газов в жидкостях при $p=10^5$ Па, $t=20^\circ\text{C}$

Растворитель	$x^p \cdot 10^4$									
	He	H ₂	Ne	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂	N ₂ O	NH ₃ *
Амилацетат	—	4,6	—	9,4	13	—	—	270	312	—
Анилин	0,14	1,2	0,24	1,1	1,9	—	2,1	—	—	—
Ацетон	0,92	2,9	1,42	5,3	7,8	8,4	8,5	209	—	—
Бензол	0,66	2,5	0,99	4,3	6,5	8,1	7,9	91	—	—
Вода	0,07	0,15	0,094	0,11	0,19	0,17	0,28	7	—	4810
Метиловый спирт	0,55	1,5	0,78	2,8	3,0	—	4,6	71	53	4390
Метилацетат	—	2,9	—	5,8	8,3	8,9	—	—	—	—
Метаксилол	0,96	4,0	1,4	6,0	8,9	—	11,5	102	—	—
Нитробензол	0,16	1,5	0,27	1,2	3,9	—	2,4	113	—	—
Сероуглерод	0,27	0,84	0,44	1,7	2,0	—	4,7	22	—	—
Толуол	0,79	3,7	1,2	5,4	7,7	—	9,4	107	—	26
Хлорбензол	0,51	2,0	0,82	3,6	6,3	7,9	6,9	93	—	—
Хлороформ	—	—	—	4,3	6,3	—	—	128	—	—
Циклогексан	1,12	—	1,64	7,2	—	—	14,0	—	—	—
Четыреххлористый углерод	—	3,2	—	3,3	8,6	12,1	14,0	100	—	—
Этилацетат	—	3,2	—	6,8	9,9	7,1	—	—	—	—
Этиловый спирт	0,76	2,1	1,06	4,0	4,5	—	6,4	70	73	3980
Этиловый эфир	1,87	6,05	3,37	12,3	16,9	19,5	25,9	—	—	790
Идеальная растворимость	—	—	1,7	10	11	16	24	178	202	2380

* Для аммиака растворимость приведена при 0°C .

нескольких единиц. Это дает основание в качестве первого приближения считать растворы газов в жидкостях разбавленными и применить для расчета летучести $f_2^{(1)}$ уравнение закона Генри (2-129)

$$f_2^{(1)}(p, T, x^p) = K(p, T) x^p. \quad (4-3)$$

Таким образом, для определения растворимости газа в жидкости получим следующее уравнение, вытекающее из сопоставления выражений (4-2) и (4-3):

$$x^p = \frac{f_2^{(2)}(p, T, x^{(2)})}{K(p, T)}. \quad (4-4)$$

Уравнение (4-4) позволяет вычислить растворимость газа в жидкости для наиболее общего случая, когда равновесная с жидкостью смесь пара этой жидкости и растворяющегося в ней газа представляет собой смесь реальных газов. В случае, когда такую смесь пара жидкости и

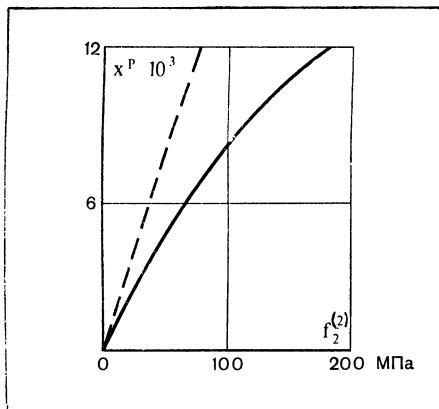


Рис. 4-2. Растворимость водорода в воде при 25°C в зависимости от летучести водорода.

газа, находящегося над ней, можно рассматривать как смесь идеальных газов $f_2^{(2)} = p_2$. Тогда вместо уравнения (4-4) получим:

$$x^p = \frac{p_2}{K(p, T)}, \quad (4-5)$$

где p_2 — парциальное давление газа в смеси газа и пара над жидкостью.

Естественно, что уравнение (4-4), так же как и (4-5), строго справедливо только для бесконечно разбавленных растворов. При использовании уравнения (4-5) не следует забывать о зависимости коэффициента Генри $K(p, T)$ от давления. Пренебрежение этой зависимостью приводит, как правило, к значительным отклонениям вычисленных значений растворимостей от действительно наблюдаемых. Так, например, на рис. 4-2 сплошная линия изображает действительную зависимость растворимости водорода в воде от давления, а штриховая — растворимость, найденную по уравнению (4-5) в предположении, что коэффициент Генри $K(p, T)$ не зависит от давления.

Правильный расчет растворимостей газов в жидкостях при помощи уравнений закона Генри возможен лишь при учете зависимости коэффициента Генри от давления.

Уравнение Кричевского — Казарновского. Рассмотрим зависимость коэффициента $K(p, T)$ от давления. При выводе уравнений закона Генри коэффициент $K(p, T)$ был определен формулой (2-127):

$$\ln K(p, T) = \ln p + \frac{1}{\tilde{R}T} \int_0^p (\bar{v}_2 - \tilde{v}_{\text{нд}}) dp.$$

Взяв производную от коэффициента Генри по давлению при постоянной температуре, после соответствующих преобразований получим:

$$\left[\frac{\partial \ln K(p, T)}{\partial p} \right]_T = \frac{\bar{v}_2}{\tilde{R}T}. \quad (4-6)$$

Уравнение (4-6) позволяет определить зависимость коэффициента Генри от давления и тем самым дает возможность установить для бесконечно разбавленного раствора правильную зависимость между растворимостью газа в жидкости и его давлением.

Здесь следует отметить, что в уравнениях (2-127) и (4-6) p представляет собой полное давление, под которым находится раствор. В случае жидкого раствора p представляет собой полное давление, под которым находится жидкость. Минимальным полным давлением, под которым может находиться жидкость при данной температуре T , является давление ее насыщенных паров $p_{s1}(T)$. Проинтегрировав выражение (4-6) от этого давления до заданного p , получим:

$$\ln K(p, T) = \ln K[p_{s1}(T), T] + \frac{1}{RT} \int_{p_{s1}}^p \bar{v}_2 dp, \quad (4-7)$$

где $K[p_{s1}(T), T]$ — значение коэффициента Генри при температуре T и давлении насыщенных паров растворителя при этой температуре.

Величина $p_{s1}(T)$ является функцией только температуры T , вследствие чего коэффициент $K[p_{s1}(T), T]$ зависит также только от температуры.

При низких давлениях, когда в качестве уравнения закона Генри применяется выражение (4-5), во многих случаях можно пренебречь вторым слагаемым уравнения (4-7) по сравнению с $K[p_{s1}(T), T]$ и тем самым считать коэффициент Генри не зависящим от давления. Таким образом, в этих случаях

$$K(p, T) \approx K(T)$$

и уравнение закона Генри примет вид:

$$p_2 = K(T) x^p. \quad (4-8)$$

При высоких давлениях из уравнения закона Генри (4-3), уравнений (4-2) и (4-7) можно получить следующее выражение для расчета растворимости газа в жидкости при условии, что для всех давлений раствор остается весьма разбавленным:

$$\ln \frac{f_2^{(2)}}{x^p} = \ln K[p_{s1}(T), T] + \frac{1}{RT} \int_{p_{s1}}^p \bar{v}_2 dp. \quad (4-9)$$

Это уравнение впервые было выведено И. Р. Кричевским и Я. С. Ка зарновским.

Растворимость газа в жидкости с малой упругостью пара. Применим уравнение (4-9) для расчета растворимости газов в жидкостях с небольшой упругостью пара. В этом случае летучесть газа в газовой фазе может быть принята равной летучести газа при давлении, равном общему

давлению над раствором $f_2^{(2)}(p, T, x^{(2)}) = f_2^{(0)(2)}(p, T)$. Затем обычно представляется возможным пренебречь зависимостью \bar{v}_2 от давления. При таких допущениях уравнение (4-9) для растворимости газа в жидкости с малой упругостью пара примет следующий вид:

$$\ln \frac{f_2^{(2)}}{x^p} = \ln K [p_{s1}(T), T] + \frac{\bar{v}_2}{RT} (p - p_{s1}). \quad (4-10)$$

Уравнение (4-10) позволяет найти растворимость многих газов в жидкостях с малой упругостью пара.

Это уравнение, как правило, используется для обработки имеющихся опытных данных по растворимости газов в жидкостях под давлением. Как следует из вида уравнения (4-10), величина $\ln \frac{f_2^{(2)}}{x^p}$ при постоянной температуре представляет собой линейную функцию давления p . Тем самым даже при неизвестных значениях $K[p_{s1}(T), T]$ и \bar{v}_2 достаточно иметь всего лишь две опытные точки по растворимости газа в жидкости при двух разных давлениях для нахождения K и \bar{v}_2 и последующего использования уравнения (4-10) как интерполяционного и экстраполяционного.

Растворимость газа в жидкости с высокой упругостью пара. Рассмотрим растворимость газа в жидкости с большой упругостью пара. В этом случае $f_2^{(2)}(p, T, x^{(2)})$ будет представлять собой летучесть компонента в смеси газа и пара над раствором. Расчет этой летучести можно, вообще говоря, точно провести по уравнению (2-20). Однако для этого необходимо знать p, v, T — данные для разных составов смеси газа и пара растворителя, которые почти всегда отсутствуют.

Если ограничиться наиболее простым и вместе с тем наиболее важным частным случаем, когда содержание газа в смеси газа и пара над жидкостью значительно больше содержания пара, то представляется возможным допустить, что фаза 2 является разбавленным раствором и для нее можно использовать выражение закона Рауля

$$f_2^{(2)}(p, T, x^{(2)}) = f_2^{(0)(2)}(p, T) x^{(2)}. \quad (4-11)$$

Итак, учитывая уравнение (4-11) и по-прежнему принимая \bar{v}_2 не зависящим от давления, получаем из уравнения Кричевского — Казарновского (4-9)

$$\tilde{R}T \ln \frac{f_2^{(2)} x^{(2)}}{x^p} = \tilde{R}T \ln K [p_{s1}(T), T] + \bar{v}_2 (p - p_{s1}). \quad (4-12)$$

Уравнение (4-12) позволяет рассчитать растворимость газов в жидкостях с большой упругостью пара, когда концентрация газа в газовом растворе над жидкостью все же значительно больше содержания пара.

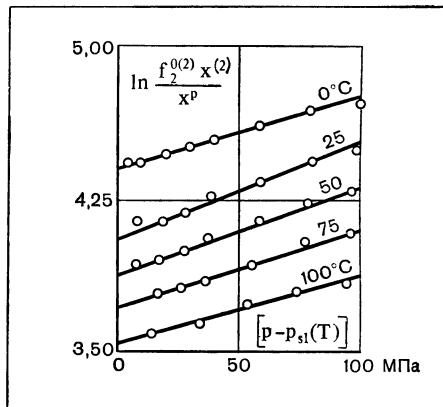


Рис. 4-3. Сопоставление экспериментальных данных по растворимости водорода в жидком аммиаке с результатами расчета по уравнению (4-12).

Проверка уравнения (4-12) на ряде растворов газа в жидкости с большой упругостью пара, например на растворе азота в воде при $t=200\text{--}230^\circ\text{C}$ и давлениях до $p=30$ МПа, растворе водорода в жидком аммиаке при $t=0\text{--}100^\circ\text{C}$ и давлениях до $p=10$ МПа и других, показала высокую точность этого уравнения. В качестве иллюстрации этого положения на рис. 4-3 приведены результаты расчета по уравнению (4-12) (сплошные линии) и экспериментальные точки для растворимости водорода в жидком аммиаке под давлением до $p=100$ МПа.

Уравнение (4-12), так же как и (4-10), позволяет по двум опытным точкам (при двух разных давлениях) найти коэффициент Генри $K[p_{s1}(T), T]$ и значение $\tilde{\nu}_2$, если известна летучесть газа как функция давления.

Растворимость газовых смесей в жидкостях. Во многих случаях представляет большой интерес определение растворимостей в жидкостях не отдельных чистых газов, а газовых смесей. Различие в растворимости газовых смесей по сравнению с растворимостью чистых газов в жидкости определяется взаимным влиянием отдельных газов друг на друга в газовой фазе и взаимным влиянием растворенных газов в жидкой фазе.

Рассмотрим случай, когда при низких давлениях газовая смесь может рассматриваться как смесь идеальных газов, а взаимное влияние растворенных газов в жидкости отсутствует. Расчет растворимости такой газовой смеси можно проводить, используя уравнение закона Генри для каждого газа, входящего в газовую смесь в отдельности:

$$x_i^p = \frac{p_i}{K_i(T)}, \quad (4-13)$$

где p_i — парциальное давление i -го газа в газовой фазе; $K_i(T)$ — коэффициент Генри для i -го газа; x_i^p — растворимость i -го газа в жидкости.

Выясним теперь, как следует определять растворимость газовой смеси, когда взаимодействием отдельных газов в газовой фазе пренебречь нельзя, т. е. когда речь идет о смеси реальных газов. При отсутствии взаимного влияния растворенных газов в жидкой фазе в предположении, что закон Генри справедлив, для каждого компонента газовой смеси, растворимость каждого отдельного газа в соответствии с уравнением (4-9) может быть определена из следующего выражения:

$$\tilde{R}T \ln \frac{\dot{f}_i^{(2)}}{x^p_i} = \tilde{R}T \ln K_i [p_{s1}(T), T] + \int_{p_{s1}}^p \bar{v}_i dp, \quad (4-14)$$

где $\dot{f}_i^{(2)}$ — летучесть i -го газа в газовой фазе; $K_i [p_{s1}(T), T]$ — коэффициент Генри для i -го газа при давлении насыщенных паров растворителя.

При \bar{v}_i , не зависящем от давления, уравнение (4-14) примет следующий вид:

$$\tilde{R}T \ln \frac{\dot{f}_i^{(2)}}{x^p_i} = \tilde{R}T \ln K_i [p_{s1}(T), T] + \bar{v}_i (p - p_{s1}). \quad (4-15)$$

Если газовая смесь может считаться идеальной и летучесть ее компонента определяется по закону Рауля, то можно получить выражение

$$\tilde{R}T \ln \frac{\dot{f}_i^{(2)} x_i^{(2)}}{x^p_i} = \tilde{R}T \ln K_i [p_{s1}(T), T] + \bar{v}_i (p - p_{s1}). \quad (4-16)$$

Используя уравнения (4-10) и (4-16), можно получить весьма простое соотношение между растворимостью газа из смеси x^p_i , растворимостью чистого * газа x^p и концентрацией газа в газовой смеси над жидкостью $x_i^{(2)}$:

$$x_i^p = x^p x_i^{(2)}. \quad (4-17)$$

Уравнение (4-15) позволяет во многих случаях сравнительно точно вычислить растворимости отдельных компонентов газовой смеси в жидкости. На рис. 4-4 приведены вычисленные и наблюдаемые растворимости водорода и азота из азотно-водородной смеси (76,42% H_2 и 23,58% N_2) в воде под давлением до 100 МПа при $t=25^\circ C$.

Расчет растворимостей отдельных компонентов газовой смеси в жидкостях по уравнениям (4-16) и (4-17) часто менее точен, так как далеко не всегда газовые смеси удовлетворяют закону Рауля.

* Другими словами, в предположении, что над жидкостью находится только один чистый i -й газ.

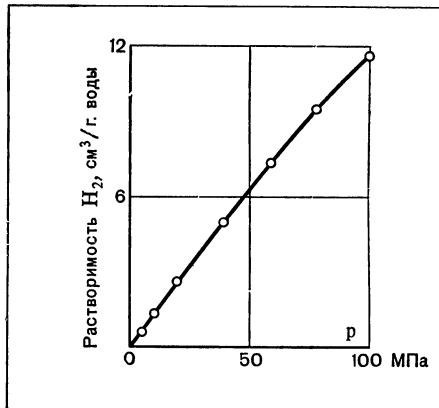


Рис. 4-4. Сопоставление экспериментальных данных по растворимости водорода из его смеси с азотом с расчетом по уравнению (4-15).

Анализ уравнения Кричевского — Казарновского. Проанализируем более строго справедливость уравнения Кричевского — Казарновского (4-9) и вытекающих из него уравнений (4-10), (4-12) и (4-15) для расчета растворимостей газов в жидкостях под давлением.

Понятно, что если вышеприведенные уравнения правильны, то они должны не только хорошо описывать непосредственные опытные данные по растворимостям; вычисленные по этим уравнениям коэффициенты Генри $K[p_{s1}(T), T]$ и парциальные мольные объемы \bar{v}_2 также должны совпадать с наблюдаемыми значениями этих величин. Однако опыт показывает, что если рассчитанные по рассматриваемым выше уравнениям коэффициенты Генри неплохо соответствуют непосредственно найденным значениям, то вычисленные значения \bar{v}_2 резко расходятся с наблюдаемыми значениями парциальных мольных объемов. В качестве примера ниже приведены значения коэффициента Генри $K[p_{s1}(T), T]$, МПа/мольные доли, для растворенного в воде водорода при различных температурах:

Температура, °С	По уравнению (4-10)	Из опыта
0	5710	5790
25	7100	7070
50	7600	7640
100	6800	7450

Так, например, в растворе водорода в воде при 25°С и атмосферном давлении вычисленное по уравнению (4-10) значение \bar{v}_2 составляет 19,5, а наблюдаемое — 26 см³/моль. При тех же условиях для раствора азота в метиловом спирте аналогичные цифры составляют 23,2 и 42 см³/моль.

Причина этих расхождений лежит в предельном характере уравнения Кричевского — Казарновского и других вытекающих из него выражений. Как это следует из рассмотренного выше, уравнение Кричевского — Казарновского выведено, исходя из условия бесконечно большого

Таблица 4-2

Парциальные мольные объемы \bar{v}_2 , см³/моль, растворенных газов при 25°C и атмосферном давлении

Растворитель	Газ									
	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	SO ₂
Ацетон	38	55	53	48	55	49	58	64	—	68
Бензол	36	53	52	46	52	51	61	67	—	48
Вода	26	40	36	31	37	—	—	—	33	—
Метилацетат	38	54	53	48	53	49	62	69	—	47
Метиловый спирт	35	52	51	45	52	—	—	—	43	—
Хлорбензол	34	50	46	43	49	50	58	64	—	48
Четыреххлористый углерод	38	53	58	45	52	54	61	67	—	54
Этиловый эфир	50	66	62	56	58	—	—	—	—	—

разбавления, и тем самым оно строго справедливо только для бесконечно разбавленного раствора. Однако выполнение условия $x \rightarrow 0$ при растворимости газа в жидкости возможно лишь в том случае, когда общее давление над раствором стремится к давлению насыщенного пара жидкости, т. е. при $p \rightarrow p_{s1}$. При давлении $p = p_{s1}$ над жидкостью вообще будет находиться один насыщенный пар жидкости, т. е. в этом случае $x=0$.

Таким образом, распространение уравнения Кричевского — Казарновского и вытекающих из него уравнений на область давлений, много больших давления насыщенного пара жидкости, вообще говоря, неправильно. По мере увеличения растворимости погрешность уравнения Кричевского — Казарновского нарастает. Эта погрешность особенно сильно оказывается на втором члене правой части уравнения (4-10), который при небольших давлениях много меньше первого члена.

Поэтому из-за предельного характера уравнения (4-9) и вытекающих из него уравнений (4-10), (4-12) и (4-15) их можно рекомендовать лишь для обработки опытных данных по растворимостям. В данном случае эти уравнения следует рассматривать как полуэмпирические. С их помощью можно успешно проводить интерполяционную и экстраполяционную обработку данных по растворимостям, причем величина \bar{v}_2 , входящая в эти уравнения, не равна истинному парциальному мольному объему, а представляет собой лишь некоторый коэффициент в используемых уравнениях.

Истинные значения парциальных мольных объемов растворенных газов при 25°C и атмосферном давлении для ориентировки приведены в табл. 4-2. Как уже указывалось, зависимостью \bar{v}_2 от давления можно иногда пренебречь.

Максимум растворимости газа в жидкости при возрастании давления. Обычно считают, что при увеличении давления растворимость газа

в жидкости всегда увеличивается. Однако это не так. При определенных условиях в растворах газов в жидкостях имеет место весьма интересное явление — максимум растворимости в функции давления.

Максимум растворимости при данной температуре T будет соответствовать такому давлению, при котором

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial p} \right)_T = 0. \quad (4-18)$$

Рассмотрим наиболее простой случай, когда упругость пара растворителя мала. Используя наиболее общее выражение для летучести компонента в растворе (2-20) и приравнивая в нем в соответствии с (4-2) $f_2^{(1)} = f_2^{(2)} = f_2^{0(2)}$, после дифференцирования по давлению и замены на основании уравнения (1-71) $\left(\frac{\partial \ln f_2^{0(2)}}{\partial p} \right)_T$ на $\frac{\tilde{v}_2^{(2)}}{RT}$, получаем, что при максимуме растворимости

$$\tilde{v}_2^{(1)}(p, T, x^p) = \tilde{v}_2^{0(2)}(p, T). \quad (4-19)$$

Итак, в соответствии с уравнением (4-19) максимум растворимости газа в жидкости с небольшой упругостью пара имеет место при таком давлении, когда парциальный объем растворенного в жидкости газа $\tilde{v}_2^{(1)}$ равен мольному объему $\tilde{v}_2^{0(2)}$ этого чистого газа при тех же температуре и давлении.

Характерная кривая растворимости с максимумом приведена на рис. 4-5, где изображена зависимость растворимости водорода в жидком аммиаке от давления при $t=105^\circ\text{C}$ по опытам Д. С. Циклиса. При возрастании давления растворимость увеличивается, проходит через максимум около 350 МПа и далее уменьшается. Кривая начинается с давления, равного давлению насыщенного пара жидкости.

Следует отметить, что далеко не всегда максимум растворимости лежит в области очень высоких давлений. При больших парциальных мольных объемах \tilde{v}_2 максимум будет наблюдаться при меньших давлениях например, у растворов газов в этиловом эфире, см. табл. 4-2).

Идеальная растворимость газа в жидкости. Некоторое представление о порядках значений растворимости газов в жидкостях в ряде случаев может дать так называемая идеальная растворимость. Растворимость считается идеальной, когда раствор газа в жидкости может рассматриваться как идеальный. Априори ясно, что такое предположение явится в большинстве случаев чрезвычайно грубым, ибо характер взаимодействия между молекулами в жидкости и в газе существенно различен. Однако некоторые полезные качественные закономерности из анализа идеальной растворимости можно перечерпнуть.

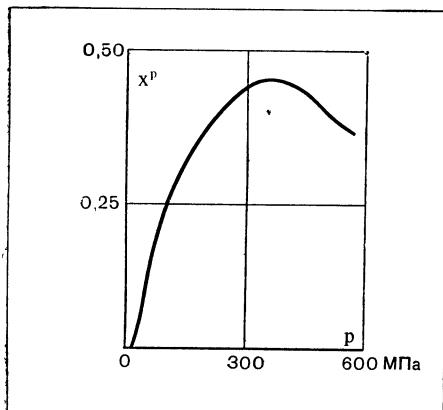


Рис. 4-5. Максимум растворимости водорода в жидком аммиаке при $t=105^{\circ}\text{C}$.

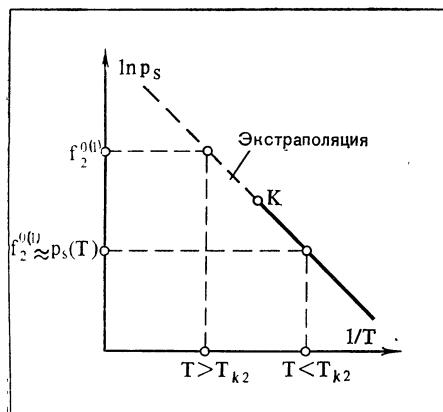


Рис. 4-6. К определению величины $f_2^{(1)}$ (p, T); K — критическая точка.

Если раствор газа в жидкости считать идеальным, то для него можно записать на основании уравнения (2-75), выражающего закон Рауля:

$$f_2^{(1)}(p, T, x^p) = f_2^{(1)}(p, T) x^p. \quad (4-20)$$

Величина $f_2^{(1)}(p, T)$, как следует из смысла закона Рауля и из примененных индексов, представляет собой летучесть второго компонента (т. е. растворяемого газа) в чистом виде в фазе 1 (т. е. в жидкой фазе) при тех же p и T , при которых находится раствор. Поскольку при данных p и T второй компонент в чистом виде является газом, то состояние, к которому относится величина $f_2^{(1)}(p, T)$, должно рассматриваться как гипотетическое. Обычно при определении величины $f_2^{(1)}(p, T)$ поступают следующим образом (рис. 4-6). Если $|T| < T_{k2}$, то принимают $f_2^{(1)}(p, T) \approx p_{s2}(T)$, где $p_{s2}(T)$ — давление насыщенного пара над жид-

ким вторым компонентом при температуре T . Если $T > T_{k2}$, то также принимают $f_2^{0(1)} \approx p_{s2}(T)$, но $p_{s2}(T)$ получают экстраполяцией кривой насыщения второго компонента в координатах $\ln p, \frac{1}{T}$.

При известном $f_2^{0(1)}(p, T)$ идеальная растворимость найдется из выражения

$$x^p = \frac{f_2^{(2)}(p, T, x^{(2)})}{f_2^{0(1)}(p, T)}, \quad (4-21)$$

где $f_2^{(2)}(p, T, x^{(2)})$ — летучесть газа над жидкостью.

При невысоких давлениях летучести можно заменить давлениями и тогда

$$x^p = \frac{p_2}{p_{s2}(T)}, \quad (4-22)$$

где p_2 — парциальное давление газа в смеси газа и пара над жидкостью.

Как следует из уравнений (4-21) и (4-22), идеальная растворимость не зависит от свойств растворителя. В табл. 4-1 приведены значения идеальной растворимости газов в жидкостях при 20°C. Как видно из этой таблицы, идеальная растворимость является лишь очень грубым приближением к действительным значениям растворимостей даже при низких давлениях.

Следует заметить, что отклонения от идеальной растворимости могут служить известной характеристикой особенности реального раствора газ — жидкость.

Зависимость растворимости газов в жидкостях от температуры. Как уже отмечалось, в исходных уравнениях (4-1) и (4-2), характеризующих фазовое равновесие, уже содержится в неявном виде зависимость растворимости от p и T . При выяснении качественного характера этой зависимости плодотворным оказывается следующий прием. Запишем для простоты условие (4-2) в предположении, что газовая фаза является чистым вторым компонентом:

$$f_2^{(1)}(p, T, x^p) = f_2^{0(2)}(p, T). \quad (4-23)$$

Продифференцируем теперь обе части этого уравнения по температуре при постоянном давлении, предварительно прологарифмировав его. Поскольку при постоянном давлении x^p представляет собой функцию температуры, то левую часть (4-23) следует дифференцировать как сложную функцию:

$$\left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial T} \right)_{p, x} + \left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial \ln x^{(1)}} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln f_2^{0(2)}}{\partial T} \right)_p. \quad (4-24)$$

После подстановки значений производных $\left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial T}\right)_{p,x}$ и $\left(\frac{\partial \ln f_2^{0(2)}}{\partial T}\right)_p$ по уравнениям (1-88) и (1-73а) и ряда преобразований из (4-24) найдем:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T}\right)_p = \frac{\tilde{h}_2^{(1)}(p, T, x^p) - \tilde{h}_2^{0(2)}(p, T)}{\tilde{R}T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial \ln x^{(1)}}\right)_{p,T}}. \quad (4-25)$$

Если раствор газа в жидкости считать идеальным, то

$$f_2^{(1)} = f_2^{0(1)}x^{(1)}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial \ln x^{(1)}}\right)_{p,T} = 1. \quad (4-26)$$

С другой стороны, в этом случае

$$\tilde{h}_2^{(1)}(p, T, x^p) = \tilde{h}_2^{0(1)}(p, T). \quad (4-27)$$

Тогда для зависимости идеальной растворимости от температуры получим:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T}\right)_p = -\frac{\tilde{h}_2^{0(2)}(p, T) - \tilde{h}_2^{0(1)}(p, T)}{\tilde{R}T^2}, \quad (4-28)$$

где $\tilde{h}_2^{0(2)}(p, T)$ — мольная энталпия чистого газа при данных давлении и температуре; $\tilde{h}_2^{0(1)}(p, T)$ — мольная энталпия чистого газа, если бы он был сжижен при данных p и T .

Если давление невысоко, а $T < T_{k2}$, то

$$\tilde{h}_2^{0(2)} - \tilde{h}_2^{0(1)} \approx \tilde{r}_2, \quad (4-29)$$

где \tilde{r}_2 — мольная теплота парообразования второго компонента.

В первом приближении \tilde{r}_2 можно считать не зависящей от температуры, и тогда уравнение (4-28) легко интегрируется:

$$\ln x^p = \frac{\tilde{r}_2}{\tilde{R}T} + C, \quad (4-30)$$

где постоянная интегрирования C в общем случае является функцией давления.

График зависимости $\ln x^p$ от $1/T$ в случае идеальной растворимости изображается прямой линией (рис. 4-7). Угловой коэффициент этой прямой, как следует из уравнения (4-30), равен \tilde{r}_2/\tilde{R} .

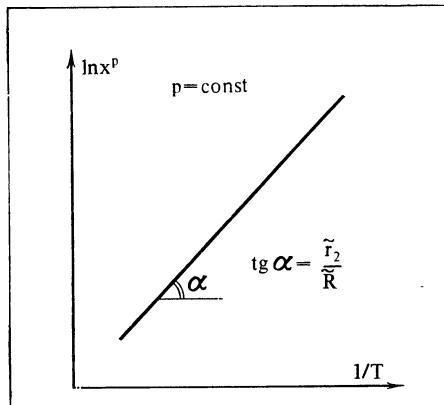


Рис. 4-7. Зависимость идеальной растворимости газа в жидкости от температуры.

Для реальных растворов характер зависимости растворимости от температуры может отличаться от идеальной не только по величине, но и по знаку.

Из уравнения (4-28) следует, что идеальная растворимость газа в жидкости с ростом температуры всегда падает. Проанализируем, каков знак производной $\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T}\right)_p$ в общем случае, описываемом уравнением (4-25). В гл. 3 было показано, что в бинарном растворе условия устойчивости требуют, чтобы всегда выполнялось

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x}\right)_{p, T} > 0.$$

Очевидно, что при этом также справедливо

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x}\right)_{p, T} > 0. \quad (4-31)$$

Следовательно, знак производной в (4-25) определяется знаком числителя. В общем случае неидеального раствора можно записать:

$$\left. \begin{aligned} \bar{h}_2^{(1)}(p, T, x^p) &= \tilde{h}_2^{0(1)}(p, T) + \Delta \tilde{h}_2^{(1)\text{изб}}(p, T, x^p), \\ \text{или} \\ \bar{h}_2^{(1)}(p, T, x^p) &= \tilde{h}_2^{0(1)}(p, T) + \bar{q}_2^{(1)}(p, T, x^p). \end{aligned} \right\} \quad (4-32)$$

С учетом (4-32) числитель формулы (4-25) можно записать так:

$$\bar{h}_2^{(1)} - \tilde{h}_2^{0(2)} = -[\tilde{h}_2^{0(2)}(p, T) - \tilde{h}_2^{0(1)}(p, T)] + \Delta \tilde{h}_2^{(1)\text{изб}}(p, T, x^p). \quad (4-33)$$

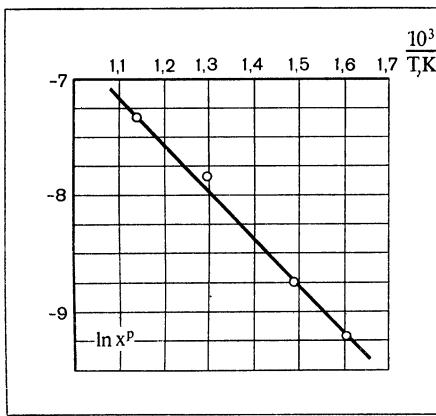


Рис. 4-8. Зависимость растворимости аргона в жидком натрии от температуры при давлении $1 \cdot 10^5$ Па.

Заменив по-прежнему разность энталпий, стоящую в квадратных скобках, на приближенную величину \tilde{r}_2 , получим:

$$\tilde{h}_2^{(1)}(p, T, x^p) - \tilde{h}_2^{0(2)}(p, T) = -[\tilde{r}_2 - \Delta\tilde{h}_2^{(1)\text{изб}}(p, T, x^p)]. \quad (4-34)$$

Отсюда следует, что при $\Delta\tilde{h}_2^{(1)\text{изб}}(p, T, x^p) < 0$ растворимость газа с ростом температуры убывает быстрее, чем идеальная растворимость. При $\Delta\tilde{h}_2^{(1)\text{изб}} > 0$ растворимость может как убывать с ростом температуры, но медленнее, чем идеальная, так и расти (при $\Delta\tilde{h}_2^{(1)\text{изб}} > \tilde{r}_2$).

Этот последний случай реализуется, в частности, для растворимости инертных газов в жидких щелочных металлах.

На рис. 4-8 приведена, например, зависимость растворимости от температуры для растворов аргона в жидком натрии при давлении аргона $1 \cdot 10^5$ Па по данным Тормейера.

Данные по растворимости представлены в системе координат $\ln x^p, \frac{1}{T}$. Из уравнения (4-25) следует, что в этой системе координат угол наклона зависимости $\ln x^p$ от $1/T$ должен быть пропорционален теплоте растворения с обратным знаком:

$$-\tilde{h}_2^{(1)}(p, T, x^p) - \tilde{h}_2^{0(2)}(p, T).$$

Из рис. 4-8 следует, что для растворения аргона в натрии теплота растворения положительна, т. е. растворение аргона идет с поглощением тепла. Тепловой эффект составляет 83,3 кДж/моль. Это свидетельствует о существенной неидеальности раствора, ибо в случае идеального раствора тепловой эффект должен был быть отрицательным.

Аналогичный характер зависимости растворимости от температуры обнаруживают растворы других инертных газов в щелочных металлах.

4-2. Растворимость твердых тел в жидкостях

Разбавленные растворы. Растворимость твердых тел в жидкостях при бесконечно большом разбавлении может быть определена точно с помощью уравнения (2-129) (закона Генри) и условия фазового равновесия (4-1) или (4-2).

Применяя для твердого растворенного вещества закон Генри, будем иметь:

$$f_{2\text{ж}}(p, T, x^p) = K(p, T)x^p, \quad (4-35)$$

где $f_{2\text{ж}}$ — летучесть растворенного вещества в разбавленном жидкокомпоненте; $K(p, T)$ — коэффициент Генри для данного раствора; x^p — исходная растворимость.

В задачах о растворимости твердых тел в жидкостях обе равновесные фазы являются конденсированными, в связи с чем влияние давления на характеристики равновесия вплоть до достаточно больших давлений невелико. Поэтому коэффициент Генри можно в первом приближении считать функцией лишь температуры и определять его экспериментально.

Приравнивая на основании (4-2) летучести второго компонента в твердой и жидкой фазах и считая, что обратного растворения жидкости в твердом теле не происходит, т. е. что твердая фаза может считаться чистым вторым компонентом, записываем:

$$f_{2\text{ж}}(p, T, x^p) = f_{2T}^0(p, T). \quad (4-36)$$

Из уравнений (4-35) и (4-36) найдем:

$$x^p = \frac{f_{2T}^0(p, T)}{K(p, T)}. \quad (4-37)$$

Практическая ценность этого уравнения невелика в связи с тем, что при каждой температуре коэффициент Генри следует находить заново, что равносильно экспериментальному определению растворимости как функции температуры.

Идеальные растворы твердых тел в жидкостях. Предположение об идеальности раствора твердого тела в общем случае является менее грубым, чем в случае растворимости газов, поскольку различие в межмолекулярных силах в твердом и жидкокомпоненте тела меньше, чем в газе низкого давления и жидкости. Поэтому идеальная растворимость твердого тела в жидкости оказывается качественно в разумном согласии с экспериментом, хотя, как будет показано ниже, могут быть существенные количественные расхождения и в некоторых случаях принципиальные особенности.

Итак, предположим, что исследуемый раствор идеален, т. е. подчиняется закону Рауля во всем интервале концентраций. Тогда можно записать:

$$f_{2\text{ж}}(p, T, x^p) = f_{2\text{ж}}^0(p, T)x^p. \quad (4-38)$$

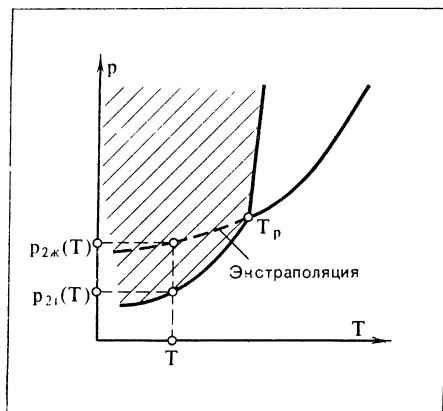


Рис. 4-9. Иллюстрации значений $p_{2т}(T)$ и $p_{2ж}(T)$ (T_p — тройная точка; заштрихована область существования твердого тела).

Величина $f_{2ж}^0(p, T)$ представляет собой летучесть второго компонента, если бы он был сжижен при параметрах p и T .

В сочетании с (4-36) из этого уравнения найдем:

$$x^p = \frac{f_{2T}^0(p, T)}{f_{2ж}^0(p, T)}. \quad (4-39)$$

Как уже отмечалось, в случае конденсированных фаз влияние давления на свойства невелико, вследствие чего летучести в (4-39) можно рассматривать как функции только температуры и в первом приближении заменить их соответствующими давлениями. В гл. 1 было показано, что летучесть твердого или жидкого вещества с хорошим приближением равна давлению его насыщенных паров при той же температуре. Это позволяет записать:

$$x^p = \frac{p_{2т}(T)}{p_{2ж}(T)}, \quad (4-40)$$

где $p_{2т}(T)$ — давление насыщенного пара над твердым телом при температуре T ; $p_{2ж}(T)$ — то же над жидкостью.

Смысл величин $p_{2т}(T)$ и $p_{2ж}(T)$ легко усмотреть из фазовой диаграммы рис. 4-9.

Преобразуем уравнение (4-40) следующим образом. Прологарифмируем его и продифференцируем обе его части по температуре. В результате получим:

$$\frac{d \ln x^p}{dT} = \frac{d \ln p_{2т}}{dT} - \frac{d \ln p_{2ж}}{dT}. \quad (4-41)$$

Производные, стоящие в правой части уравнения (4-41), могут быть определены с помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса, которое

при температурах ниже тройной точки с достаточной точностью преобразуется к виду:

$$\frac{d \ln p_{2T}}{dT} = \frac{\tilde{\Lambda}_2}{\tilde{R}T^2} \quad (4-42)$$

и

$$\frac{d \ln p_{2ж}}{dT} = \frac{\tilde{r}}{\tilde{R}T^2}, \quad (4-43)$$

где $\tilde{\Lambda}_2$ и \tilde{r}_2 — соответственно мольные теплоты сублимации и парообразования при температуре T .

Подставим (4-42) и (4-43) в (4-41); с учетом того, что с достаточной точностью

$$\Lambda_2 - \tilde{r}_2 = \tilde{L}_2, \quad (4-44)$$

получим:

$$\frac{d \ln x^p}{dT} = \frac{\tilde{L}_2}{\tilde{R}T^2}, \quad (4-45)$$

где \tilde{L}_2 — мольная теплота плавления при температуре T .

Проинтегрировав уравнение (4-45) и считая \tilde{L}_2 не зависящей от температуры, получим:

$$\ln x^p = - \frac{\tilde{L}_2}{\tilde{R}T} + C. \quad (4-46)$$

Постоянную интегрирования C найдем из тех соображений, что при температуре тройной точки все твердое тело расплывется и, следовательно, будет обладать неограниченной растворимостью *. Таким образом, при $T = T_{тр.т}$ $x^p = 1$ и постоянная C будет равна:

$$C = \frac{\tilde{L}_2}{\tilde{R}T_{тр.т}}. \quad (4-47)$$

Подставляя выражение для C в уравнение (4-46) и принимая во внимание, что при не очень высоких давлениях температура тройной точки равна температуре плавления $T_{пл2}$, получаем:

$$\ln x^p = - \frac{\tilde{L}_2 (T_{пл2} - T)}{\tilde{R}T_{пл2}T}. \quad (4-48)$$

Это уравнение выведено И. Ф. Шредером и носит его имя.

* Ниже будет показано, что две жидкости, образующие идеальный раствор, имеют неограниченную взаимную растворимость.

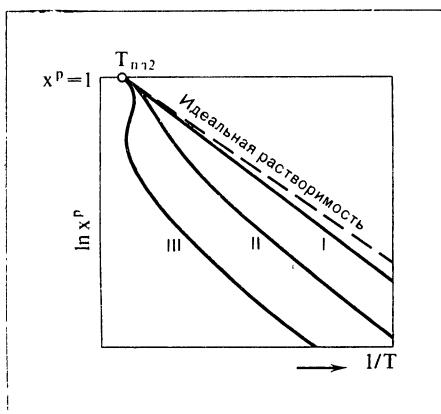


Рис. 4-10. Примеры диаграмм растворимостей твердых тел в жидкостях.

Как было указано, уравнение (4-48) выведено в предположении, что теплота плавления не зависит от температуры. Несколько лучшее приближение к действительности может быть получено, если учесть изменение \tilde{L}_2 с температурой.

Уравнение Шредера позволяет вычислить идеальную растворимость твердых тел в жидкостях и тем самым обычно лишь качественно правильно описать реальную растворимость твердых тел в жидкостях.

Из уравнения Шредера тем не менее следует несколько исключительно важных качественных правил:

1. Растворимость данного твердого тела в жидкости увеличивается с ростом температуры.
2. При данной температуре твердое тело с более высокой температурой плавления менее растворимо в жидкости по сравнению с твердым телом, имеющим более низкую температуру плавления.
3. Из двух твердых тел, растворяемых в жидкости при данной температуре и имеющих равные температуры плавления, менее растворимым будет то тело, теплота плавления которого выше.

Реальные растворы твердых тел в жидкостях. Растворимость твердых тел в жидкостях удобно рассматривать в диаграмме $\ln x^p$, $\frac{1}{T}$.

В этом случае идеальная растворимость, как следует из уравнения (4-46), характеризуется прямой линией. Верхний предел этой линии $\ln x^p = 0$ ($x^p = 1$) имеет место при температуре плавления.

На рис. 4-10 приведены в диаграмме $\ln x^p$, $\frac{1}{T}$ характерные кривые реальных и идеальной растворимостей твердых тел в жидкостях. Растворимость лишь очень малого количества твердых тел в отдельных жидкостях может рассматриваться как идеальная. При небольших отклонениях от нее имеет место кривая растворимости типа 1. Примерами соответствующих растворов могут являться растворы нафталина

Таблица 4-3

Растворимости x^0 твердых тел в жидкостях при $t = 25^\circ\text{C}$

Растворенное вещество	Идеальная растворимость	Растворитель			
		Этиловый спирт	Четыреххлористый углерод	Бензол	Толуол
Антрацен	0,0107	0,0009	0,0063	0,0081	—
Йод	0,212	—	0,0115	—	—
Йодное олово	0,164	—	0,0146	0,0218	0,0251
Нафталин	0,304	0,024	0,257	0,292	0,289
Сера	0,282	—	0,005	0,00641	0,00735

в нитробензоле, йодистого олова в бромистом этиле, серы в сероуглероде.

При больших отклонениях реальной растворимости от идеальной кривая растворимости имеет характер кривой II. В этом случае растворимость приближается к идеальной лишь при температурах, весьма близких к температуре плавления твердого тела. Примером таких растворов служат растворы йода в трихлорметане, серы в дигромэтане.

При весьма больших отклонениях от идеальной растворимости кривая типа III не идет прямо к точке плавления. Вблизи точки плавления растворенного твердого тела в растворах, поведение которых определяется кривой III, имеет место образование двух несмесимых жидких слоев (см. ниже). Кроме того, даже при температурах, близких к температуре плавления твердого тела, растворимость у таких растворов много меньше своего идеального значения. Подобными резко отклоняющимися от идеальных растворами являются, например, растворы серы в трихлорметане, йода в четыреххлористом углероде.

В табл. 4-3 приведены растворимости некоторых твердых веществ в жидкостях.

Как видно из табл. 4-3, только в некоторых случаях растворимость реальных веществ в известной мере приближается к идеальной. Большей частью имеет место значительное расхождение между действительными и идеальными растворимостями. Так, например, растворимость йода в четыреххлористом углероде почти в 20 раз меньше идеальной, а растворимость серы в четыреххлористом углероде, бензоле и толуоле в среднем в 50 раз меньше идеальной растворимости.

Приведенные в табл. 4-3 растворы являются растворами неэлектролитов. Еще большие расхождения с идеальной растворимостью могут иметь место у растворов сильных электролитов, например водных растворов ряда солей, щелочей и т. п.

Если не делать каких-либо допущений о характере раствора твердого тела в жидкости, то в общем случае зависимость растворимости от температуры можно найти, используя тот же прием, что и в случае рас-

творимости газов в жидкостях. С этой целью прологарифмируем, а затем продифференцируем по температуре уравнение (4-36):

$$\left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial T} \right)_{p, x} + \left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln f_{2\text{T}}^0}{\partial T} \right)_p. \quad (4-49)$$

Используя для определения производных от логарифма летучести по температуре уравнения (1-73а) и (1-88), после ряда преобразований найдем:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T} \right)_p = - \frac{\tilde{h}_{2\text{T}}^0(T) - \bar{h}_{2\text{ж}}(T, x^p)}{\tilde{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T}}. \quad (4-50)$$

Кстати, из уравнения (4-50) в предположении идеальности жидкого раствора, когда $\bar{h}_{2\text{ж}}(T, x^p) = \tilde{h}_{2\text{ж}}^0(T)$, а $\left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T} = 1$, вновь получается

уравнение (4-45). Если этого допущения не делать, то все величины в уравнении (4-50), относящиеся к специфике данного реального раствора, можно выразить через активность растворяемого компонента. Прежде всего на основе уравнений (2-99) и (2-100) можно записать:

$$\bar{h}_{2\text{ж}}(T, x^p) = \tilde{h}_{2\text{ж}}^0(T) - \tilde{R}T^2 \left(\frac{\partial \ln a_{2\text{ж}}}{\partial T} \right)_{p, x}. \quad (4-51)$$

Далее из уравнения (1-92) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T} = \left(\frac{\partial \ln a_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T}. \quad (4-52)$$

Подстановка (4-51) и (4-52) в уравнение (4-50) с учетом того, что $\tilde{h}_{2\text{ж}}^0(T) - \tilde{h}_{2\text{T}}^0(T) = \tilde{L}_2(T)$,

дает:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\tilde{L}_2(T)}{\tilde{R}T^2} - \frac{\left(\frac{\partial \ln a_{2\text{ж}}}{\partial T} \right)_{p, x}}{\left(\frac{\partial \ln a_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T}}. \quad (4-54)$$

Первый член правой части уравнения (4-54) совпадает с правой частью уравнения (4-45), описывающего идеальную растворимость. Второй член представляет собой поправку на неидеальность. Если активность растворяемого компонента в жидким растворе известна как функция температуры и концентрации, то зависимость растворимости от температуры по уравнению (4-54) может быть определена точно.

Если раствор твердого тела в жидкости может считаться разбавленным, в соответствии с уравнением (2-131)

$$\left(\frac{\partial \ln a_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T} = 1.$$

Тогда уравнение (4-54) с учетом (2-100) приобретает вид:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\tilde{L}_2(T) + \Delta h_{2\text{ж}}^{\text{изб}}}{\tilde{R}T^2}, \quad (4-55)$$

т. е. угол наклона зависимости растворимости от температуры может быть и больше, и меньше идеального в зависимости от знака избыточной энталпии растворяющего вещества.

Достаточно простые закономерности для зависимости растворимости от температуры можно получить с помощью уравнения (4-54) в случае регулярного раствора.

Влияние давления на растворимость твердых тел в жидкостях. Зависимость растворимости от давления можно получить с помощью того же приема, что и зависимость от температуры. Логарифмируя и дифференцируя уравнение (4-36) по давлению, получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial p} \right)_{T, x} + \left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln f_{2\text{T}}^0}{\partial p} \right)_T. \quad (4-56)$$

Выразив производные от логарифма летучести по давлению с помощью уравнений (1-71) и (1-85), после ряда преобразований найдем:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial p} \right)_T = \frac{\tilde{v}_{2\text{T}}^0 - \bar{v}_{2\text{ж}}}{\tilde{R}T} \left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T}. \quad (4-57)$$

Для идеальных растворов твердых тел в жидкостях, как уже отмечалось,

$$\left(\frac{\partial \ln f_{2\text{ж}}}{\partial \ln x} \right)_{p, T} = 1.$$

Кроме того, если рассматриваемый раствор является идеальным, то парциальные мольные объемы его компонентов равны их мольным объемам. Имея это в виду, в случае идеального раствора получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial p} \right)_T = \frac{\tilde{v}_{2\text{T}}^0 - \tilde{v}_{2\text{ж}}^0}{\tilde{R}T}, \quad (4-58)$$

где $\tilde{v}_{2\text{ж}}^0$ — мольный объем чистого расплавленного переохлажденного растворенного вещества при температуре раствора и полном давлении над раствором.

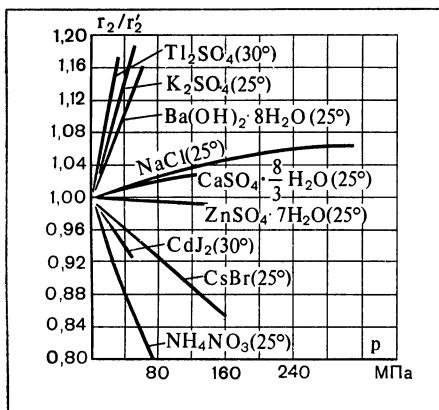


Рис. 4-11. Влияние давления на растворимость некоторых веществ в воде.

Таким образом, в идеальных растворах твердых тел в жидкостях растворимость с увеличением давления будет уменьшаться, если мольные объемы растворяемого вещества при его плавлении увеличиваются, и, наоборот, растворимость будет увеличиваться, если $\tilde{v}_{2t}^0 > \tilde{v}_{2ж}^0$.

В реальных растворах твердых тел в жидкостях влияние давления может быть учтено посредством уравнения (4-57). При положительном отклонении от идеальности обычно $\bar{v}_{2ж} > \tilde{v}_{2t}^0$, а $\left(\frac{\partial \ln f_{2ж}}{\partial \ln x}\right)_{p, T} > 0$. Таким образом, в этих растворах с ростом давления растворимость обычно уменьшается.

В реальных растворах с отрицательным отклонением от идеального обычно $\bar{v}_{2ж} < \tilde{v}_{2t}^0$. В этих растворах, как правило, растворимость с увеличением давления увеличивается.

На рис. 4-11 показано влияние давления на растворимость некоторых веществ в воде. По оси ординат на этом графике отложено отношение r_2/r'_2 , где r_2 — отношение массы твердого вещества к массе воды, в которой оно растворено при давлении p ; r'_2 — та же величина при атмосферном давлении. Как это следует из рис. 4-11, растворимость твердых тел в жидкостях в ряде случаев заметно зависит от давления.

4-3. Растворимость жидкостей и твердых тел в газах (парах)

При элементарном рассмотрении обычно полагают, что растворимость конденсированного вещества в газе или паре определяется только тем, что при каждой температуре над любым конденсированным веществом в равновесном состоянии существует его насыщенный пар, давление которого $p_s(T)$ есть функция только температуры. Если при посто-

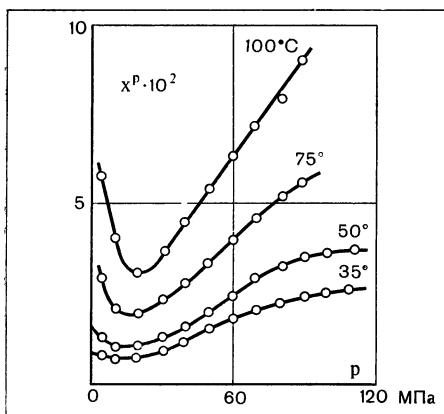


Рис. 4-12. Растворимость бензола в сжатом азоте.

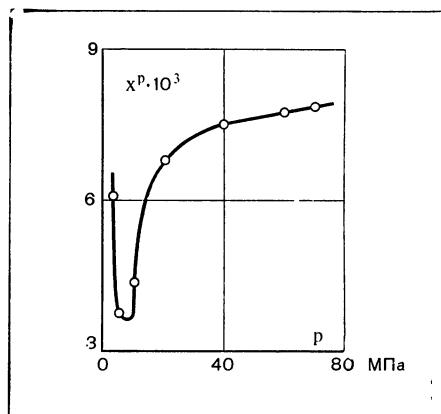


Рис. 4-13. Растворимость воды в углекислом газе при $t = 50^\circ\text{C}$.

янной температуре давление газа изменяется, то парциальное давление насыщенного пара конденсированного вещества остается постоянным и равным $p_s(T)$, а равновесная концентрация этого вещества в газе изменяется в соответствии с законом Дальтона. Из сказанного ясно, что в этой элементарной схеме растворимость конденсированного вещества (второй компонент) в газе определяется формулой

$$x^p = \frac{p_{s2}(T)}{p}, \quad (4-59)$$

где p — полное давление в газовой фазе.

С ростом общего давления растворимость конденсированной фазы в газе по уравнению (4-59) должна всегда уменьшаться.

Однако результаты экспериментальных исследований растворимостей жидкостей и твердых тел в сжатых газах или парах не соответствуют этому уравнению. Еще в 1890 г. Б. Б. Голицын, тщательно исследовавший справедливость уравнения (4-59), обнаружил уже при малых давлениях заметные отклонения от него. Особенно очевидной стала непригодность этого уравнения для расчета растворимостей жидкостей и твердых тел в сильно сжатых газах.

На рис. 4-12 приведены кривые растворимостей бензола в сжатом азоте, являющиеся типичными для растворимости в сжатых газах. Как следует из этих кривых, с ростом давления растворимость бензола сначала уменьшается, находясь в известном соответствии с уравнением (4-59), но затем в противоречии с ним по достижении некоторого минимума растворимость с ростом давления сильно увеличивается. С увеличением температуры минимум растворимости становится более резким, смещающимся в сторону более высоких давлений. При низких температурах

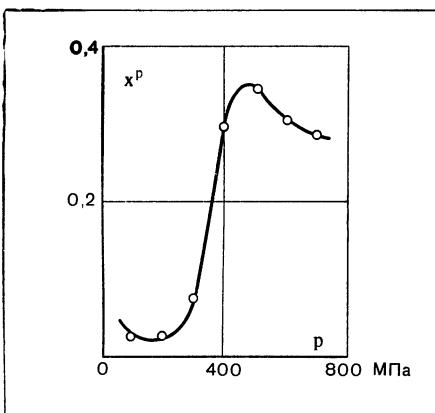


Рис. 4-14. Растворимость жидкой двуокиси серы в азоте.

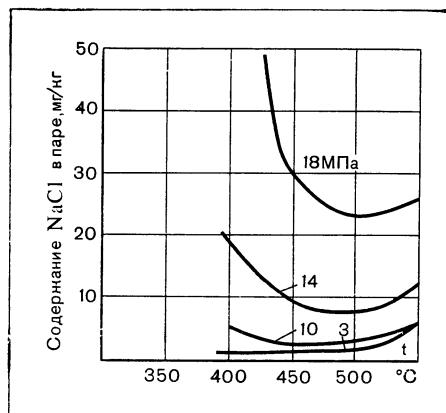


Рис. 4-15. Растворимость хлористого натрия в водяном паре.

особенно заметен наблюдаемый при дальнейшем росте давления перегиб кривых растворимости. Так, например, при 35°C точка перегиба появляется примерно при 60 МПа. После точки перегиба увеличение растворимости с ростом давления замедляется.

Аналогична зависимость растворимости от давления воды в сжатом углекислом газе (рис. 4-13) и ряда других веществ в сжатых газах.

Особый интерес представляют результаты опытов по растворимости жидкой двуокиси серы в сжатом азоте (рис. 4-14). Как следует из рис. 4-14, наряду с наличием минимума растворимости для системы жидккая двуокись серы — азот обнаружен и максимум. По-видимому, наличие максимума растворимости должно иметь место и для других веществ при более высоких давлениях.

Наряду с исследованиями растворимости жидкостей в сжатых газах проведен ряд интересных работ по изучению растворимости твердых тел в газах (парах). Большое число таких работ посвящено растворимости солей в водяном паре. Эта проблема особенно важна в связи с применением в современных паросиловых установках пара высоких параметров. На рис. 4-15 приведен график растворимости хлорида натрия в перегретом водяном паре в зависимости от температуры при разных давлениях (по данным И. Х. Хайбуллина). Как следует из этого графика, в общем растворимость сильно возрастает с ростом давления. При температуре 550°C можно обнаружить размытый минимум зависимости растворимости от давления. Характер кривых растворимостей системы твердое тело — газ (пар) бесспорно аналогичен таковым для растворимостей жидких тел в сжатых газах.

Итак, экспериментальные данные по растворимостям жидкостей и твердых тел в сжатых газах (парах) находятся в очевидном противоречии с уравнением (4-59).

Уравнение Гиббса — Дальтона. Уравнение (4-59) было в известной мере исправлено Гиббсом, который учел изменение давления насыщенного пара конденсированной фазы с изменением общего давления над этой фазой. Однако Гиббс по-прежнему не учитывал взаимодействия между газом и растворяемым в нем веществом.

С современных позиций растворимость конденсированных веществ в газах следует рассматривать как частный случай фазового равновесия и анализировать ее, пользуясь условиями равновесия, выраженным через химические потенциалы или через летучести.

Если принять, что обратного растворения газа в конденсированном веществе нет, т. е. что конденсированное вещество является чистым, то в состоянии равновесия, когда концентрация его в газовой фазе будет равна растворимости, условия равновесия запишутся следующим образом:

$$f_{2K}^0(p, T) = f_{2r}(p, T, x^p), \quad (4-60)$$

где $f_{2K}^0(p, T)$ — летучесть чистого конденсированного вещества.

Для нахождения зависимости растворимости от давления уравнение (4-60) удобно прологарифмировать и проинтегрировать по давлению при постоянной температуре. В результате получим:

$$\left(\frac{\partial \ln f_{2K}^0}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln f_{2r}}{\partial p} \right)_{T, x} + \left(\frac{\partial \ln f_{2r}}{\partial \ln x} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial p} \right)_T. \quad (4-61)$$

Определив производные логарифмов летучестей по давлению из уравнений (1-71) и (1-85), после некоторых преобразований из (4-61) получим:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial p} \right)_T = \frac{\tilde{v}_{2K}^0(p, T) - \tilde{v}_{2r}(p, T, x^p)}{\tilde{R}T \left(\frac{\partial \ln f_{2r}}{\partial \ln x} \right)_{p, T}}. \quad (4-62)$$

Если считать газовый раствор идеальным и применить к нему закон Рауля, то уравнение (4-62) приобретет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial \ln x^p}{\partial p} \right)_T = \frac{\tilde{v}_{2K}^0(p, T) - \tilde{v}_{2r}^0(p, T)}{\tilde{R}T}, \quad (4-63)$$

где $\tilde{v}_{2r}^0(p, T)$ — мольный объем чистого растворенного вещества, если бы оно находилось в газообразном состоянии при давлении и температуре раствора.

Если растворенное вещество в газообразном состоянии рассматривать как идеальный газ и пренебречь зависимостью объема конденсированной фазы от давления, то после интегрирования уравнения (4-63) получим:

$$\ln x^p = p \frac{\tilde{v}_{2K}^0}{\tilde{R}T} - \ln p + C. \quad (4-64)$$

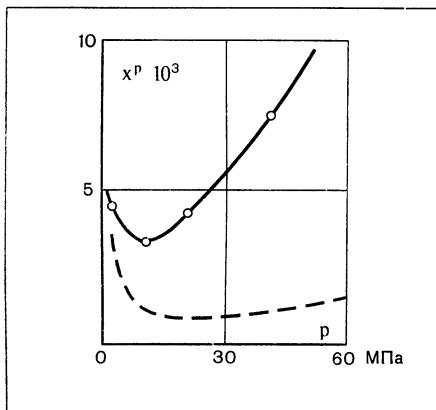


Рис. 4-16. Сопоставление экспериментальных данных по растворимости бензола в азоте с расчетом по уравнению Гиббса—Дальтона.

Константу интегрирования C в уравнении (4-64) можно найти из тех соображений, что при давлении p , равном давлению насыщенных паров конденсированной фазы, соответствующему данной температуре, $p_{s2}(T)$, газовый раствор будет состоять только из чистого пара конденсированной фазы и, следовательно, x^p будет равно 1.

Таким образом,

$$C = \ln p_{s2} - p_{s2} \frac{\tilde{v}_{2K}^0}{\tilde{R}T}. \quad (4-65)$$

Подставив значение C в уравнение (4-64), после потенцирования получим:

$$x^p = \frac{p_{s2}(T)}{p} \exp \left[\frac{\tilde{v}_{2K}^0}{\tilde{R}T} (p - p_{s2}) \right]. \quad (4-66)$$

Обычно в это уравнение еще вводится коэффициент z_1 — сжимаемость для реального сжатого газа. В этом случае уравнение (4-66) приобретает вид:

$$x^p = z_1 \frac{p_{s2}(T)}{p} \exp \left[\frac{\tilde{v}_{2K}^0 (p - p_{s2})}{\tilde{R}T} \right]. \quad (4-67)$$

Уравнение (4-67), называемое уравнением Гиббса — Дальтона, лишь качественно описывает зависимость растворимости конденсированных фаз в сжатых газах с ростом давления.

На рис. 4-16 приведен график изменения растворимости бензола в сжатом азоте в зависимости от давления. Сплошной линией показана экспериментальная кривая, а штриховой — вычисленная по уравнению (4-67). Как следует из рис. 4-16, кривая растворимости, найденная по уравнению Гиббса — Дальтона, располагаясь значительно ниже

опытной, качественно верно описывает в рассматриваемом интервале давлений зависимость растворимости от давления. Следует, однако, указать, что при более высоких давлениях в области, где экспериментальные кривые растворимости меняют кривизну, будет иметь место и качественное расхождение с уравнением Гиббса — Дальтона, поскольку кривая растворимости в соответствии с этим уравнением всегда выгнута вниз.

Давление, соответствующее минимуму растворимости, согласно уравнению (4-67) с учетом того, что $p \gg p_{s2}$ и z_1 не зависит от давления, может быть найдено из выражения:

$$p = \frac{\tilde{R}T}{\tilde{v}_{2k}^0}. \quad (4-68)$$

Положение минимума растворимости, как это следует из уравнения (4-68), сильно зависит от объема \tilde{v}_{2k}^0 конденсированной фазы, а также температуры T . От этих же параметров сильно зависит крутизна правого восходящего участка кривой растворимости. У ряда высокомолекулярных соединений с большими мольными объемами, например смазочных масел, положение минимума растворимости в сжатых газах относительно опытных данных сдвинуто влево, а при высоких давлениях кривая растворимости круче теоретической.

С другой стороны, у многих веществ, например воды, а также некоторых солей — хлорида натрия, сульфата натрия — со сравнительно малыми мольными объемами расчетный минимум их растворимости в сжатых газах и парах лежит в области значительно более высоких давлений, чем это получено на опыте. Следует, однако, заметить, что при отсутствии каких-либо исходных опытных данных по растворимостям жидкостей и твердых тел в сжатых газах (парах) качественная оценка растворимостей во многих случаях может быть проведена при помощи уравнения Гиббса — Дальтона.

4-4. Взаимная растворимость веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии

При анализе растворимости веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях, в качестве нулевого, простейшего приближения мы считали образующийся раствор идеальным. Учет неидеальности приводил к уточнению результата.

Покажем, что когда речь идет о взаимной растворимости веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, приближение идеального раствора вообще не имеет смысла, ибо в этом случае вещества будут неограниченно растворимы друг в друге. Ограниченная взаимная растворимость является особенностью только неидеальных растворов.

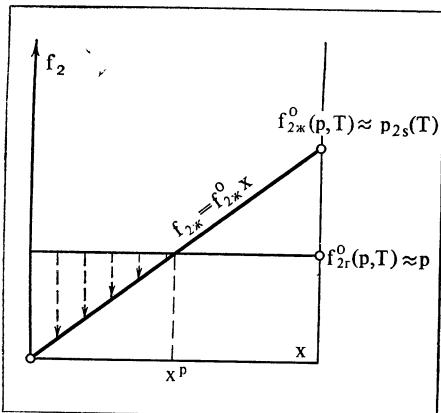


Рис. 4-17. Соотношение летучестей при растворении газа в жидкости в предположении идеальности раствора.

В гл. 3 было показано, что общим условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов или летучестей компонентов во всех фазах. Когда этого равенства нет, происходит переход компонента из фазы, где его химический потенциал или летучесть выше, в фазу, где они соответственно ниже. Этот процесс продолжается до тех пор, пока потенциалы не сравняются.

Рассмотрим с этих позиций растворимость, например, газа в жидкости, которая иллюстрировалась рис. 4-1. Когда в первый раз в объем над растворителем подан газ, то в жидкой фазе его летучесть равна нулю, а в газовой — равна летучести чистого газа при соответствующих параметрах. Следовательно, вещество (газ) будет переходить из фазы с большей летучестью в фазу с меньшей, т. е. растворяться. Если считать раствор газа в жидкости идеальным, то указанное соотношение летучестей иллюстрируется рис. 4-17, где $f_{2ж}^0(p, T) \approx p_{2s}(T)$ представляет собой летучесть чистого растворяемого (второго компонента) в случае, если бы он был жидким при тех же p и T . Как уже отмечалось, эта величина приближенно равна давлению насыщенного пара над этой жидкостью при температуре T . Величина $f_{2г}^0(p, T)$, приближенно равная давлению газа, всегда меньше, чем $f_{2ж}^0(p, T)$, ибо при той же температуре область существования газа лежит при $p < p_s$. Из рис. 4-17 видно, что при малых x $f_{2г}^0(p, T) > f_{2ж}^0(p, T)x$, что и приводит к растворению газа в жидкости. Но при определенной концентрации в жидком растворе x^p эти летучести сравниваются $f_{2г}^0 = f_{2ж}^0$, после чего дальнейшего растворения не происходит. По определению x^p и есть растворимость при данных p и T .

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что идеальная растворимость газа в жидкости ограничена из-за условия $f_{2г}^0(p, T) < f_{2ж}^0(p, T)$.

Аналогичное положение возникает при растворении твердых веществ в жидкости. Как было показано на рис. 4-9, летучесть твердого вещества

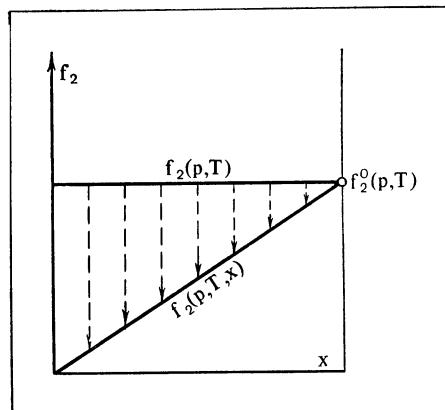


Рис. 4-18. Соотношение летучестей при взаимном растворении веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, в предположении идеальности раствора.

$f_{2T}^0(p, T) \approx p_{2T}(T)$ меньше летучести жидкого при тех же p и T , т. е. меньше $f_{2ж}^0(p, T) \approx p_{2ж}(T)$.

Таким образом, соотношение летучестей при идеальной растворимости твердого вещества в жидкости окажется таким же, что и на рис. 4-17, и, следовательно, идеальная растворимость окажется ограниченной. Такое же соотношение летучестей имеет место при растворении конденсированных веществ в газах, вследствие чего и эта растворимость в приближении идеального раствора окажется ограниченной.

При взаимном растворении веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, соотношение летучестей в предположении идеальности образующегося раствора показано на рис. 4-18. Видно, что во всем интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$ $f_2(p, T, x) < f_2^0(p, T)$, а значит, взаимная растворимость в этом предположении неограничена.

Взаимная растворимость веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, оказывается ограниченной лишь при большей или меньшей неидеальности образующегося раствора. В гл. 3 при рассмотрении вопросов устойчивости было показано, при каких условиях однодоменный раствор оказывается неустойчивым и распадается на две равновесно сосуществующие фазы. Пример концентрационной зависимости летучестей в таком растворе был показан на рис. 3-7. Экспериментальные данные показывают, что ограниченная взаимная растворимость у газов возникает сравнительно редко — только при достаточно высоких давлениях; ограниченная взаимная растворимость жидкостей — достаточно распространенное явление и, наконец, ограниченная взаимная растворимость твердых веществ встречается весьма часто.

Ограниченная взаимная растворимость сильно сжатых газов, т. е. расслоение газовой смеси при высоких давлениях, была предсказана вначале теоретически. Однако лишь сравнительно недавно И. Р. Кричевскому с сотрудниками удалось экспериментально подтвердить наличие ограниченной взаимной растворимости газов при высоких давлениях.

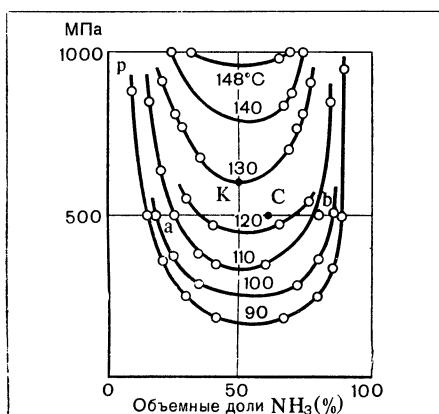


Рис. 4-19. Ограниченнaя растворимость в газовой смеси азот — аммиак.

В частности, было обнаружено расслоение при высоких давлениях ряда бинарных газовых смесей (аммиак — азот и аммиак — метан) и тройной смеси (аммиак — азот — водород).

На рис. 4-19 приведены результаты опытов с азотно-аммиачной смесью. Изображенные здесь изотермы являются граничными кривыми между гомогенной областью, где газы, смешиваясь, образуют гомогенный раствор (смесь газов), и гетерогенной областью, где существуют, не смешиваясь друг с другом, две газовые фазы разных составов. Гомогенная область расположена для каждой температуры вне соответствующей изотермы. Гетерогенная область, где происходит расслоение газовой смеси на две фазы разных составов, находится внутри граничной изотермы.

Для каждой температуры этой смеси имеется своя так называемая критическая точка растворения (например, точка *K* на изотерме 130°C), соответствующая давлению, ниже которого газы, входящие в газовую смесь, при данной температуре неограниченно взаиморастворимы. При увеличении давления выше критической точки при определенном составе гомогенная газовая смесь будет распадаться на две фазы, каждая из которых представляет собой гомогенную газовую смесь; состав каждой из фаз при данных температуре и давлении определяется двумя точками, расположенными на граничной изотерме при рассматриваемом давлении. Если, например, повысить давление гомогенной газовой смеси объемного состава 57% NH_3 и 43% N_2 при $t=100^{\circ}\text{C}$ до $p=500$ МПа, то в этом состоянии (точка *C*) газовая смесь будет представлять собой двухфазную систему, состоящую из двух не смешивающихся друг с другом равновесных фаз: первая фаза состава 18% NH_3 и 82% N_2 (точка *a*) и вторая фаза состава 84,5% NH_3 и 15,5% N_2 (точка *b*).

Как видно из рис. 4-19, критическое давление растворения значительно изменяется с температурой.

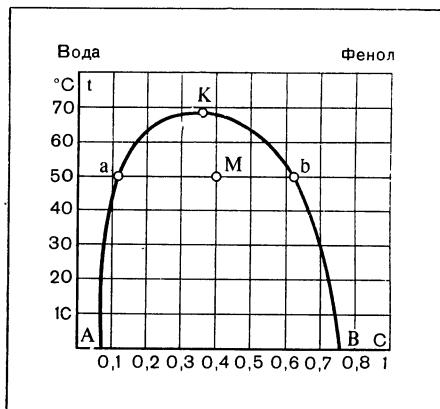


Рис. 4-20. Взаимная растворимость фенола и воды.

Ограниченнaя взаимная растворимость газов еще недостаточно изучена. Есть основания полагать, что для некоторых газовых смесей критические давления при невысоких температурах имеют порядок нескольких десятков МПа и даже ниже. Таким образом, при практической работе с газовыми смесями в областях довольно высоких давлений следует считаться с возможностью расслоения таких смесей.

Как уже отмечалось, ограниченная взаимная растворимость жидкостей встречается достаточно часто. Одним из примеров двух жидкостей с ограниченной растворимостью могут являться фенол и вода. На рис. 4-20 приведен график их взаимной растворимости. Из него следует, что если, например, при 30°C добавлять постепенно в воду фенол, то первые порции фенола будут полностью растворяться в воде, образуя гомогенный раствор вода — фенол. Однако, начиная от концентрации фенола в растворе вода — фенол примерно $c=0,08$, при дальнейшем прибавлении фенола к раствору он уже не будет более смешиваться и произойдет разделение раствора на две фазы. При повышении температуры предельная концентрация фенола, при которой начинается распадение раствора на две фазы, будет увеличиваться в соответствии с граничной кривой AK.

С другой стороны, если производить растворение не фенола в воде, а воды в феноле, то, например, при 30°C гомогенный раствор фенол — вода будет иметь место при всех концентрациях фенола — от $c=1$ до $c=0,7$. При дальнейшем добавлении воды будет происходить расслоение смеси. Соответствующая граничная кривая BK также изображена на рис. 4-20. Как видно из рис. 4-20, для раствора фенол — вода взаимная растворимость с увеличением температуры увеличивается. При температуре, соответствующей точке K, и при более высоких температурах будет иметь место неограниченная растворимость. Точка K носит название критической точки растворения, а температура, соответствующая точке K, — критической температуры растворения. Для рассматриваемого

мого раствора фенол — вода критическая температура растворения $t_k=68,8^{\circ}\text{C}$. Массовая доля фенола в критической точке растворения $c_k=0,359$.

Открытие критической температуры растворения и ряд важных исследований ограниченной взаимной растворимости жидкостей принадлежат В. Ф. Алексееву (1876 г.).

Область, лежащая внутри кривой AKB , представляет собой зону или область несмесимости. Во всей этой области раствор представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух гомогенных фаз, каждая из которых является раствором фенол — вода. Состав равновесных фаз при каждой температуре определяется абсциссами точек на кривых AK и BK .

Так, например, система, состоящая при $t=50^{\circ}\text{C}$ из 40% фенола и 60% воды (точка M на рис. 4-20), представляет собой двухфазную систему, состоящую из двух гомогенных растворов — одного раствора из 12% фенола и 88% воды (точка a) и второго раствора из 63% фенола и 37% воды (точка b).

Относительные количества обеих равновесных фаз могут быть просто найдены посредством «правила рычага», согласно которому отношение отрезков, например, для рассмотренного выше случая $t=50^{\circ}\text{C}$ и $c=0,4 \frac{aM}{Mb}$ обратно пропорционально количеству обеих фаз, т. е.

$$\frac{\overline{aM}}{\overline{Mb}} = \frac{m_b}{m_a}.$$

Характер пограничных линий зоны несмесимости может быть различным, однако существует эмпирическая связь между составами равновесных фаз при данной температуре. Эта связь носит наименование правила прямолинейного диаметра. Согласно этому правилу среднее арифметическое из состава равновесных жидких фаз является линейной функцией температуры, причем точкой пересечения этой прямой с граничной кривой зоны несмесимости является критическая точка растворения.

Рассмотренный раствор фенол — вода является раствором, в котором взаимная растворимость фенола и воды увеличивается с возрастанием температуры. Однако имеется ряд жидкостей, взаимная растворимость которых с возрастанием температуры уменьшается. Примером таких жидкостей могут являться γ -коллидин и вода (рис. 4-21). Критическая температура растворения такого раствора $t_k=5,7^{\circ}\text{C}$ соответствует составу 17,2% коллидина и 82,8% воды. При более высоких температурах имеет место ограниченная взаимная растворимость γ -коллидина и воды, а при температурах меньше критической — неограниченная растворимость.

Некоторые растворы жидкостей имеют не одну, а две критические температуры растворения. Классическим примером такого жидкого раствора является раствор никотина в воде (рис. 4-22). В нем верхняя

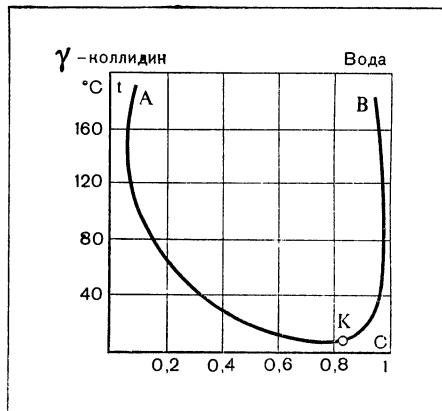


Рис. 4-21. Пример системы с нижней критической температурой растворения.

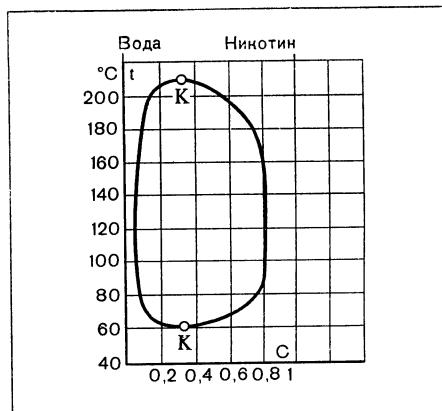


Рис. 4-22. Пример системы с двумя критическими температурами растворения.

критическая температура $t_k=208^\circ\text{C}$ при составе $c_k=0,34$ никотина в воде, нижняя критическая температура $t_k=60,8^\circ\text{C}$ соответствует примерно тому же критическому составу.

Итак, у различных жидких растворов могут быть как верхние критические температуры растворения (растворы типа фенол — вода), так и нижние (растворы типа γ -коллидин — вода), а в отдельных случаях и две критические температуры растворения (растворы типа никотин — вода).

В табл. 4-4 приведены некоторые примеры жидких растворов с ограниченной взаимной растворимостью.

У некоторых жидкостей при взаимном растворении ограниченная растворимость наблюдается во всей области существования жидкого раствора, т. е. от температуры плавления до температуры кипения. Таким примером является раствор этиловый эфир — вода.

Таблица 4-4

Критические температуры растворения у некоторых жидкких растворов

Растворитель	Растворенное вещество	Вид критической температуры растворения	$t_K, ^\circ C$	$c_K, \%$
Вода	Анилин	Верхняя	167	48,6
Вода	Диметилпиридин	Нижняя	45,3	27,2
		Верхняя	164,9	33,8
Вода	Крезол (0)		168,9	41
Вода	Никотин	Нижняя	60,8	34
		Верхняя	208,0	34
Вода	Нитробензол		235	50
Вода	Спирт бутиловый	"	124,8	32,4
Вода	γ -коллидин	Нижняя	5,7	17,2
Вода	Фенол	Верхняя	68,8	35,9
Вода	Фурфурол	"	122,8	52,1
Анилин	Сера		139,5	63
Метиловый спирт	Сероуглерод	"	40,6	80,5
Метиловый спирт	Циклогексан	"	45,6	72,0
Фенол	Гексан	"	42,5	51
Фенол	Гептан	"	23,5	45,8
Фенол	Октан	"	49,5	47,5

Кроме температуры, на взаимную растворимость жидкостей влияет, вообще говоря, также и давление. Обычно, и это можно показать теоретически *, взаимная растворимость жидкостей с возрастанием давления уменьшается.

Для ряда систем граничные кривые, разделяющие однофазные и двухфазную области существования растворов, практически совпадают с осями ординат $x=0$ и $x=1$. Примером таких жидкких растворов, называемых практически полностью несмесимыми, являются ртуть — вода или бензол — вода.

Примеры ограниченной взаимной растворимости твердых веществ будут рассмотрены в гл. 5.

4-5. Растворение третьего компонента в гетерогенном бинарном растворе. Закон распределения

Большой интерес представляет изучение особенностей растворения третьего компонента в бинарном двухфазном жидкокомпонентном растворе, т. е. в растворе, имеющем два равновесных жидкокомпонентных слоя, каждый из которых состоит из практически чистых жидкостей. Если ввести в такой двухфазный жидкокомпонентный раствор третий компонент, то он в той или иной степени растворится в каждой равновесной фазе.

* Подобно тому, как это показано при исследовании влияния давления на растворимость твердых тел в жидкостях (стр. 134).

Рассмотрим, как распределяется этот компонент между равновесными фазами. Допустим, что рассматриваемый третий компонент бесконечно разбавлен в обеих несмешивающихся жидкостях. Тогда для третьего компонента (растворенного вещества) можно применить уравнение закона Генри для каждой из фаз. В частности, для первой фазы

$$f'_2 = K'(p, T)x' \quad (4-69)$$

и для второй фазы

$$f''_2 = K''(p, T)x'', \quad (4-70)$$

где f'_2 и f''_2 — соответственно летучести третьего компонента в первой и второй фазах; x' и x'' — его мольные доли в соответствующих фазах; $K'(p, T)$ и $K''(p, T)$ — коэффициенты Генри для каждой из этих фаз.

Поскольку система по условию находится в равновесии, летучести f'_2 и f''_2 должны быть равны и тем самым согласно уравнениям (4-69) и (4-70)

$$\frac{x''}{x'} = \frac{K'(p, T)}{K''(p, T)}. \quad (4-71)$$

Коэффициенты Генри при постоянных давлении и температуре также постоянны, и поэтому

$$\frac{x''}{x'} = \text{const} = K, \quad (4-72)$$

где K — коэффициент распределения.

Таким образом, по выражению (4-72) действует следующий закон распределения при постоянных p и T и весьма большом разбавлении третьего компонента, распределенного между двумя несмешивающимися жидкостями: *отношение равновесных концентраций третьего компонента в каждой из фаз постоянно*.

Эксперименты показывают, что сделанный выше вывод о постоянстве коэффициента распределения справедлив для реальных систем не только при сравнительно малых концентрациях третьего компонента, но и при больших концентрациях, если размер молекул третьего компонента в обеих фазах одинаков.

В табл. 4-5 приведены коэффициенты распределения $K = c'/c''$, где c' и c'' — соответственно концентрации для первой и второй жидкостей.

Как видно из табл. 4-5, не для всех систем соблюдается постоянство коэффициента распределения, определяемого как $K = c'/c''$.

Во многих реальных системах из-за диссоциации и ассоциации молекулы вещества имеют различный средний размер в разных растворителях. Для случая, когда размер частиц растворенного вещества в первом растворителе вдвое меньше, чем во втором, по уравнению Нернста коэффициент распределения будет иметь вид:

$$K = \frac{(c')^2}{c''}. \quad (4-73)$$

Таблица 4-5

Коэффициенты распределения

Нес桷шиющиеся равновесные жидкости	Растворенное вещество	$t, {}^\circ\text{C}$	Концентрации, гмоль/л		$K=c'/c''$
			c'	c''	
Вода—амиловый спирт	Перекись водорода	25	0,0940	0,0134	7,01
			0,6700	0,0945	7,09
			0,9110	0,1300	7,01
Вода — бензол	Ацетон	25	0,2200	0,2065	1,066
			1,2083	1,2045	1,033
			2,2167	2,3947	0,926
Вода — бензол	Бензойная кислота	20	0,0150	0,242	0,062
			0,0195	0,412	0,048
			0,0289	0,970	0,030
Вода — бромоформ	Бром	25	$3,66 \cdot 10^{-4}$	0,02362	0,0155
			$7,66 \cdot 10^{-4}$	0,05049	0,0152
			$54,2 \cdot 10^{-4}$	0,3736	0,0145
Вода — углерод четыреххлористый	Йод	25	$5,16 \cdot 10^{-5}$	0,004412	0,0117
			$8,18 \cdot 10^{-5}$	0,006966	0,0118
			$26,13 \cdot 10^{-5}$	0,02561	0,0114
Вода — хлороформ	Аммиак	18	0,0200	$7,067 \cdot 10^{-4}$	27,48
			0,04773	$17,24 \cdot 10^{-4}$	27,16
			1,02	0,045	22,7
			8,34	0,549	15,2
			12,23	1,227	10,0
Глицерин — спирт амиловый	Борная кислота	25	0,156	0,128	1,22
			0,617	0,451	1,366
			0,964	0,638	1,513
			1,29	0,809	1,597

В ряде случаев уравнение (4-73) дает хорошие результаты. Так, например, для бензойной кислоты, растворенной в системе вода — бензол (см. табл. 4-5), вычисление коэффициента распределения по формуле $K=c'/c''$ совершенно неверно. В этом случае имеет место изменение K более чем в 2 раза в зависимости от концентрации. Применение для расчета коэффициента распределения бензойной кислоты в воде и бензоле уравнения Нернста (4-73) дает вполне удовлетворительные результаты; при этом получается, что для всех концентраций коэффициент распределения $K=(c')^2/c''$ примерно постоянен и равен 0,0009, т. е. в бензоле бензойная кислота ассоциирована и имеет удвоенную молекулярную массу.

В более сложных случаях уравнение (4-73), так же как и уравнение (4-72), неприменимо.

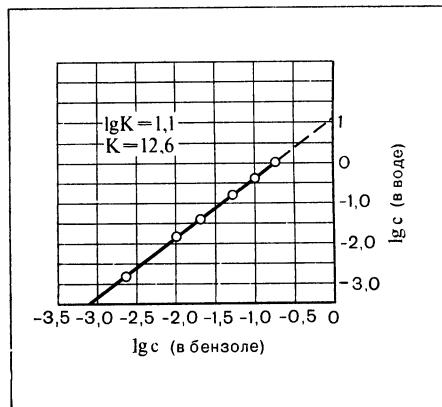


Рис. 4-23. Распределение пикриновой кислоты между водой и бензолом (c выражено в моль/л).

Значительно более общим, хорошо описывающим поведение самых сложных систем является уравнение

$$K = \frac{(c')^m}{c''}, \quad (4-74)$$

где m — постоянная величина при постоянных температуре и давлении.

Уравнение (4-74) справедливо даже в том случае, когда один из растворителей диссоциирует на ионы.

На рис. 4-23 приведены данные по распределению пикриновой кислоты между двумя практически несмешивающимися жидкостями — водой и бензолом. По оси абсцисс отложены концентрации пикриновой кислоты в бензоле, по оси ординат — концентрации пикриновой кислоты в воде. Как следует из рис. 4-23, для рассматриваемой системы уравнение (4-74) хорошо выполняется.

Если от концентраций перейти к активностям, то закон распределения в его исходной форме [уравнение (4-72)] окажется применимым для любых неидеальных растворов:

$$\frac{a''}{a'} = \text{const} = K. \quad (4-75)$$

Это уравнение может также использоваться для определения активности компонента в одном растворе, если она известна в другом.

Глава пятая

ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ПЛАВЛЕНИЕ В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

5-1. Равновесие жидкость — пар для идеального раствора

При анализе общих условий фазового равновесия в растворе, по мере увеличения числа компонентов в системе растет возможное число равновесно существующих фаз, а с ним увеличивается и многообразие фазовых равновесий. В настоящей книге рассмотрение процессов фазовых переходов мы ограничим бинарными растворами. Анализ этих процессов для растворов с тремя и более компонентами значительно более сложен, хотя качественно результаты остаются в основном теми же.

Прежде всего отметим, что бинарный раствор, находящийся в двухфазном состоянии, в соответствии с правилом фаз Гиббса имеет две степени свободы. Если в качестве термодинамических переменных выбраны давление и температура, то полное определение свойств обеих равновесных фаз требует знания четырех величин: p , T , $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$, где $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$ — концентрации равновесно существующих фаз. Любые две из этих величин могут быть выбраны произвольно, тогда две другие и все остальные интенсивные свойства фаз окажутся однозначно определенными. Чтобы не иметь дело с функциями двух переменных, обычно одну из произвольно задаваемых величин полагают постоянной, а все искомые величины определяют как функции второй из произвольно выбираемых величин. В соответствии с этим анализ двухфазных равновесий в бинарных растворах предполагает отыскание зависимостей, перечисленных в табл. 5-1. Всего из четырех исходных величин могут быть составлены шесть независимых пар. При этом искомыми оказываются 24 зависимости, указанные в табл. 5-1. В их числе половина попарно идентична. Например, зависимость $x^{(2)}(x^{(1)})_p$ идентична $x^{(1)}(x^{(2)})_p$. Поэтому можно ограничиться отысканием только 12 зависимостей, заключенных в табл. 5-1 в рамки. Все эти искомые зависимости в неявном виде содержатся в условиях фазового равновесия:

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)}(p, T, x^{(1)}) = \mu_1^{(2)}(p, T, x^{(2)}); \\ \mu_2^{(1)}(p, T, x^{(1)}) = \mu_2^{(2)}(p, T, x^{(2)}), \end{array} \right\}$$

К анализу двухфазных равновесий

Искомые величины	Произвольно выбираемые					
	p, T		$p, x^{(1)}$		$p, x^{(2)}$	
	$p=\text{const}$	$T=\text{const}$	$p=\text{const}$	$x^{(1)}=\text{const}$	$p=\text{const}$	$x^{(2)}=\text{const}$
p	—	—	—	—	—	—
T	—	—	$T [x^{(1)}]_p$	$T (p)_{x^{(1)}}$	$T [x^{(2)}]_p$	$T (p)_{x^{(2)}}$
$x^{(1)}$	$x^{(1)} (T)_p$	$x^{(1)} (p)_T$	—	—	$x^{(1)} [x^{(2)}]_p$	$x^{(1)} (p)_{x^{(2)}}$
$x^{(2)}$	$x^{(2)} (T)_p$	$x^{(2)} (p)_T$	$x^{(2)} [x^{(1)}]_p$	$x^{(2)} (p)_{x^{(1)}}$	—	—

или

$$\left. \begin{aligned} f_1^{(1)} (p, T, x^{(1)}) &= f_1^{(2)} (p, T, x^{(2)}); \\ f_2^{(1)} (p, T, x^{(1)}) &= f_2^{(2)} (p, T, x^{(2)}). \end{aligned} \right\} \quad (5-2)$$

Поскольку данный параграф посвящен идеальным растворам, то нет нужды рассматривать общие уравнения фазового равновесия, вытекающие из (5-1) и приведенные в гл. 3. Здесь можно сразу внести ряд упрощений, вытекающих из идеальности растворов, и получить удобообозримые соотношения, анализ которых окажется весьма полезным.

Для того чтобы подчеркнуть равноправность условий равновесия (5-1) и (5-2), в данном параграфе для получения конечных результатов будут использованы и те, и другие, что дает возможность читателю оценить их достоинства и недостатки.

При рассмотрении равновесия жидкость — пар вместо указания номера фазы верхним индексом будем для определенности указывать фазу нижним буквенным индексом.

Используем вначале условия (5-1):

$$\left. \begin{aligned} \mu_{1\text{ж}} (p, T, x_{\text{ж}}) &= \mu_{1\text{п}} (p, T, x_{\text{п}}); \\ \mu_{2\text{ж}} (p, T, x_{\text{ж}}) &= \mu_{2\text{п}} (p, T, x_{\text{п}}). \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

Если и жидкий, и паровой растворы считать идеальными, то на основании (2-36) каждый из химических потенциалов в (5-3) можно выразить следующим образом:

$$\mu_i (p, T, x) = \mu_i^0 (p, T) + \tilde{R} T \ln x, \quad (5-4)$$

Таблица 5-1

в бинарных растворах

пары величин		$T, x^{(1)}$		$T, x^{(2)}$		$x^{(1)}, x^{(2)}$							
$T=\text{const}$	$x^{(1)}=\text{const}$	$T=\text{const}$	$x^{(2)}=\text{const}$	$x^{(1)}=\text{const}$	$x^{(2)}=\text{const}$	$p[x^{(1)}]_T$	$p(T)_{x^1}$	$p[x^{(2)}]_T$	$p(T)_{x^{(2)}}$	$p(x^{(2)})_{x^{(1)}}$	$p[x^{(1)}]_{x^{(2)}}$	$T[x^{(2)}]_{x^{(1)}}$	$T[x^{(1)}]_{x^{(2)}}$
—	—	—	—	—	—	$x^2[x^{(1)}]_T$	$x^{(2)}(T)_{x^{(1)}}$	—	—	—	—	—	—

где $\mu_i^0(p, T)$ — химический потенциал чистого i -го компонента при тех же p и T и в том же агрегатном состоянии, для которого ищется $\tilde{\mu}_i(p, T, x)$.

Далее, каждый из химических потенциалов чистых компонентов можно записать следующим образом:

$$\mu_i^0(p, T) = \mu_i^0[T, p_{si}(T)] + \int_{p_{si}}^p \tilde{v}_i^0 dp, \quad (5-5)$$

где $p_{si}(T)$ — давление насыщенных паров i -го компонента при температуре T .

При записи уравнения (5-5) учтено, что $\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p}\right)_T = \tilde{v}_i^0$. Очевидно,

что для каждого компонента в соответствии с условиями фазового равновесия для чистого вещества химические потенциалы фаз при некоторой температуре T и давлении, равном давлению насыщенных паров при этой температуре, будут одинаковы. С учетом этого обстоятельства и уравнений (5-4) и (5-5) условия равновесия (5-3) можно записать следующим образом:

$$\tilde{R}T \ln(1 - x_{\text{ж}}) + \int_{p_{s1}(T)}^p \tilde{v}_{1\text{ж}}^0 dp = \tilde{R}T \ln(1 - x_{\text{п}}) + \int_{p_{s1}(T)}^p \tilde{v}_{1\text{п}}^0 dp; \quad (5-6)$$

$$\tilde{R}T \ln x_{\text{ж}} + \int_{p_{s2}(T)}^p \tilde{v}_{2\text{ж}}^0 dp = \tilde{R}T \ln x_{\text{п}} + \int_{p_{s2}(T)}^p \tilde{v}_{2\text{п}}^0 dp. \quad (5-7)$$

Дальнейшее упрощение условий равновесия может быть достигнуто, если принять, что давление p в системе невелико. Это позволит, с одной стороны, пренебречь $\tilde{v}_\text{ж}^0$ по сравнению с $\tilde{v}_\text{п}^0$, а с другой — допустить, что каждый компонент в паре подчиняется уравнению состояния идеального газа. С учетом этих упрощений после некоторых преобразований получим:

$$p_{s1}(T)(1-x_\text{ж}) = (1-x_\text{п})p; \quad (5-8)$$

$$p_{s2}(T)x_\text{ж} = x_\text{п}p. \quad (5-9)$$

Этот же результат можно получить, пользуясь условиями равновесия, выраженным через летучести (5-2). Действительно, в предположении идеальности жидкого и парового растворов летучести их компонентов можно выразить, пользуясь законом Рауля, а для невысоких давлений летучести можно приближенно принять равными соответствующим давлениям (см. гл. 1) — летучесть жидкости приближенно равна давлению ее насыщенного пара при той же температуре, а летучесть пара (газа) приближенно равна полному давлению этого газа. С учетом сказанного вместо (5-2) можно записать:

$$p_{s1}(T)(1-x_\text{ж}) = p(1-x_\text{п});$$

$$p_{s2}(T)x_\text{ж} = px_\text{п}.$$

Но эти уравнения тождественно совпадают с уравнениями (5-8) и (5-9), что и доказывает равноправность обоих подходов.

Таким образом, получена весьма простая связь между четырьмя исковыми величинами (p , $x_\text{ж}$, $x_\text{п}$ и T) *. Если температуру считать заданной и постоянной, то p_{s1} и p_{s2} также будут постоянными, что позволит, решая совместно уравнения (5-8) и (5-9), получить три из исковых зависимостей: $p(x_\text{ж})_T$, $p(x_\text{п})_T$ и $x_\text{ж}(x_\text{п})_T$.

Действительно, сложив уравнения (5-8) и (5-9), найдем:

$$p(x_\text{ж})_T = p_{s1}(T)(1-x_\text{ж}) + p_{s2}(T)x_\text{ж}. \quad (5-10)$$

Эта зависимость, изображенная на рис. 5-1 сплошной прямой линией, представляет собой зависимость давления насыщенных паров над жидким раствором от концентрации $x_\text{ж}$ при постоянной температуре T .

Если обе части уравнения (5-8) разделить на pp_{s1} , а уравнения (5-9) — на pp_{s2} , а затем сложить их, то получим:

$$\frac{1}{p(x_\text{п})_T} = \frac{1}{p_{s1}(T)}(1-x_\text{п}) + \frac{1}{p_{s2}(T)}x_\text{п}. \quad (5-11)$$

Эта зависимость, изображенная на рис. 5-1 штриховой линией, представляет собой зависимость давления насыщенных паров раствора при

* Величина T присутствует в равенствах (5-8) и (5-9) неявно, поскольку p_{s1} и p_{s2} являются функциями температуры.

данной температуре T от концентрации $x_{\text{п}}$. Разумеется, что при $x_{\text{ж}}=0$ или $x_{\text{ж}}=1$ и соответственно $x_{\text{п}}=0$ и $x_{\text{п}}=1$ обе зависимости сходятся в одну точку, которая соответствует давлению насыщенных паров первого или второго компонента.

Вместо того, чтобы строить зависимость $p(x_{\text{п}})$ по уравнению (5-11), ее можно легко получить путем графических построений, смысл которых ясен из рис. 5-2. Эти построения исходят из того, что если в бинарном двухфазном растворе заданы два параметра, например T и p , то два другие — $x_{\text{ж}}$ и $x_{\text{п}}$ должны иметь вполне определенные значения. Это значит, что каждой точке a на сплошной линии (рис. 5-2), которая характеризуется температурой T и давлением p , должны соответствовать определенные значения $x_{\text{ж}}$ (абсцисса точки a) и $x_{\text{п}}$ (абсцисса точки b , принадлежащей к штриховой линии). Справедливость построений на рис. 5-2 непосредственно следует из уравнения (5-9).

Наряду с тем, что сплошная и штриховая линии на рис. 5-1 представляют собой зависимости $p(x_{\text{ж}})_T$ и $p(x_{\text{п}})_T$ при заданной температуре, их следует рассматривать как геометрическое место точек состояний насыщенных жидкости и пара. Каждая точка на сплошной линии соответствует состоянию жидкости при фазовом равновесии. Она характеризуется всеми необходимыми параметрами для однозначного определения состояния жидкости — p , $x_{\text{ж}}$ и T . Каждая точка на штриховой линии определяет состояние сухого насыщенного пара. Точки, относящиеся к равновесно сосуществующим фазам, лежат на одной линии $p=\text{const}$, поскольку при фазовом равновесии давления в фазах должны быть одинаковы. Равенство температур выполняется автоматически, поскольку вся диаграмма построена для одной температуры. Равенство потенциалов в этих точках также выполнено, ибо сами уравнения линий получены именно из этого равенства.

На основании сказанного можно также утверждать, что сплошная и штриховая линии для данной температуры T разбивают всю область диаграммы на область существования жидких и паровых растворов (рис. 5-3). Если повышать давление пара при постоянных $x_{\text{п}}$ и T , то при достижении штриховой линии появится равновесная жидккая фаза, т. е. начнется конденсация пара. Поэтому штриховая линия называется линией конденсации. Аналогично сплошная линия называется линией кипения (парообразования). Область между этими линиями является двухфазной областью влажного пара.

Если в p , x -диаграмме провести изобару $p=\text{const}$ для давления, удовлетворяющего условию

$$p_{s1}(T) < p < p_{s2}(T),$$

то эта изобара пересечет линию насыщенной жидкости в точке a , а линию насыщенного пара в точке b (рис. 5-3). Как уже отмечалось, точки a и b соответствуют состояниям насыщенной жидкости и сухого насыщенного пара, находящимся в равновесии. Еще раз подчеркнем, что эти равновесные фазы имеют различные концентрации. Из рис. 5-3 видно,

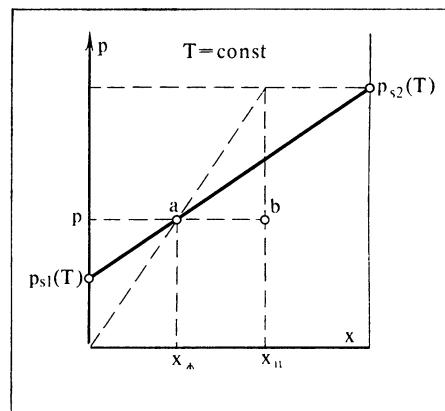
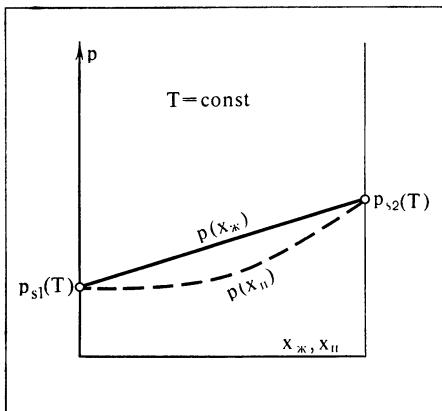


Рис. 5-1. Зависимости $p(x_{\text{ж}})$ и $p(x_{\text{п}})$ для идеального раствора.

Рис. 5-2. К построению зависимости $p(x_{\text{п}})$.

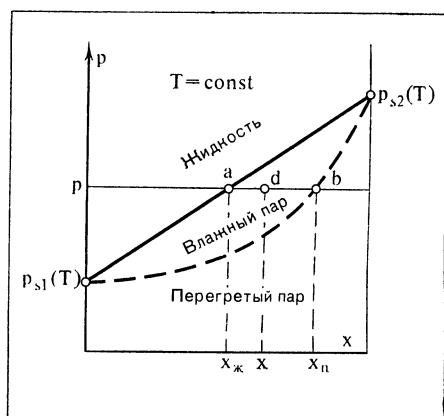


Рис. 5-3. Парообразование идеального раствора в p, x -диаграмме.

что в паре концентрация больше для того компонента, который имеет при данной температуре большее давление насыщенного пара. Как будет показано ниже, это последнее условие в случае достаточно сильно неидеальных растворов не соблюдается.

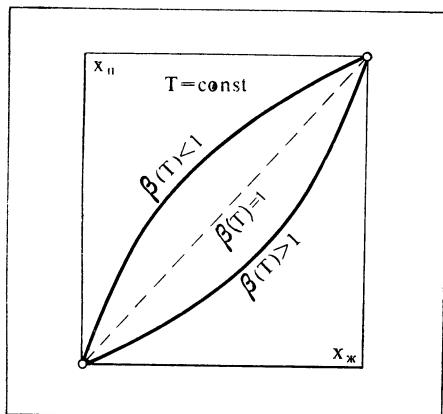
Если приготовить раствор при данных T и p с концентрацией $x_{\text{ж}} < x < x_{\text{п}}$ (точка d на рис. 5-3), то в состоянии устойчивого равновесия он распадается на две фазы — жидкую с концентрацией $x_{\text{ж}}$ и паровую с концентрацией $x_{\text{п}}$.

Из совместного решения уравнений материального баланса

$$n_{\text{ж}} + n_{\text{п}} = n \quad (5-12)$$

и баланса растворенного вещества

$$n_{\text{ж}}x_{\text{ж}} + n_{\text{п}}x_{\text{п}} = nx \quad (5-13)$$

Рис. 5-4. Зависимости $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_T$.

следует правило рычага:

$$\frac{x_{\text{ж}}}{x_{\text{п}}} = \frac{x_{\text{п}} - x}{x - x_{\text{ж}}} = \frac{\overline{bd}}{\overline{ad}}. \quad (5-14)$$

Связь между концентрациями равновесных жидкости и пара при заданной температуре можно получить из уравнения (5-9), подставив в него значение p по уравнению (5-10). В результате получим:

$$x_{\text{п}} = x_{\text{ж}} \frac{p_{s2}(T)}{p_{s1}(T)(1 - x_{\text{ж}}) + p_{s2}(T)x_{\text{ж}}}. \quad (5-15)$$

Если обозначить $p_{s1}(T)/p_{s2}(T) = \beta(T)$, то это уравнение примет вид:

$$x_{\text{п}} = \frac{x_{\text{ж}}}{\beta(T)(1 - x_{\text{ж}}) + x_{\text{ж}}}. \quad (5-16)$$

Из уравнения (5-16) видно, что при $\beta(T) = 1$ $x_{\text{п}} \equiv x_{\text{ж}}$. При $\beta(T) \leq 1$ зависимость $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_T$ изображается соответствующими кривыми на рис. 5-4.

Те же уравнения (5-8) и (5-9) позволяют найти $T(x_{\text{ж}})_p$, $T(x_{\text{п}})_p$ и $x_{\text{ж}}(x_{\text{п}})_p$, т. е. определить зависимость температуры насыщения при данном давлении от концентрации жидкости или пара и связь между этими концентрациями.

В гл. 4 мы уже пользовались упрощенной формой уравнения Клапей-рона — Клаузиуса, которое после интегрирования имело вид:

$$\ln p_s(T) = -\frac{\tilde{r}}{\tilde{R}T} + C. \quad (5-17)$$

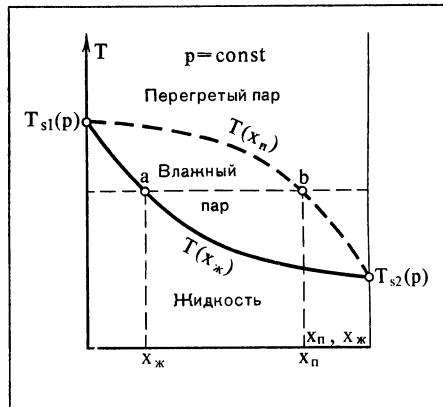


Рис. 5-5. Парообразование идеального раствора в T , x -диаграмме.

Для решения поставленной задачи константу C удобно выразить через заданное полное давление над раствором p и температуру насыщения каждого из компонентов, соответствующую этому давлению:

$$C = \ln p + \frac{\tilde{r}}{\tilde{R}T_s(p)}. \quad (5-18)$$

Тогда для $p_s(T)$ получим:

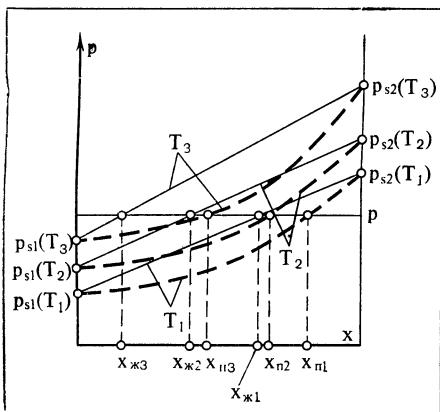
$$p_s(T) = p \exp \left[\frac{\tilde{r}}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s1}(p)} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (5-19)$$

Подстановка этого значения в уравнения (5-10) и (5-11) после некоторых преобразований даст искомые зависимости:

$$(1 - x_{ж}) \exp \left[\frac{\tilde{r}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s1}(p)} - \frac{1}{T} \right) \right] + x_{ж} \exp \left[\frac{\tilde{r}_2}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s2}(p)} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1; \quad (5-20)$$

$$(1 - x_{п}) \exp \left[- \frac{\tilde{r}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s1}(p)} - \frac{1}{T} \right) \right] + x_{п} \exp \left[- \frac{\tilde{r}_2}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s2}(p)} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1. \quad (5-21)$$

Первое из этих уравнений дает зависимость $T(x_{ж})_p$, а второе $T(x_{п})_p$. К сожалению, эти уравнения трансцендентные и нахождение искомых зависимостей возможно только численными или графическими методами. На рис. 5-5 зависимость $T(x_{ж})$ по уравнению (5-20) изображена сплошной кривой, а $T(x_{п})$ по уравнению (5-21) — штриховой. Их физический смысл тот же, что и у соответствующих линий в диаграмме

Рис. 5-6. К построению T , x -диаграммы.

p , x на рис. 5-3. Сплошная кривая является геометрическим местом точек, изображающих состояния насыщенной жидкости, штриховая — состояния сухого насыщенного пара. Все состояния ниже сплошной кривой — состояния жидкости, выше штриховой — перегретого пара, между ними — влажного пара.

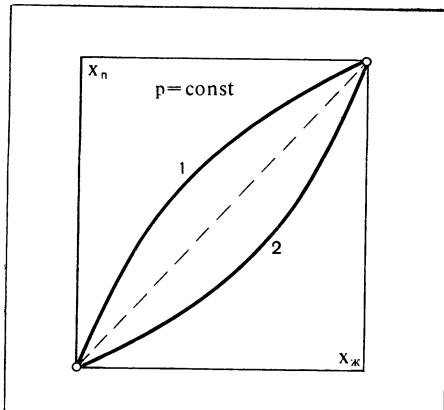
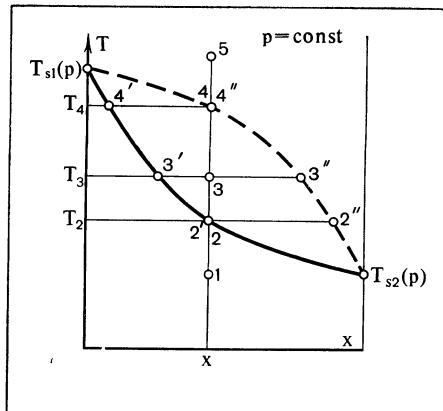
Связь между $x_{\text{п}}$ и $x_{\text{ж}}$ при $p=\text{const}$ можно получить из уравнения (5-9), подставив в него $p_{s2}(T)$ по уравнению (5-19):

$$x_{\text{п}} = x_{\text{ж}} \exp \left[\frac{\tilde{r}_2}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s2}(p)} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (5-22)$$

Однако в этом уравнении температура T есть функция $x_{\text{ж}}$ или $x_{\text{п}}$ по уравнению (5-20) или (5-21). Поэтому уравнение (5-22) для непосредственных вычислений непригодно.

В связи с этим зависимости $T(x_{\text{ж}})_p$ и $T(x_{\text{п}})_p$, а также $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_p$ обычно получают путем графических построений. Способом, изложенным выше, можно в поле p , x -диаграммы провести не одну пару линий кипения и конденсации, а целую серию, в которой каждая пара будет относиться к некоторой температуре T . Температуры, при которых строятся эти линии, целесообразно выбрать в интервале $T_{s1}(p) > T > T_{s2}(p)$ (рис. 5-6). Тогда, проводя на этой диаграмме прямую $p=\text{const}$, можно получить в точках ее пересечения со сплошными и штриховыми кривыми концентрации равновесных жидкости и пара при данном давлении и соответствующих температурах. Зная эти концентрации и температуры насыщения чистых компонентов при заданном давлении p , легко построить T , x -диаграмму.

Зависимость $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_p$ можно построить по T , x -диаграмме. В этой диаграмме каждой точке на кривой кипения с координатой $x_{\text{ж}}$ (точка a на рис. 5-5) соответствует точка на кривой конденсации с координатой $x_{\text{п}}$ (точка b), соответствующая равновесному пару. Совокупность этих

Рис. 5-7. Зависимости $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_p$.Рис. 5-8. Процесс парообразования бинарного раствора в T, x -диаграмме.

точек и позволяет построить диаграмму $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_p$, изображенную на рис. 5-7 кривой 1. Кривая 2 относится к случаю, когда $T_{s2}(p) > T_{s1}(p)$. Штриховая прямая, означающая равенство $x_{\text{п}} = x_{\text{ж}}$ при всех концентрациях от 0 до 1, соответствует случаю $T_{s2}(p) = T_{s1}(p)$. Отметим, что для одного и того же раствора зависимости $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_T$ (см. рис. 5-4) и $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_p$ (рис. 5-7) в общем случае не совпадают.

Рассмотрим теперь процесс парообразования при постоянном давлении в T, x -диаграмме, когда образующийся пар остается в том же сосуде. Пусть исходным состоянием определенного количества жидкого раствора состава x является состояние, обозначенное в T, x -диаграмме точкой 1 (рис. 5-8). Если к данному количеству такой жидкости подводить тепло, то ее температура будет расти, а точка, изображающая состояние раствора в T, x -диаграмме, будет перемещаться вверх по линии 1—2. В состоянии точки 2 на кривой кипящей жидкости раствор закипит и будет сосуществовать со своим сухим насыщенным паром, состояние которого определяется точкой 2''. Итак, в точке 2 все рассматриваемое количество раствора будет представлять собой кипящую жидкость состава $x'_2 = x_2 = x$, с которой в равновесии находится бесконечно малое количество сухого насыщенного пара состава x''_2 .

Как это следует из T, x -диаграммы, в точке 2 сухой насыщенный пар, равновесный с кипящей жидкостью, имеет состав, существенно отличающийся от состава кипящей жидкости, причем в рассматриваемом случае $x''_2 > x'_2$. Тем самым получаемый в результате парообразования сухой пар более богат вторым компонентом по сравнению с кипящей жидкостью.

При дальнейшем подводе теплоты и, следовательно, при дальнейшем парообразовании в кипящей жидкости будут непрерывно уменьшаться содержание второго компонента. В T, x -диаграмме такой процесс паро-

образования иллюстрируется линией 2—3. В точке 3 раствор будет представлять собой двухфазную систему, состоящую из кипящей жидкости (точка 3') состава x'_3 и ее пара (точка 3'') состава x''_3 .

Таким образом, при дальнейшем парообразовании в кипящей жидкости будет непрерывно уменьшаться содержание второго компонента ($x'_3 < x'_2$). С другой стороны, и состав равновесного с этой кипящей жидкостью пара соответственно изменится, причем содержание второго компонента в паре также уменьшится ($x''_3 < x''_2$), однако, как и ранее, равновесный кипящей жидкости сухой пар будет более богат вторым компонентом ($x''_3 > x'_3$).

Если подводить теплоту и далее, то можно, наконец, достигнуть точки 4. В состоянии точки 4 раствор полностью переведен в сухой насыщенный пар, причем состав этого пара, естественно, тот же, что и состав рассматриваемого раствора ($x''_4 = x$). Оставшееся бесконечно малое (в пределе нулевое) количество жидкости, равновесной с сухим насыщенным паром состава x''_4 , имеет состав x'_4 .

При дальнейшем подводе теплоты будет происходить перегрев пара. Соответствующее состояние перегретого пара в T, x -диаграмме обозначено точкой 5.

Итак, в процессе испарения определенного количества раствора будет иметь место непрерывное изменение состава кипящей жидкости от $x'_2 = x$ до x'_4 и состава сухого насыщенного пара от x''_2 до $x''_4 = x$. Следует также отметить и то обстоятельство, что кипение растворов сопровождается изменением температуры (от T_2 до T_4).

Рассмотренный выше процесс парообразования относился к случаю, когда температура кипения чистого второго компонента $T_{s2}(p)$ при данном давлении меньше температуры кипения чистого первого компонента $T_{s1}(p)$. При обратном соотношении этих температур вид кривых пара и кипящей жидкости в T, x -диаграмме и характер изменения составов сухого пара и кипящей жидкости при парообразовании соответственно будут другими, представляя как бы зеркальное отображение графика на рис. 5-8.

По T, x -диаграмме для каждой температуры в процессе парообразования, лежащей в пределах $T_2 < T < T_4$, легко найти соотношение количеств молей в жидкой и паровой фазах — аналог степени сухости влажного пара. Как уже отмечалось выше, при рассмотрении p, x -диаграммы эта задача решается с помощью правила рычага. Например, при температуре T_3 в точке 3 отношение числа молей жидкости к числу молей пара будет составлять:

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{п}}} = \frac{\overline{3 - 3''}}{\overline{3' - 3}}.$$

Если вместо T, x -диаграммы построена T, c -диаграмма, то отношение соответствующих отрезков даст отношение масс фаз.

Процесс конденсации пара раствора подобен разобранному выше процессу парообразования раствора и отличается от него лишь направ-

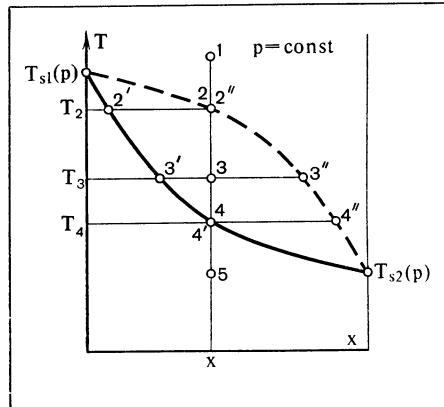


Рис. 5-9. Процесс конденсации в T, x -диаграмме.

лением. На рис. 5-9 в T, x -диаграмме изображен такой процесс конденсации пара состава x . Исходной в приведенном случае является точка 1, расположенная в области перегретого пара. При соответствующем отводе теплоты пар из перегретого переходит в состояние сухого насыщенного (точка 2). При дальнейшем отводе теплоты пар начинает конденсироваться, причем состав конденсата изменяется от x'_2 до x'_4 , состав сухого насыщенного пара, равновесного этому конденсату, изменяется от x''_2 до x''_4 . Температура при этом падает от T_2 до T_4 . В точке 4 весь пар конденсируется, и при дальнейшем отводе теплоты будет происходить охлаждение жидкого раствора данного состава ниже температуры кипения, например до T_5 (точка 5).

Равновесие жидкость — пар в растворе с нелетучим компонентом. Выше был рассмотрен случай фазового равновесия, когда оба компонента, обладая сравнительно близкими давлениями насыщенных паров при данной температуре, присутствуют в обеих фазах в концентрациях, изменяющихся от 0 до 1. Однако на практике встречаются случаи, когда один из компонентов при данной температуре имеет пренебрежимое по сравнению с другими давление пара, т. е., как принято говорить, является практически нелетучим. В таком случае этот компонент существует только в жидкой фазе, наличием его в паре можно пренебречь. Подобные равновесия реализуются, например, в случае растворов некоторых солей в воде, когда при невысоких температурах паровая фаза представляет собой практически чистый водяной пар.

Если жидкий раствор при этом по-прежнему считать идеальным и учесть, что по условию $x_{\text{п}}=0$, то из уравнения (5-8) следует:

$$p=p_{s1}(T)(1-x_{\text{ж}}). \quad (5-23)$$

Таким образом, при заданном $x_{\text{ж}}$ зависимость давления насыщенного пара раствора от температуры пропорциональна зависимости $p_{s1}(T)$ (рис. 5-10).

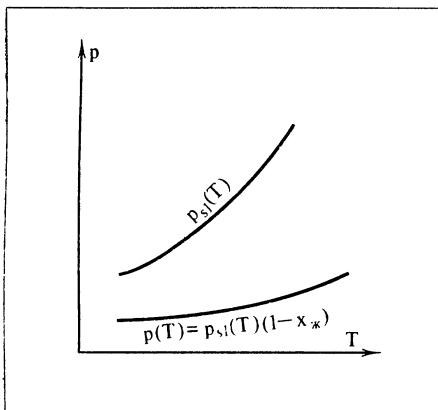


Рис. 5-10. Зависимости $p_s(T)$ для чистого растворителя и для раствора с нелетучим компонентом.

Зависимость температуры насыщения такого раствора от концентрации при заданном давлении можно получить, подставляя в (5-23) значение $p_{s1}(T)$ по (5-19):

$$1 = (1 - x_{\text{ж}}) \exp \left[\frac{\tilde{r}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s1}(p)} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (5-24)$$

Для малых концентраций $x_{\text{ж}}$ это уравнение может быть упрощено, поскольку в этом случае экспоненту можно разложить в ряд, ограничиваясь лишь первым членом разложения:

$$(1 - x_{\text{ж}}) \left[1 + \frac{\tilde{r}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{s1}} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1. \quad (5-25)$$

Анализ полученного уравнения показывает, что поскольку $(1 - x_{\text{ж}}) < 1$, то выражение в квадратных скобках должно быть больше 1, а значит, должно быть $T > T_{s1}$, т. е. температура насыщения раствора с некоторой концентрацией $x_{\text{ж}}$ должна быть при одинаковом давлении выше, чем температура насыщения чистого растворителя.

Из (5-25) при малых $x_{\text{ж}}$ легко найти:

$$\Delta T_{\text{кип}} = x_{\text{ж}} \frac{\tilde{R} T_{s1}^2(p)}{\tilde{r}_1}, \quad (5-26)$$

где обозначено $\Delta T_{\text{кип}} = T - T_{s1}$, а произведение $T T_{s1}$ приближенно заменено на T_{s1}^2 .

Уравнение (5-26) показывает, что повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем в первом приближении пропорционально концентрации раствора, причем в предположении идеальности раствора коэффициент пропорциональности зависит только от свойств растворителя.

Уравнение (5-26) может быть, кроме того, успешно применено для определения относительной молекулярной массы растворенного вещества в весьма разбавленных растворах. Действительно, мольная концентрация связана с молекулярными массами компонентов следующим образом:

$$x_{jk} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \approx \frac{M_1}{M_2} \frac{m_2}{m_1}, \quad (5-27)$$

где n_1 и n_2 — соответственно количества молей растворителя и растворенного вещества в растворе; m_1 и m_2 — массы растворителя и растворенного вещества в растворе.

Подставив в уравнение (5-26) значение x_{jk} из выражения (5-27), получим:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{\tilde{R}T^2 s_1}{\tilde{r}_1} \frac{M_1}{M_2} \frac{m_2}{m_1}. \quad (5-28)$$

Из уравнения (5-28) получим выражение для искомой молекулярной массы M_2 растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{\tilde{R}T^2 s_1}{\tilde{r}_1} \frac{M_1}{\Delta T_{\text{кип}}} \frac{m_2}{m_1}. \quad (5-29)$$

Метод, использующий уравнение (5-29) для определения молекулярной массы растворенного нелетучего вещества в разбавленных жидкких растворах, носит наименование эбулиоскопии.

Величина $M_1 \tilde{R}T^2 s_1 / \tilde{r}_1$, стоящая в уравнении (5-29), является постоянной для данного растворителя и не зависит от вида растворенного вещества. В физической химии одну тысячную этой величины называют эбулиоскопической постоянной растворителя.

Говоря о пределах применимости вышеприведенных уравнений, следует отметить, что у многих растворов двух жидкостей пар растворителя часто можно полагать свободным от растворенного вещества, если температура кипения растворителя ниже температуры кипения растворенного вещества более чем на 100—200°C.

5-2. Равновесие жидкость — пар в неидеальных растворах

Условия фазового равновесия в виде уравнений (5-1) или (5-2) справедливы для любых, в том числе и неидеальных, растворов. Однако отсутствие в случае неидеальных растворов простых связей между химическими потенциалами или летучестями компонентов и независимыми

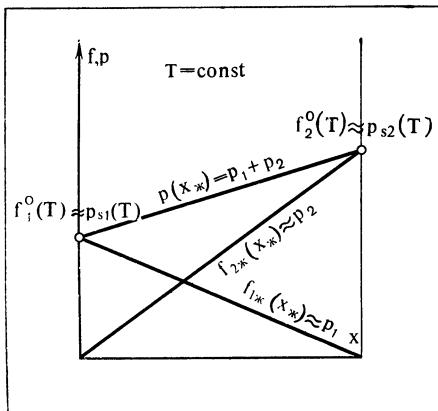


Рис. 5-11. Связь между давлением насыщения и летучестями компонентов в идеальном растворе.

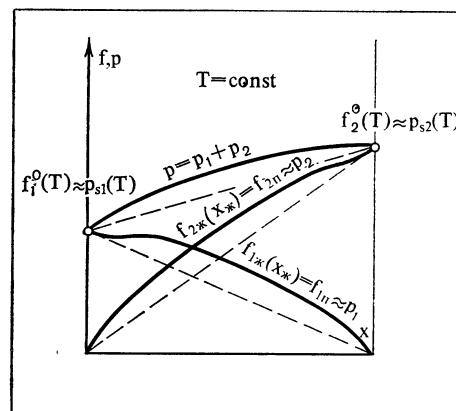


Рис. 5-12. Связь между давлением насыщения и летучестями компонентов в слабо неидеальном растворе.

переменными p , T , x делает эти уравнения непригодными для конкретных расчетов. В связи с этим для анализа фазовых равновесий в неидеальных растворах используются термодинамические p , x - или T , x -диаграммы. Аппарат термодинамики используется здесь лишь для установления самых общих закономерностей для этих диаграмм.

Наиболее просто проследить влияние неидеальности раствора на характер p , x -диаграммы. Как уже отмечалось, линия кипения в p , x -диаграмме для идеального раствора имеет вид прямой (см. рис. 5-3). Если и далее рассматривать фазовое равновесие лишь при невысоких давлениях, то это позволит пользоваться приближенным равенством летучести и соответствующих давлений.

В случае идеального раствора зависимость летучестей компонентов жидкого раствора от концентрации в соответствии с законом Рауля изображается прямыми (рис. 5-11). В соответствии с уравнениями (5-2) летучести компонентов жидкости равны летучестям компонентов пара, а те, в свою очередь, приближенно — парциальным давлениям компонентов в паре p_1 и p_2 . Сумма этих парциальных давлений дает в таком случае полное давление пара над раствором при данной температуре. Сумма двух прямых есть также прямая, показанная на рис. 5-11 как $p(x_*)$. Эта прямая и есть линия кипения в p , x -диаграмме.

Когда жидкий раствор является неидеальным, закон Рауля не выполняется и зависимость летучести компонента раствора перестает быть линейной функцией концентрации.

При слабой неидеальности раствора летучести компонентов могут иметь вид выпуклых или вогнутых кривых (рис. 5-12). Если по-прежнему считать давление в системе невысоким, то летучести компонентов пара, равные соответствующим летучестям компонентов жидкости, можно вновь приравнять парциальным давлениям, сумма которых даст дав-

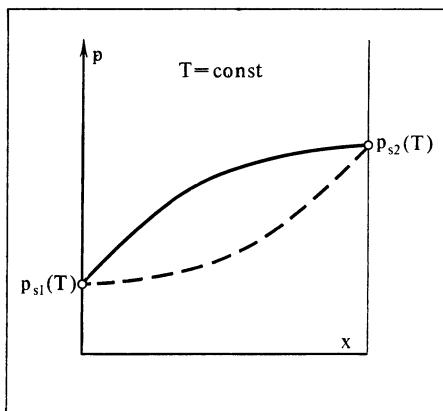


Рис. 5-13. Парообразование неидеального раствора в p, x -диаграмме.

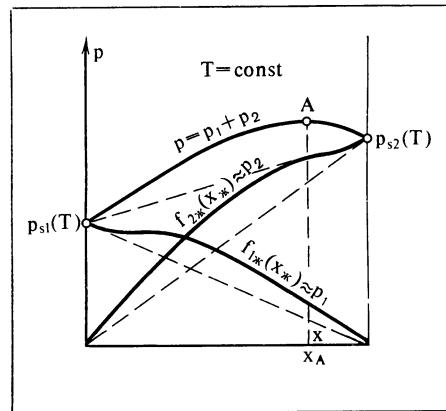


Рис. 5-14. К образованию азеотропного раствора.

ление насыщенного пара. Как видно из рис. 5-12, зависимость $p(x_{\text{ж}})$ для этого неидеального раствора уже не является линейной.

Покажем, что если линия кипения в p, x -диаграмме, являющаяся зависимостью давления насыщенного пара от концентрации жидкости, определена экспериментально, то линия конденсации при некоторых предположениях может быть найдена расчетным путем. Действительно, для невысоких давлений

$$p = p_1 + p_2 \approx f_{1\text{п}} + f_{2\text{п}} = f_{1\text{ж}} + f_{2\text{ж}} \quad (5-30)$$

или

$$p(x_{\text{ж}}) \approx f_{1\text{ж}}(x_{\text{ж}}) + f_{2\text{ж}}(x_{\text{ж}}). \quad (5-30\text{a})$$

С другой стороны, как отмечалось в гл. 2, для логарифмов летучестей справедливо уравнение Гиббса — Дюгема:

$$\left(\frac{\partial \ln f_{1\text{ж}}}{\partial x_{\text{ж}}} \right)_{p, T} = - \frac{x_{\text{ж}}}{1 - x_{\text{ж}}}. \quad (5-31)$$

Совместное решение уравнений (5-30a) и (5-31) позволяет найти зависимости $f_{1\text{ж}}(x_{\text{ж}})$ и $f_{2\text{ж}}(x_{\text{ж}})$, а значит, в соответствии с (5-30) и $p_1(x_{\text{ж}})$, $p_2(x_{\text{ж}})$. Но при невысоких давлениях к пару применим закон Дальтона:

$$p_1 = p(1 - x_{\text{п}}) \text{ и } p_2 = px_{\text{п}}.$$

Таким образом, определив $p_1(x_{\text{ж}})$ и $p_2(x_{\text{ж}})$, теперь можно найти $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})$, т. е. построить линию конденсации в T, x -диаграмме.

В приведенных выше рассуждениях есть нестрогость, связанная с тем, что в уравнении (5-30a) по мере изменения $x_{\text{ж}}$ изменяется и p ,

тогда как в (5-31) производные берутся при T и p постоянных. Однако ошибка, связанная с этим, обычно пренебрежима, поскольку свойства жидкости слабо зависят от давления.

Вся p , x -диаграмма для таких неидеальных растворов изображена на рис. 5-13. Если не считать искривления линии кипения, эта диаграмма качественно не отличается от p , x -диаграммы идеального раствора. Качественно такой же вид, как для идеального раствора (см. рис. 5-8), будет иметь и T , x -диаграмма. В связи с этим поведение таких растворов в процессах парообразования и конденсации будет таким же, как в случае идеальных растворов.

Однако по мере того, как неидеальность жидкого раствора возрастает, диаграммы фазового равновесия p , x и T , x приобретают качественные отличия от идеальных. Предположим, что отклонения летучестей от идеальных прямых возрастают настолько, что их сумма, представляющая при сделанных допущениях давление насыщенного пара раствора, будет иметь в точке A экстремум (максимум или минимум) (рис. 5-14). Такая зависимость $p(x_{jk})$ характеризуется, по меньшей мере, двумя особенностями. Во-первых, для идеальных и слабо неидеальных растворов по мере увеличения концентрации более летучего компонента давление насыщенных паров монотонно возрастает. В данном случае справа от точки A характер зависимости противоположный. Во-вторых, давление пара идеального раствора при данной температуре лежит между $p_{s1}(T)$ и $p_{s2}(T)$. Здесь в точке A и ее окрестностях оно больше, чем любое из этих давлений. Но этими особенностями данный тип растворов не ограничивается.

В гл. 3 при общем анализе фазовых равновесий в бинарных растворах были получены уравнения (3-37) и (3-38), дающие зависимости $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial x''}\right)_T$ при $T = \text{const}$. Перепишем их так:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_{jk}}\right)_T = (x_n - x_{jk}) \frac{\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}_{jk}}{\partial x'^2_{jk}}\right)_{p, T}}{\Delta v''' - ''}; \quad (5-32)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_n}\right)_T = (x_{jk} - x_n) \frac{\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}_{jk}}{\partial x'^2_n}\right)_{p, T}}{\Delta v'' - ''}. \quad (5-33)$$

Для рассматриваемого раствора в точке A имеем $\left(\frac{\partial p}{\partial x_{jk}}\right)_T = 0$. Но так как ни $\left(\frac{\partial^2 \tilde{g}_{jk}}{\partial x'^2_{jk}}\right)_{p, T}$, ни $\Delta v''' - ''$ не равны нулю или бесконечности, то из (5-32) следует, что в точке A

$$(x_n - x_{jk}) = 0 \text{ или } x_n = x_{jk} = x_A. \quad (5-34)$$

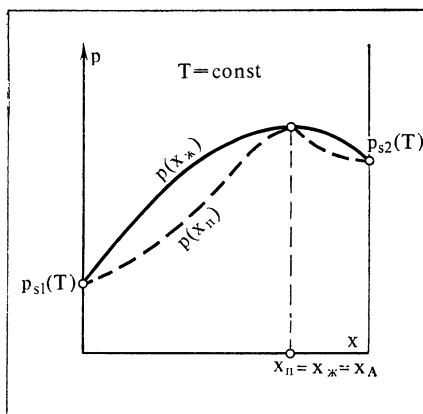


Рис. 5-15. p, x -диаграмма азеотропного раствора.

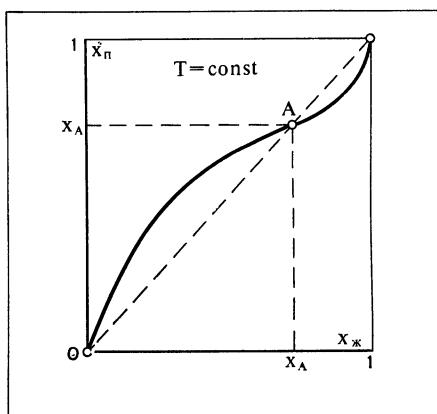


Рис. 5-16. Зависимость $x_{\text{II}}(x_{\text{III}})$ для азеотропного раствора.

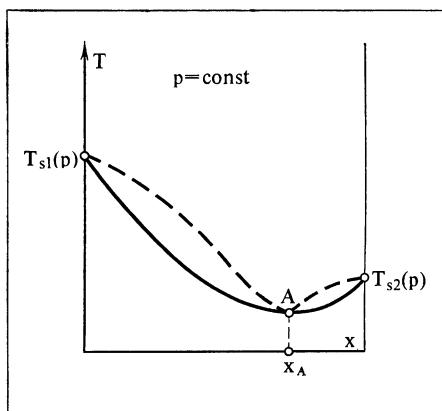


Рис. 5-17. T, x -диаграмма для минимально кипящего азеотропного раствора.

Этот результат является содержанием второго закона Коновалова.

С другой стороны, если в точке A справедливо (5-34), то из уравнения (5-33) следует, что при этой концентрации

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_{\text{II}}}\right)_T = 0, \quad (5-35)$$

т. е. кривая конденсации при концентрации $x_{\text{II}}=x_A$ также должна иметь экстремум.

Далее ясно, что если при парообразовании равновесные концентрации пара и жидкости одинаковы, то такой раствор кипит и конденсируется как чистое вещество, т. е. при заданной температуре и при неизменном давлении.

Все сказанное приводит к виду p, x -диаграммы для данного раствора, изображенному на рис. 5-15. Такой раствор называется азеотропом.

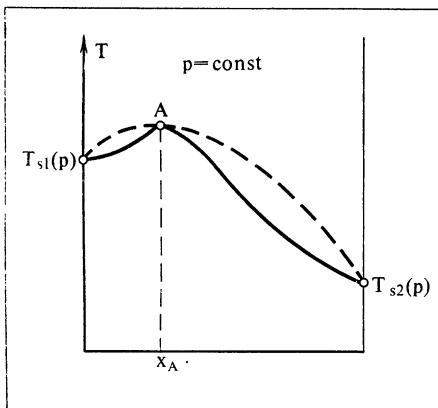
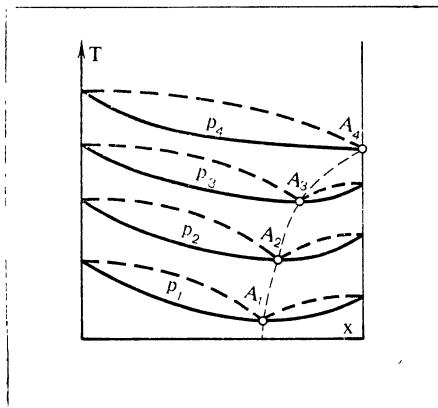
Рис. 5-18. T, x -диаграмма для максимально кипящего азеотропного раствора.

Рис. 5-19. Смещение азеотропной точки при изменении давления в системе.

ным, а точка A называется азеотропной точкой. Подчеркнем, что если зависимость $p(x_{\text{ж}})$ на рис. 5-15 определена экспериментально, то так же, как это показано выше, может быть вычислена вторая зависимость $p(x_{\text{п}})$.

Из рассмотрения рис. 5-15 можно установить еще одну особенность азеотропного раствора: по обе стороны от азеотропной точки разность концентраций $x_{\text{п}} - x_{\text{ж}}$ изменяет свой знак.

Имея p, x -диаграмму для заданной температуры, легко построить зависимость $x_{\text{п}}(x_{\text{ж}})_T$, изображенную на рис. 5-16.

Построив кривые кипения и конденсации в p, x -диаграмме для нескольких температур, можно так же, как это было показано в случае идеального раствора, построить T, x -диаграмму (рис. 5-17). По характеру экстремума в T, x -диаграмме различают минимально кипящие (рис. 5-17) и максимально кипящие растворы (рис. 5-18). Если в T, x -диаграмме данный раствор имеет в азеотропной точке максимум, то

Таблица 5-2

Бинарные азеотропные растворы с минимальной температурой кипения при $p = 10^5$ Па

Компоненты раствора		Массовый состав раствора в азеотропной точке, %		Температура кипения, °C		
I	II	c_I	c_{II}	чистого компонента I	чистого компонента II	раствора в азеотропной точке
Вода	Бензол	8,9	91,1	100	80,2	69,3
Вода	Этиловый спирт	4,43	95,57	100	78,3	78,15
Вода	Бутиловый спирт	66,00	34,00	100	82,55	79,91
Вода	Пропиловый спирт	56,83	43,17	100	97,2	87,72
Этиловый спирт	Бензол	44,80	55,20	78,3	80,2	60,24
Этиловый спирт	Хлороформ	16,00	84,00	78,3	61,16	59,4
Бензол	Гексан	19,00	81,00	80,2	68,95	68,87

Таблица 5-3

Бинарные азеотропные растворы с максимальной температурой кипения при $p = 10^5$ Па

Компоненты раствора		Массовый состав в азеотропной точке, %		Температура кипения, °C		
I	II	c_I	c_{II}	чистого компонента I	чистого компонента II	раствора в азеотропной точке
Вода	Азотная кислота	62,20	37,80	100	86	120,5
Вода	Хлористый водород	88,90	11,10	100	84	110
Вода	Бромистый водород	83,10	16,90	100	73	126
Вода	Йодистый водород	84,30	15,70	100	34	127
Вода	Муравьиная кислота	43,30	56,70	100	99,9	107,1
Вода	Фтористый водород	65,40	34,60	100	19,4	120
Ацетон	Хлороформ	34,5	65,5	56,4	61,2	64,7
Спирт бензиловый	<i>m</i> -Крезол	61,0	39,0	205,2	202,2	207,1

в p, x -диаграмме точка A будет лежать в минимуме и наоборот. В табл. 5-2 и 5-3 приведены примеры ряда минимально и максимально кипящих растворов.

Следует заметить, что при изменении давления у азеотропных растворов концентрация азеотропной точки изменяется, т. е. азеотропная точка перемещается к одной из осей ординат подобно тому, как это схематически показано на рис. 5-19 для азеотропного раствора с минимальной температурой кипения. При некотором давлении азеотропная точка A попадает на соответствующую ось ординат, т. е. раствор при этом и больших давлениях не является уже азеотропным.

5-3. Критическая область в растворах

Если изобразить, например, в p , x -диаграмме ряд изотерм кипящей жидкости и пара раствора (рис. 5-20), то будет ясно видно, как по мере увеличения температуры растут давления насыщенного пара. Понятно, что при некоторых достаточно высоких температурах будет достигнуто сначала критическое давление одного чистого компонента, а затем и критическое давление другого чистого компонента.

Очевидно, что в области критических давлений чистых компонентов следует ожидать критических явлений в растворах.

При давлениях, превышающих критическое давление того компонента, у которого оно меньше, уже не может быть достигнуто равновесное состояние между кипящим раствором и его насыщенным паром при всех составах. Соответствующие кривые кипения и конденсации отойдут от оси ординат (в случае, представленном на рис. 5-21, от оси $x=1$, поскольку здесь принято, что второй чистый компонент имеет меньшее критическое давление). Таким образом, в рассматриваемом случае можно говорить о переходе раствора в область критических состояний.

Критические явления в растворах существенно отличаются от таких в чистых веществах.

Как известно, в критической точке чистого вещества обе его фазы тождественны. Критическая точка чистого вещества, кроме того, соответствует одновременно максимальному давлению и максимальной температуре, при которых могут существовать две фазы — жидкая и паровая.

Применительно к растворам понятие критической точки имеет иной смысл, так как критические явления наблюдаются в широкой области состояний в зависимости от состава. Даже для данного постоянного состава нет точки, в которой бы одновременно имели место максимальные давления и температуры двух существующих фаз, а также наблюдалось тождество этих фаз. Для бинарного раствора эти три характерных свойства критической точки: тождество существующих фаз, максимальное давление и максимальная температура — наблюдаются при данном составе в трех различных точках. Наиболее удобно показать это в p , T -диаграмме с кривыми кипения и конденсации при постоянном составе. Ее легко построить, воспользовавшись p , x -диаграммой (см. рис. 5-21) с достаточно большим количеством линий кипения и конденсации при разных температурах.

На рис. 5-22 приведена одна из типичных p , T -диаграмм бинарного раствора при постоянном составе. Видно, что при данном составе x здесь отсутствует точка, в которой бы (как в чистом веществе) одновременно имели место максимальные давления и температуры двух существующих фаз и сами эти фазы были тождественны.

Для бинарного раствора максимальное давление, при котором могут существовать две фазы, будет соответствовать точке M , максималь-

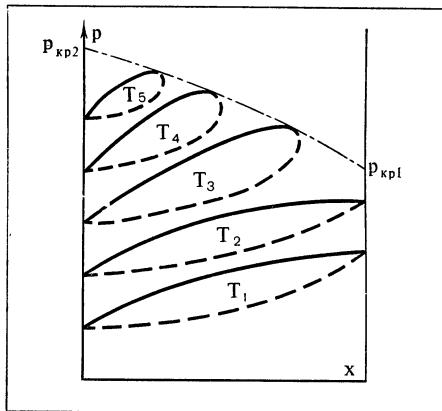
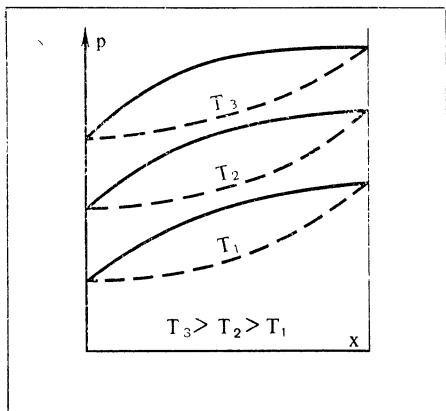


Рис. 5-20. Парообразование раствора при различных температурах в p , x -диаграмме.

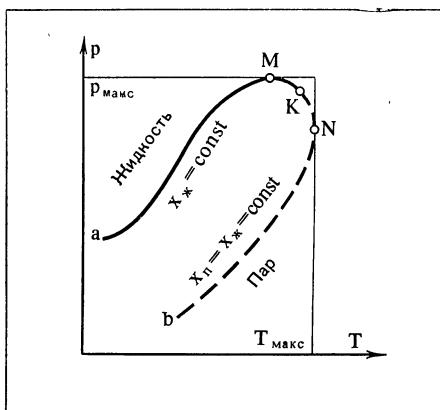


Рис. 5-22. Критическая область бинарного раствора.

ная температура существующих фаз — точке N , а тождественны обе фазы будут в точке K .

Линия aMK является кривой кипящей жидкости, а линия bNK — кривой сухого пара.

На рис. 5-22 кривые кипящей жидкости и сухого пара приведены для одинакового состава. Если изобразить эти кривые в p , T -диаграмме для различных составов, то в предельных случаях (при $x=0$ и $x=1$) эти кривые сольются в одну кривую давления сухого насыщенного пара данного чистого компонента.

На рис. 5-23 в качестве примера приведена p , T -диаграмма раствора пропан — изо-пентан с нанесенными линиями кипящей жидкости и сухого пара при разных постоянных составах в критической области. Крайние сплошные линии, оканчивающиеся в точках K , представляют собой кривые насыщенного пара соответствующих чистых компонентов.

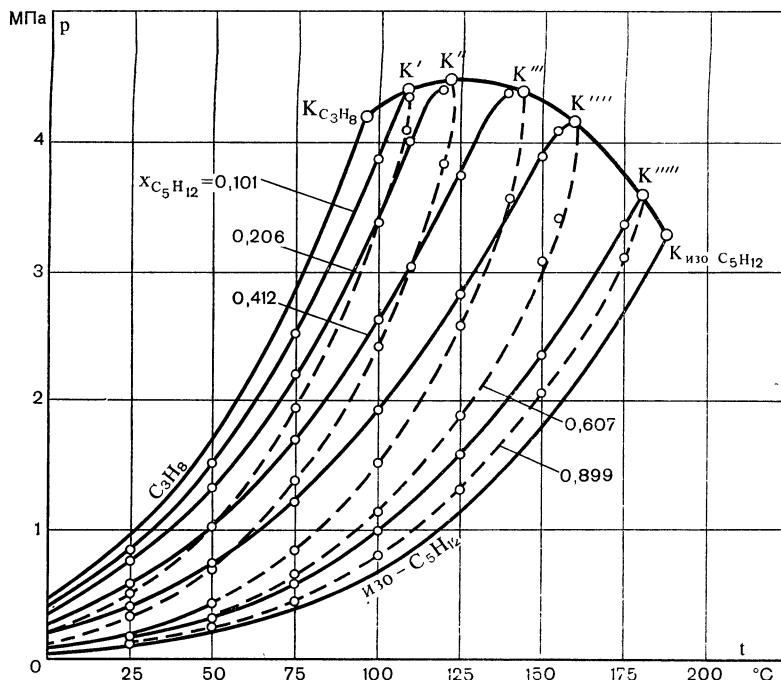


Рис. 5-23. Критическая область для системы пропан—изо-пентан.

Точки $K_{C_3H_8}$ и $K_{iso-C_5H_{12}}$ представляют собой критические точки первого и второго чистых веществ. Линия $K_{C_3H_8}K'K''\dots K_{iso-C_5H_{12}}$ представляет собой последовательность точек с тождественными свойствами фаз называется критической кривой.

Следует заметить, что расположение точек M , K и N (рис. 5-22) относительно друг друга для различных составов может меняться. Так, могут иметь место случаи, когда точка K будет располагаться левее точки M или когда точка K будет лежать ниже точки N .

В критической области у растворов можно провести интересные процессы обратной конденсации и обратного парообразования, не имеющие аналогов для чистых веществ. Особенно наглядно эти процессы могут быть изображены в p , T -диаграмме.

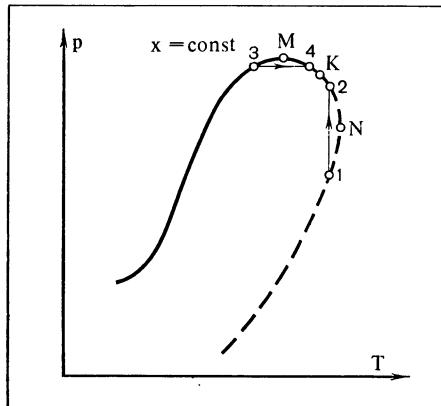


Рис. 5-24. Процессы обратной конденсации и парообразования в бинарном растворе.

Изобразим в p, T -диаграмме (рис. 5-24) один из часто встречающихся видов кривых кипящей жидкости и сухого пара при данном составе. Рассмотрим изотермический процесс $1—2$ при температуре, меньшей, чем T_{\max} , но большей, чем температура в точке K , где жидкая и паровая фазы тождественны.

Исходное состояние 1 расположено на кривой сухого насыщенного пара. При увеличении давления вначале имеет место частичная конденсация пара, а, далее, по мере приближения к точке 2 — испарение ранее образованного конденсата. Такой процесс, сопровождающийся временной частичной конденсацией пара, называется процессом с обратной конденсацией.

Соответственно изотермическому процессу с обратной конденсацией $1—2$ в ряде случаев можно наблюдать и процесс с обратным парообразованием. Такой изобарный процесс $3—4$ также изображен на рис. 5-24. Если этот процесс провести при давлениях, лежащих между P_{\max} и давлением в точке K , то по мере удаления от точки 3 будет вначале происходить частичное парообразование, а затем снова конденсация образовавшегося пара. В таком процессе начальное и конечное состояния представляют собой кипящую жидкость, а ряд промежуточных состояний находится в области влажного пара.

Как уже указывалось, линии кипящей жидкости и сухого пара в p, T -диаграмме могут быть построены по соответствующей p, x -диаграмме. С другой стороны, p, x -диаграмма может быть построена по данным p, T -диаграммы для различных составов.

Покажем метод построения кривых кипящей жидкости и сухого пара в одной диаграмме по имеющейся другой диаграмме.

Построим в качестве примера в соответствии с типом кривых кипящей жидкости и сухого пара, изображенных на рис. 5-22, кривые в p, x -диаграмме при некоторой постоянной температуре T . Наиболее интересным является нахождение места расположения в диаграммах точки

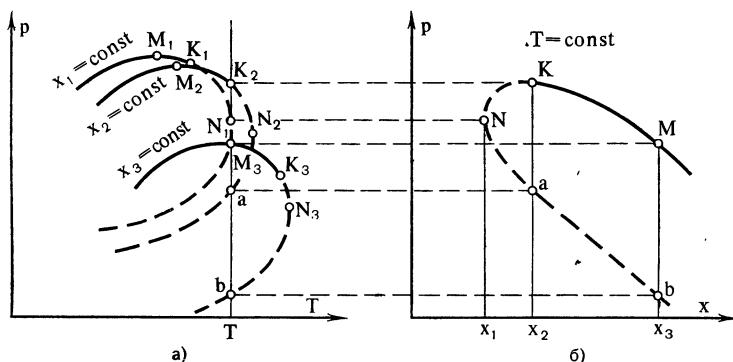


Рис. 5-25. Построение кривых кипения и конденсации в p , x -диаграмме по известной p , T -диаграмме.

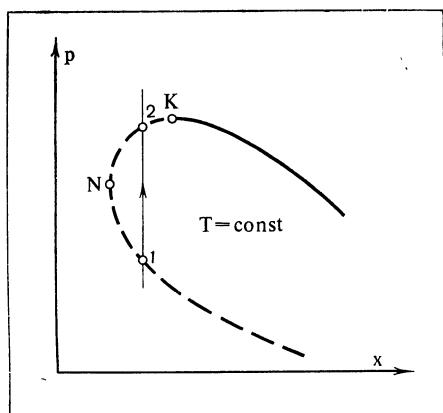


Рис. 5-26. Процесс обратной конденсации в p , x -диаграмме.

максимального давления M , точки максимальной температуры N и точки K , в которой обе фазы тождественны.

Проведем в p , T -диаграмме (рис. 5-25, а) три линии кипящей жидкости и сухого пара при разных составах x_1 , x_2 и x_3 так, чтобы точки M , N и K при этих составах располагались на выбранной изотерме T . Затем перенесем эти точки, а также точки пересечения кривых кипящей жидкости и сухого пара с изотермой T (точки a и b) в p , x -диаграмму (рис. 5-25, б). Метод построения непосредственно ясен из рис. 5-25.

Для увеличения числа точек, по которым строится p , x -диаграмма, можно провести еще ряд кривых кипящей жидкости и сухого пара при других составах.

Подобно приведенному построению кривых кипящей жидкости и сухого пара в p , x -диаграмме по известному виду этих кривых в p , T -диаграмме.

граммме можно провести обратное построение p , T -диаграммы по известной p , x -диаграмме.

Точка N в p , x -диаграмме (рис. 5-25,б) определяет минимальный состав, при котором возможно сосуществование паровой и жидких фаз при температуре T ; в точке K паровая и жидккая фазы данного бинарного раствора тождественны при температуре T и давление при этой температуре максимально.

Понятно, что рассмотренный выше процесс обратной конденсации, осуществляемый при постоянных температуре и составе, может быть весьма просто рассмотрен в p , x -диаграмме. Так, например, для случая, представленного на рис. 5-26, процесс обратной конденсации изображается прямой $1—2$. Поскольку этот процесс протекает при $T=\text{const}$ и $x=\text{const}$, то подобно тому, как это показано на рис. 5-24, сухой пар (точка 1) частично конденсируется в области влажного пара, а затем вновь превращается в сухой насыщенный (точка 2).

Процесс обратного парообразования, проводимый при $p=\text{const}$ и $x=\text{const}$, в p , x -диаграмме превращается в одну точку, соответствующую в начальном состоянии 1 температуре T_1 , а в конечном состоянии 2 — температуре T_2 .

Изучение критических явлений приобретает со временем все большее значение для различных технических приложений. Так, например, большой интерес представляет явление обратной конденсации в некоторых процессах нефтедобычи.

Наряду с рассмотренными выше особенностями критической области растворов в последние годы обнаружены удивительные свойства критических бесконечно разбавленных растворов. В гл. 2 было показано, что для различных парциальных величин компонентов при переходе к бесконечно разбавленному раствору существуют определенные предельные значения. Например, $\lim_{x \rightarrow 0} \bar{v}_1 = \tilde{v}_1$; $\lim_{x \rightarrow 0} \bar{v}_2 = \tilde{v}_2$ (см. рис. 2-22).

В 60-х годах И. Р. Кричевским с сотрудниками было экспериментально обнаружено, что для критической области растворов однозначность этих и подобных им предельных переходов не соблюдается. Предельные значения различных парциальных величин при бесконечном разбавлении оказываются зависящими от термодинамического пути, по которому осуществляется этот предельный переход.

Рассмотрим, например, систему пропан — изопентан, изображенную на рис. 5-23. К критической точке $K_{C_3H_8}$, которую следует рассматривать как состояние бесконечно разбавленного раствора, можно прийти от растворов с конечными концентрациями различными путями. Одним из них, например, является путь вдоль критической кривой. Можно рассмотреть изобарно-изотермический процесс изменения концентрации, который на рис. 5-23 изобразится точкой. Возможны и другие процессы разбавления растворов. При этом значения $\lim_{x \rightarrow 0} \bar{v}_1$ для каждого из этих

путей будут разными.

В экспериментах И. Р. Кричевского и А. А. Макаревича было обнаружено, что в бинарном растворе CO_2 в SF_6 при приближении к критической точке SF_6 по критической кривой $\tilde{\sigma}_1$ не стремится к значению $\tilde{\sigma}_1^0$, равному $0,198 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, а приобретает в пределе даже отрицательное значение, равное $-0,230 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. При движении к этой же точке в процессе $T=\text{const}$ и $V=\text{const}$ получилось другое, тоже отрицательное, предельное значение $-0,04 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Таким образом, обычные законы разбавленных растворов для критической области оказались неприменимыми. Феноменологическая теория этих особенностей была развита А. М. Розеном. С ними связаны и некоторые другие явления, присущие критическим разбавленным растворам, рассмотрение которых, однако, выходит за рамки данной книги.

5-4. Равновесие жидкость — пар в бинарных растворах с областью несмесимости

Большой интерес представляет парообразование в растворах, имеющих область несмесимости.

Если в бинарном жидкокомплексном растворе существует область несмесимости, т. е. раствор при определенных условиях состоит из двух равновесных жидких фаз, то при его испарении система окажется трехфазной, состоящей из двух жидких и одной паровой фаз. В соответствии с правилом фаз (см. гл. 3) для такой системы число степеней свободы, определяемое в общем случае формулой (3-10)

$$F=2+l-m,$$

окажется равным единице.

В качестве этой единственной степени свободы могут быть выбраны либо давление, либо температура. Если, например, мы будем говорить о процессе парообразования раствора с областью несмесимости при некотором заданном постоянном давлении, то это будет означать, что единственная степень свободы системы уже использована и, следовательно, все остальные интенсивные свойства этой системы однозначно определены, т. е. при заданном давлении температура рассматриваемой трехфазной системы должна иметь единственное вполне определенное значение. То же относится к концентрациям всех трех равновесно существующих фаз — они также могут иметь при заданном давлении лишь единственное значение.

В соответствии со сказанным диаграмма температура — состав для парообразования в бинарном растворе будет иметь вид, изображенный на рис. 5-27. Здесь линии AB и CD представляют собой границы области несмесимости в жидкой фазе. Таким образом, внутри этой области, заштрихованной на рис. 5-27, жидкий раствор окажется двухфазным. Области слева от кривой AB и справа от CD представляют собой области гомогенных жидких растворов. Пусть $T_{s1}(p)$ и $T_{s2}(p)$ — температуры насыщения чистых первого и второго компонентов при заданном

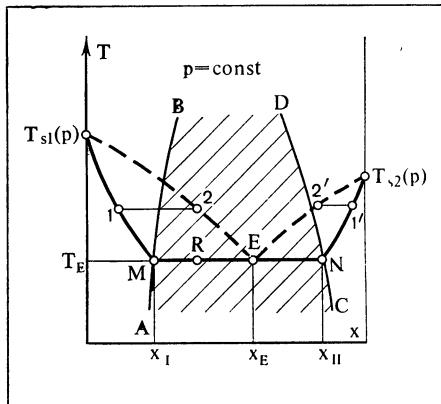


Рис. 5-27. Парообразование бинарного раствора с областью несмесимости в T , x -диаграмме.

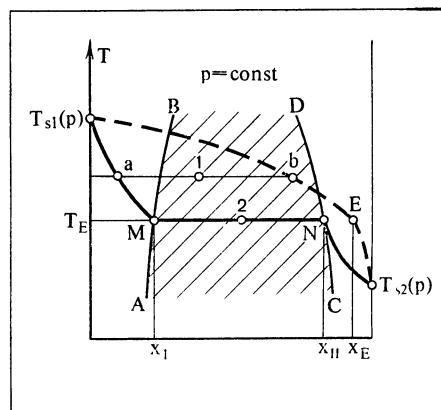


Рис. 5-28. Разновидность T , x -диаграммы парообразования бинарного раствора с областью несмесимости.

давлении p . Тогда для областей гомогенного жидкого раствора должны существовать такие же линии кипения и конденсации, как и в случае обычных неидеальных растворов (см. § 5-2).

На рис. 5-27 линия кипения для гомогенных областей представлена участками кривых $T_{s1}-M$ и $T_{s2}-N$, а линия конденсации — участками кривых $T_{s1}-E$ и $T_{s2}-E$. Как и прежде, каждой точке 1 или 1' на кривой кипения соответствует точка 2 или 2' на кривой конденсации, так что точки 1 и 2 (или 1' и 2') соответствуют равновесно существующим жидкости и пару.

Существенным является вопрос о взаимном расположении точек M , N и E . Точки M и N лежат на пограничных кривых области несмесимости и в связи с этим одновременно являются предельными как для однофазных, так и для двухфазных состояний жидкого раствора. Пусть жидкий раствор состояния M находится при данном давлении p в равновесии со своим паром состояния E . С другой стороны, жидкий раствор

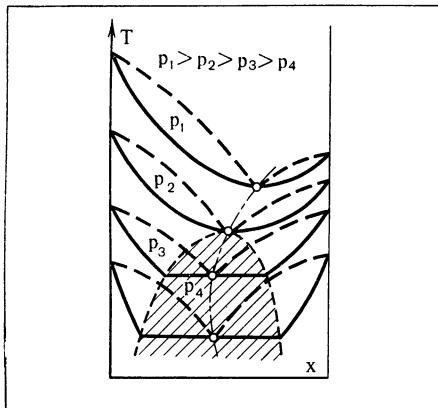


Рис. 5-29. T , x -диаграмма парообразования гетерогенного раствора при различных давлениях.

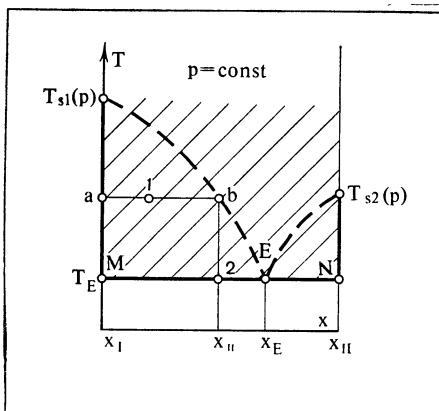


Рис. 5-30. T , x -диаграмма парообразования раствора с практически полной несмесимостью в жидкой фазе.

состояния M должен находиться в равновесии с жидким раствором N , состояние которого определяется пересечением изотермы T с границей кривой CD . Таким образом, жидкая фаза M находится в равновесии с паровой фазой E и жидкой фазой N . Но это означает, что паровая фаза E находится в равновесии и с жидкой фазой N , значит точка N одновременно должна принадлежать кривой кипения гомогенных растворов, лежащих справа от кривой CD , а точка E должна принадлежать также кривой конденсации для этих гомогенных растворов. Отсюда и следует взаимное расположение точек M , N , E , изображенное на рис. 5-27.

В связи со сказанным выше о числе степеней свободы при заданном давлении p температура T_E , при которой будут находиться в равновесии все три фазы, должна иметь вполне определенное, единственное значение. То же относится и к концентрациям x_I , x_{II} и x_E , которые для данного раствора при заданном p представляют собой единственно возможные.

можные концентрации соответствующих трех фаз, которые могут находиться в равновесии друг с другом. Это означает, что если рассмотреть любую точку R , лежащую на отрезке MN внутри области несмесимости, то в этой точке раствор будет в общем случае состоять из трех равновесных фаз — двух жидких фаз состояний M и N и паровой фазы состояния E . Иными словами, отрезок MN является участком кривой кипения в области несмесимости. Точку E называют гетероazeотропной точкой, она является аналогом эвтектической точки, рассматриваемой ниже в связи с плавлением и затвердеванием растворов.

Следует отметить, что точка E не обязательно лежит между точками M и N . Существуют растворы, область парообразования которых имеет вид, изображенный на рис. 5-28. Здесь кривая кипения также состоит из трех участков: $T_{s1}—M$, MN и $N—T_{s2}$, кривая конденсации — из двух участков: $T_{s1}—E$ и $E—T_{s2}$.

Необходимо отметить одну особенность T, x -диаграммы для области парообразования гетерогенных растворов. Если, например, задана точка I в двухфазной области (рис. 5-28), то с помощью кривых T, x -диаграммы можно найти, что раствор в этом состоянии состоит из равновесных жидкой и паровой фаз, состояния которых соответствуют точкам a и b , лежащим на изотерме, проведенной через точку I . Правило рычага позволяет найти отношение количеств фаз:

$$\frac{n_x}{n_p} = \frac{\overline{1b}}{\overline{1a}}.$$

Если же задана точка 2 в трехфазной области, то составы равновесно сосуществующих фаз определяются точками M , N и E , но их относительные количества остаются неопределенными. Для их определения необходима \bar{x} , x -диаграмма, рассматриваемая в § 5-6.

Интересно проследить изменение характера кривых кипения и конденсации для растворов, у которых с увеличением давления уменьшается, а затем и совсем исчезает область несмесимости. На рис. 5-29 изображен в T, x -диаграмме ряд кривых кипения и конденсации такого раствора при соответствующих различных постоянных давлениях.

При давлении $p_4=\text{const}$ и $p_3=\text{const}$ кривые кипения имеют участки внутри области несмесимости, что соответствует парообразованию гетерогенной системы. При давлении $p_2=\text{const}$ кривая кипения оказывается на границе перехода из области гетерогенного раствора в область гомогенного. При давлении $p_1=\text{const}$ парообразование уже происходит в гомогенной системе.

Обращает на себя внимание вид кривых кипения и конденсации при $p_2=\text{const}$ и соответствующих кривых при давлениях $p_1=\text{const} > p_2$. Эти кривые совпадают с соответствующими кривыми для растворов, имеющими азеотропную точку. Таким образом, можно установить определенную связь между азеотропными и гетерогенными жидкими растворами. Азеотропные растворы можно рассматривать как растворы в переход-

ных состояниях от гетерогенных жидкких растворов к обычным неизеотропным гомогенным жидким растворам.

На рис. 5-30 в T, x -диаграмме изображена область парообразования гетерогенного раствора при практически полной взаимной нерастворимости жидкостей, образующих этот раствор. Как видно из этой диаграммы, у рассматриваемого раствора ветви $T_{s1}M$ и $T_{s2}N$ кривой кипения практически сливаются с соответствующими осями ординат.

В этом случае система в состоянии 1 (рис. 5-30) также является двухфазной, однако жидккая фаза в точке a состоит из практически чистого первого компонента ($x_{ж}=x_1 \approx 0$), а пар представляет собой раствор, состоящее которого изображается точкой b (концентрация $x_{п}$). Разумеется, условие $x_{ж} \approx 0$ ни в коем случае нельзя превращать в точное равенство $x=0$, ибо в этом случае мы имели бы дело с чистым жидким компонентом, равновесный пар которого может состоять тоже только из этого чистого компонента.

В состоянии 2 раствор в общем случае трехфазный и состоит из двух жидкких фаз (точки M и N) и паровой фазы (точка E).

5-5. Равновесие твердое тело — жидкость

Плавление и затвердевание бинарных растворов происходит подобно соответствующим процессам парообразования и конденсации таких растворов.

Так же как и в жидкких системах, различают гомогенные и гетерогенные твердые растворы. Однако лишь очень немногие вещества образуют гомогенный твердый раствор. Большинство твердых растворов являются гетерогенными.

При фазовом равновесии твердое тело — жидкость должны выполняться те же условия фазового равновесия, что и рассмотренные ранее. Запишем их, например, через равенство химических потенциалов:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{1T}(p, T, x_t) &= \mu_{1ж}(p, T, x_{ж}); \\ \mu_{2T}(p, T, x_t) &= \mu_{2ж}(p, T, x_{ж}). \end{aligned} \right\} \quad (5-36)$$

Поскольку в рассматриваемом случае обе фазы конденсированные, давление до известных пределов влияет на равновесие лишь в незначительной степени. Это позволяет вместо (5-36) записать:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{1T}(T, x_t) &= \mu_{1ж}(T, x_{ж}); \\ \mu_{2T}(T, x_t) &= \mu_{2ж}(T, x_{ж}). \end{aligned} \right\} \quad (5-36a)$$

Используя уравнение (1-91), эти условия можно преобразовать следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{g}^{\circ}_{1T}(T) + \tilde{R}T \ln a_{1T}(T, x_t) &= \tilde{g}^{\circ}_{1ж}(T) + \tilde{R}T \ln a_{1ж}(T, x_{ж}); \\ \tilde{g}^{\circ}_{2T}(T) + \tilde{R}T \ln a_{2T}(T, x_t) &= \tilde{g}^{\circ}_{2ж}(T) + \tilde{R}T \ln a_{2ж}(T, x_{ж}). \end{aligned} \right\} \quad (5-37)$$

Мольные энергии Гиббса для чистых компонентов при температуре T удобно выразить через соответствующие величины при температуре плавления. Например,

$$\tilde{g}_{1\text{T}}^0(T) = \tilde{g}_{1\text{T}}^0(T_{\text{пл1}}) - \int_{T_{\text{пл1}}}^T \tilde{s}_{1\text{T}}^0 dT. \quad (5-38)$$

Если выразить энтропию чистого, например твердого, компонента при температуре T через энтропию при температуре $T_{\text{пл}}$

$$\tilde{s}_{1\text{T}}^0(T) = \tilde{s}_{1\text{T}}^0(T_{\text{пл1}}) + \int_{T_{\text{пл1}}}^T \frac{\tilde{c}_{p1\text{T}}^0}{T} dT,$$

то уравнение (5-38) запишется так:

$$\tilde{g}_{1\text{T}}^0(T) = \tilde{g}_{1\text{T}}^0(T_{\text{пл1}}) + \tilde{s}_{1\text{T}}^0(T_{\text{пл1}})(T - T_{\text{пл1}}) + \int_{T_{\text{пл1}}}^T \frac{\tilde{c}_{p1\text{T}}^0}{T} dT^2. \quad (5-39)$$

Подставив (5-39) в (5-37) и с учетом того, что при температуре фазового равновесия мольные энергии Гиббса в обеих фазах равны¹, получим для первого компонента

$$\begin{aligned} & \tilde{s}_{1\text{T}}^0(T_{\text{пл1}})(T - T_{\text{пл1}}) + \int_{T_{\text{пл1}}}^T \frac{\tilde{c}_{p1\text{T}}^0}{T} dT^2 + \tilde{R}T \ln a_{1\text{T}}(T, x_{\text{T}}) = \\ & = \tilde{s}_{1\text{ж}}^0(T_{\text{пл1}})(T - T_{\text{пл1}}) + \int_{T_{\text{пл1}}}^T \frac{\tilde{c}_{p1\text{ж}}^0}{T} dT^2 + \tilde{R}T \ln a_{1\text{ж}}(T, x_{\text{ж}}). \end{aligned} \quad (5-40)$$

Разность энтропий при температуре плавления можно выразить через теплоту плавления, тогда окончательно условия равновесия (5-37) можно записать так:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\tilde{L}_1}{T_{\text{пл1}}} (T - T_{\text{пл1}}) + \int_{T_{\text{пл1}}}^T \frac{\tilde{c}_{p1\text{ж}}^0 - \tilde{c}_{p1\text{T}}^0}{T} dT^2 + \tilde{R}T \ln \frac{a_{1\text{ж}}}{a_{1\text{T}}} = 0; \\ & \frac{\tilde{L}_2}{T_{\text{пл2}}} (T - T_{\text{пл2}}) + \int_{T_{\text{пл2}}}^T \frac{\tilde{c}_{p2\text{ж}}^0 - \tilde{c}_{p2\text{T}}^0}{T} dT^2 + \tilde{R}T \ln \frac{a_{2\text{ж}}}{a_{2\text{T}}} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (5-41)$$

¹ Стого говоря, это относится к удельным, а не мольным энергиям Гиббса, но поскольку при большинстве фазовых переходов твердое тело — жидкость молекулярная масса не меняется, это утверждение оказывается в равной мере справедливым.

Эти уравнения дают связь между температурой фазового равновесия T и концентрациями твердого и жидкого растворов в неявном виде. В соответствии с правилом фаз Гиббса, поскольку давление мы исключили из рассмотрения, анализируемая система имеет одну степень свободы. Если, например, задаться концентрацией твердого раствора, то из уравнений (5-41) можно найти температуру плавления этого раствора и концентрацию равновесного с ним жидкого раствора. Напротив, если задаться концентрацией жидкого раствора, то из уравнений (5-41) можно найти температуру затвердевания этого раствора и концентрацию равновесной твердой фазы.

В реальных условиях расчет по уравнениям (5-41) в общем случае не может быть доведен до конца, поскольку зависимости активности от концентраций в явном виде неизвестны. Только при некоторых упрощающих предположениях эта задача может быть доведена до конца.

Простейшим в таком случае является предположение об идеальности как твердого, так и жидкого растворов. В этом случае активности в уравнениях (5-41) можно заменить соответствующими концентрациями. Если еще предположить, что теплоемкости чистых компонентов в твердой и жидкой фазах одинаковы (это предположение эквивалентно принятию независимости теплоты плавления от температуры), то уравнения (5-41) примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\tilde{L}_1}{T_{\text{пл1}}} (T - T_{\text{пл1}}) + \tilde{R}T \ln \frac{1 - x_{\text{ж}}}{1 - x_{\text{т}}} &= 0; \\ \frac{\tilde{L}_2}{T_{\text{пл2}}} (T - T_{\text{пл2}}) + \tilde{R}T \ln \frac{x_{\text{ж}}}{x_{\text{т}}} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5-42)$$

или

$$\left. \begin{aligned} (1 - x_{\text{ж}}) &= (1 - x_{\text{т}}) \exp \left[-\frac{\tilde{L}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл1}}} - \frac{1}{T} \right) \right]; \\ x_{\text{ж}} &= x_{\text{т}} \exp \left[-\frac{\tilde{L}_2}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл2}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (5-43)$$

При сложении уравнений (5-43) получим соотношение, связывающее температуру плавления T с концентрацией твердого раствора:

$$(1 - x_{\text{т}}) \exp \left[-\frac{\tilde{L}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл1}}} - \frac{1}{T} \right) \right] + x_{\text{т}} \exp \left[-\frac{\tilde{L}_2}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл2}}} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1. \quad (5-44)$$

Аналогично, если перенести экспоненты в левые части уравнений (5-43) и после этого вновь сложить их, получится уравнение, связываю-

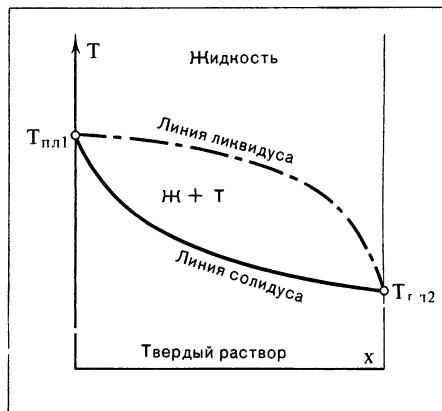


Рис. 5-31. Плавление в предположении идеальности твердого и жидкого растворов в T, x -диаграмме.

щее температуру затвердевания жидкого раствора T с его концентрацией:

$$(1 - x_{\text{ж}}) \exp \left[\frac{\tilde{L}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}1}} - \frac{1}{T} \right) \right] + x_{\text{ж}} \exp \left[\frac{\tilde{L}_2}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}2}} - \frac{1}{T} \right) \right] = 1. \quad (5-45)$$

Уравнения (5-44) и (5-45) изображены на рис. 5-31 соответственно сплошной и штриховой кривыми. Первая кривая, представляющая собой геометрическое место точек состояний твердого раствора в начале плавления или в конце затвердевания, называется линией солидуса. Вторая, представляющая собой геометрическое место точек состояний жидкого раствора в начале затвердевания или в конце плавления, называется линией ликвидуса. Эти линии делят все поле T, x -диаграммы на области существования фаз так, как показано на рис. 5-31.

Случай идеальности жидкого и твердого растворов в действительных системах практически не встречается. Однако рассмотренное приближение дает качественно верные результаты и для случаев, когда равновесные растворы хотя и неидеальны, но гомогенны.

Рассмотрим, как происходит процесс затвердевания такого раствора. Пусть точка 1 в T, x -диаграмме (рис. 5-32) определяет состояние гомогенного жидкого раствора состава x . По мере понижения температуры при неизменном составе раствора x будет достигнута линия ликвидуса в точке 2. Здесь появляется первый кристалл твердого раствора, состояние которого определяется точкой 2'', расположенной на линии солидуса.

При дальнейшем понижении температуры достигается состояние раствора, определяемое точкой 3; в точке 3 система представляет собой механическую смесь жидкого (точка 3') и твердого (точка 3'') растворов. Таким образом, при понижении температуры от T_2 до T_3 состояние

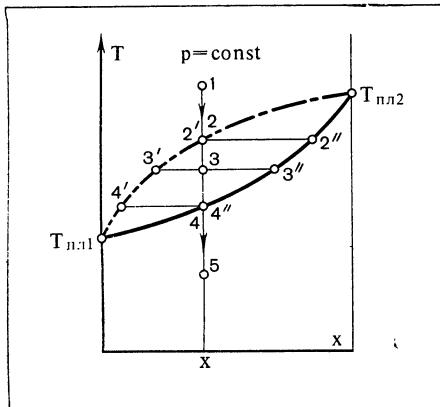


Рис. 5-32. Процесс затвердевания гомогенного раствора.

жидкой фазы раствора непрерывно меняется по линии ликвидуса от точки $2'$ (2) до точки $3'$. Состояние твердой фазы раствора соответственно изменяется по линии солидуса от точки $2''$ до точки $3''$.

Далее рассматриваемый выше процесс затвердевания достигает точки 4 , где исчезает последняя капелька жидкости, имеющая состояние, определяемое точкой $4'$, и образуется твердый гомогенный раствор состава x . Дальнейшее уменьшение температуры, например, до T_5 происходит уже в твердой фазе.

Однако для того, чтобы в рассматриваемом процессе успевало устанавливаться равновесие между жидкой и твердой фазами, понижение температуры от T_2 до T_4 должно происходить весьма медленно. Это объясняется тем, что первоначально образовавшиеся кристаллы имеют состав, отличающийся от состава кристаллов, образуемых при более низкой температуре. Так, например, из рис. 5-32 следует, что $x''_2 > x''_3$.

По ходу процесса затвердевания вокруг первоначально образовавшихся кристаллов образуются кристаллы другого состава, что приводит к неоднородному составу твердой фазы. Выравнивание состава при затвердевании происходит посредством диффузии, которая в твердых телах протекает значительно медленнее, чем в жидкостях.

Итак, равновесный процесс затвердевания с образованием гомогенного твердого раствора возможен лишь при медленном его протекании.

Как указывалось выше, гомогенные твердые растворы встречаются весьма редко. Образование такого раствора возможно лишь тогда, когда атомы одного из компонентов могут проникать в кристаллическую решетку другого при сохранении ее устойчивости. Это может быть достигнуто лишь при однотипности кристаллических решеток обоих компонентов, что и является обычным условием возможности образования гомогенного твердого раствора.

Процесс плавления гомогенного твердого раствора является обратным по отношению к процессу затвердевания; он начинается в точке 4

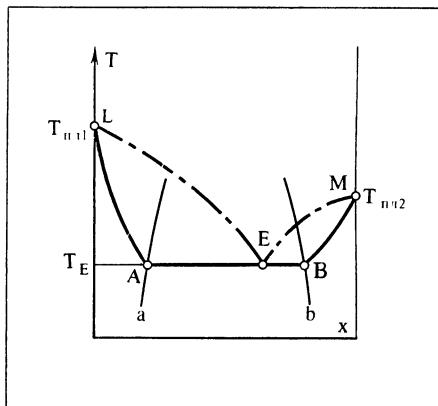


Рис. 5-33. T , x -диаграмма области плавления гетерогенного твердого раствора.

рис. 5-32, проходит точку 3 и заканчивается в точке 2. Соответственно процессу затвердевания при плавлении твердого гомогенного раствора температура повышается от T_4 до T_2 , и происходит непрерывное изменение состава образующейся жидкой фазы от x'_4 до x и состава твердого раствора — от x до x''_2 .

В качестве примеров растворов, у которых область затвердевания или плавления подобна рассмотренной на рис. 5-32, можно указать раствор α -хлоркоричного или α -бромкоричного альдегида, раствор нафталина и β -нафтола, сплав серебра и золота.

В некоторых гомогенных твердых растворах существует точка, в которой составы твердой и жидкой фаз одинаковы. Они имеют кристаллическое затвердевание и плавление, подобные кристаллизации и конденсации для систем, образующих азеотропные растворы. Примерами таких растворов служат твердый раствор бромистой и йодистой ртути с минимальной температурой плавления, а также сплав меди и золота. Примером твердого раствора с максимальной температурой плавления является твердый раствор d - и l -карвоксима ($C_{10}H_{14}NOH$).

Значительно чаще встречаются твердые растворы, имеющие зоны несмесимости. Соответствующая диаграмма затвердевания или плавления такого раствора изображена на рис. 5-33. Линия затвердевания (ликвидуса) обозначена LEM , линия плавления (солидуса) — $LAEBM$. Выше линии ликвидуса находится область жидкого гомогенного раствора.

Под кривой затвердевания $LAEM$ располагаются области твердого раствора. Между кривыми ликвидуса и солидуса система распадается на жидкую и твердую фазы. В точках на прямой AEB система в общем случае состоит из трех фаз — жидкой (точка E) и двух твердых (точки A и B).

Точка E носит наименование эвтектической. Слева от части кривой солидуса LA и граничной кривой Aa зона несмесимости распо-

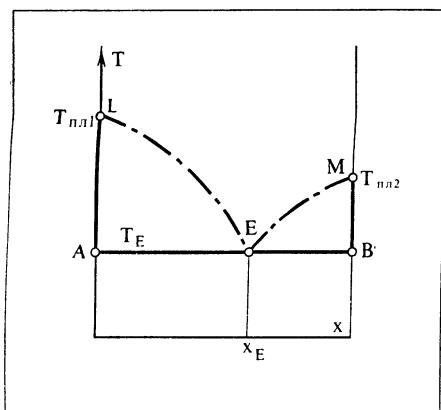


Рис. 5-34. T, x -диаграмма области плавления практически полностью несмесимого твердого раствора.

лагается область гомогенного твердого раствора с преобладанием первого компонента. Справа от части кривой солидуса MB и граничной кривой Bb зоны несмесимости находится область гомогенного твердого раствора с преобладанием второго компонента.

Область, ограниченная прямой AEB и ветвями кривых Aa и Bb , является зоной несмесимости твердого раствора. В этой зоне система представляет собой механическую смесь двух гомогенных растворов, состояния которых определяются, как и обычно для растворов в зоне несмесимости, точками, находящимися при данной температуре на линиях Aa и Bb .

Примерами твердых растворов с областью затвердевания, изображенной на рис. 5-33, служат растворы $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$, сплав меди и серебра.

У некоторых твердых растворов с зоной несмесимости, например $\text{AgNO}_3-\text{NaNO}_3$, вид кривых ликвидуса и солидуса подобен кривым конденсации и кипения, изображенным на рис. 5-28.

Большое количество твердых растворов являются практически полностью несмесимыми. Кривые их затвердевания и плавления изображены на рис. 5-34.

Примерами таких твердых растворов могут являться растворы $\text{KCl}-\text{LiCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$, сплав свинца и сурьмы.

Если жидкий раствор, равновесный с практически полностью несмесимым твердым раствором, может считаться идеальным, кривые ликвидуса на рис. 5-34 могут быть найдены аналитически. Для нахождения соответствующих уравнений кривых LE и ME можно либо воспользоваться уравнением Шредера (4-48), описывающим идеальную растворимость твердого тела в жидкости, либо уравнениями (5-31), описывающими равновесие твердое тело — жидкость при условии, что жидкий раствор идеален.

Действительно, при выводе уравнения (4-48) предполагалось, что чистое твердое тело (компонент 2) находится в равновесии с идеальным жидким раствором, при этом концентрация его в растворе равна растворимости x^p . Но по физическому смыслу кривая ME на рис. 5-34 и представляет собой геометрическое место точек состояний жидкого раствора, равновесного с практически чистым твердым вторым компонентом. Значит, уравнение этой кривой должно тождественно совпадать с уравнением (4-48). Используя индексы, применяемые в данной главе, получаем:

$$\ln x_{\text{ж}} = - \frac{\tilde{L}_2}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл2}}} \right). \quad (5-46)$$

Для получения уравнения кривой LE на рис. 5-34 надо в уравнении (5-46) заменить индексы компонентов, поскольку кривая LE представляет собой геометрическое место точек состояний жидкого раствора, равновесного с практически чистым первым компонентом. Таким образом, для кривой LE получим:

$$\ln (1 - x_{\text{ж}}) = - \frac{\tilde{L}_1}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл1}}} \right). \quad (5-47)$$

Температура в эвтектической точке T_E и концентрация x_E могут быть определены как координаты точки пересечения кривых LE и ME , т. е. как $x_{\text{ж}}$ и T , получаемые при совместном решении уравнений (5-46) и (5-47).

Для получения тех же уравнений (5-46) и (5-47) из уравнений (5-42) следует положить в них концентрацию равновесной твердой фазы равной соответственно 0 или 1. Тогда первое из уравнений (5-42) становится тождественным (5-47), а второе — (5-46).

Расчет кривых LE и ME и координат эвтектической точки по уравнениям (5-46) и (5-47), разумеется, в общем случае (когда жидкие растворы неидеальны) неточен, но в качестве первого приближения для оценок он может быть применен. При точных расчетах концентрации в этих уравнениях должны быть заменены на активности.

В тех случаях, когда жидкий раствор может считаться разбавленным, т. е. когда речь идет об окрестностях точек L или M , уравнения (5-46) или (5-47) становятся точными, ибо, как было показано в § 2-3, при $x_i \rightarrow 1$ $a_i \rightarrow x_i$. Тогда, например, из уравнения (5-47) получим:

$$\ln (1 - x_{\text{ж}}) \approx \ln a_{1\text{ж}} = - \frac{\tilde{L}_1}{\tilde{R}} \frac{\Delta T_{\text{затв}}}{T_{\text{пл1}} T}. \quad (5-48)$$

При малых $x_{\text{ж}}$ можно записать:

$$\ln (1 - x_{\text{ж}}) \approx -x_{\text{ж}}$$

и принять $T \approx T_{\text{пл1}}$; тогда окажется

$$\Delta T_{\text{затв}} = \frac{\tilde{R}T_{\text{пл1}}^2}{L_1} x_{\text{ж}}, \quad (5-49)$$

где

$$\Delta T_{\text{затв}} = T_{\text{пл1}} - T. \quad (5-50)$$

По смыслу $\Delta T_{\text{затв}}$ представляет собой понижение температуры затвердевания раствора с концентрацией $x_{\text{ж}}$ по сравнению с температурой затвердевания чистого растворителя, когда твердая фаза состоит из практически чистого первого компонента, как это показано на рис. 5-34.

Уравнение (5-49) имеет несколько важных применений. Для весьма разбавленных растворов мольная концентрация $x_{\text{ж}}$ может быть принята равной:

$$x_{\text{ж}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1}. \quad (5-51)$$

Подставив это выражение в уравнение (5-49), получим:

$$\Delta T_{\text{затв}} = \frac{\tilde{R}T_{\text{пл1}}^2}{L_1} \frac{M_1}{M_2} \frac{m_2}{m_1}. \quad (5-52)$$

Уравнение (5-52) весьма часто используется подобно тому, как это делается в эбуллиоскопии, для определения относительной молекулярной массы растворенного вещества M_2 .

Методика определения относительной молекулярной массы растворенного вещества по понижению температуры затвердевания разбавленных растворов носит наименование криоскопии. Из уравнения (5-52) сразу получается выражение для относительной молекулярной массы M_2 растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{\tilde{R}}{L_1} \frac{T_{\text{пл1}}^2 M_1}{\Delta T_{\text{затв}}} \frac{m_2}{m_1}. \quad (5-53)$$

Величина $\frac{\tilde{R}}{L_1} T_{\text{пл1}}^2 M_1$ является постоянной для данного растворителя

и не зависит от вида растворенного вещества. В физической химии одна тысячная этой величины называется криоскопической постоянной и приводится для наиболее употребительных растворителей в справочных таблицах.

На основании уравнения (5-48) понижение температуры затвердевания может быть с успехом использовано для определения активности компонента.

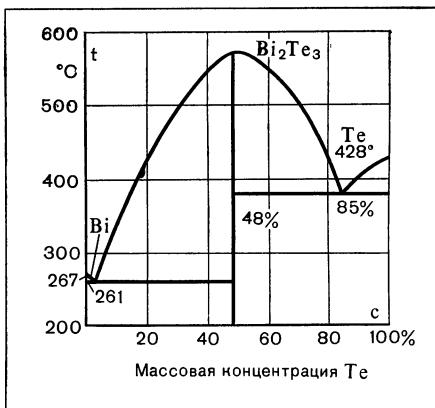


Рис. 5-35. t, c -диаграмма для области плавления системы висмут—теллур, образующей конгруэнтно плавящееся соединение Bi_2Te_3 .

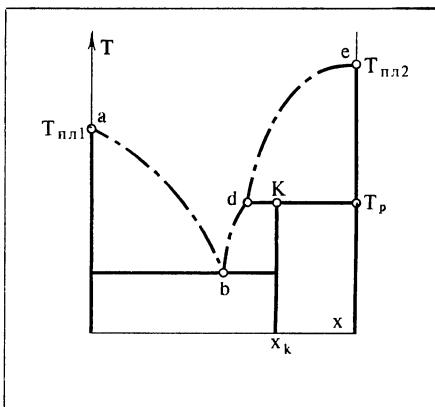


Рис. 5-36. T, x -диаграмма с неконгруэнтно плавящимся химическим соединением.

Если экспериментально измерено понижение температуры затвердевания раствора (при условии, что из раствора кристаллизуется практически чистый растворитель) в функции концентрации $x_{\text{ж}}$, то уравнение (5-48) позволяет определить активность $a_{1\text{ж}}$ как функцию этой концентрации $x_{\text{ж}}$.

Выше были рассмотрены наиболее простые случаи затвердевания и плавления растворов. Более сложной оказывается T, x -диаграмма области затвердевания растворов, когда при затвердевании его компоненты могут образовывать устойчивое химическое соединение, характеризующееся определенной температурой плавления. Про такое соединение говорят, что оно плавится конгруэнтно. Примером такого раствора может служить сплав висмут — теллур.

Устойчивым соединением висмута и теллура является Bi_2Te_3 . На рис. 5-35 изображена t, c -диаграмма области затвердевания системы висмут — теллур. Соединение Bi_2Te_3 образуется при массовой концен-

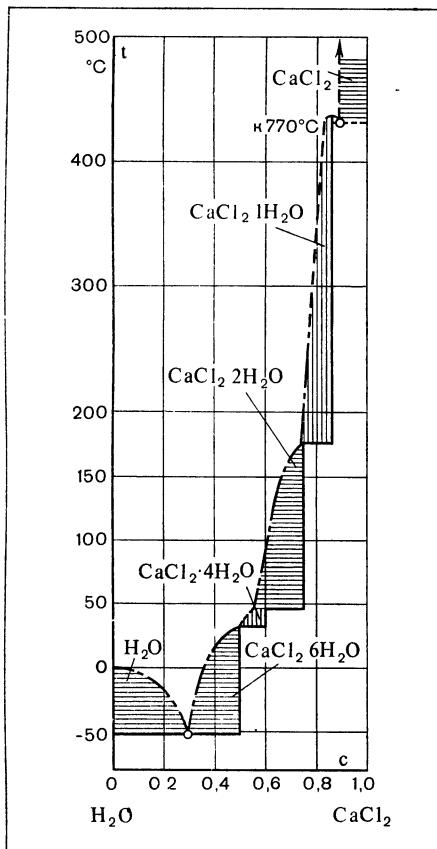


Рис. 5-37. t, c -диаграмма для области плавления системы вода—хлористый кальций, образующий несколько соединений в твердой фазе.

трации теллура 48 %. Этот состав как бы делит диаграмму на две части. Левая часть диаграммы может рассматриваться как отдельная T, x -диаграмма области затвердевания раствора висмут — Bi_2Te_3 ; правая часть представляет собой диаграмму области затвердевания раствора Bi_2Te_3 — теллур.

В ряде случаев компоненты раствора образуют в твердой фазе соединение, устойчивое только при низких температурах. Такое соединение по достижении определенной температуры разлагается, образуя обычно жидкий раствор исходных компонентов и твердую фазу со своими концентрациями. Тогда говорят, что данное химическое соединение плавится неконгруэнтно.

На рис. 5-36 показана T, x -диаграмма системы, у которой химическое соединение плавится неконгруэнтно, разлагаясь при температуре T_p на жидкий раствор с концентрацией x_d и практически чистый второй компонент.

Левая часть диаграммы подобно изображенной на рис. 5-35 представляет собой как бы отдельную T , x -диаграмму области затвердевания раствора первого компонента с химическим соединением, однако в отличие от рис. 5-35 ветвь bd кривой ликвидуса не доходит до точки плавления химического соединения. Для рассматриваемого раствора эта ветвь кривой ликвидуса в точке d пересекается с ветвью de кривой ликвидуса основного раствора, так как выше температуры T_p химическое соединение распадается. Точка K является тройной точкой — в ней существуют жидкий гомогенный раствор, состояние которого определяется точкой d , химическое соединение, состоящее которого определяется точкой K , и твердый чистый второй компонент.

Примером растворов, область затвердевания которых имеет вид, изображенный на рис. 5-36, является сплав калий — натрий. У этого сплава химическое соединение Na_2K , образующееся при содержании натрия 54%, распадается уже при 10°C .

В других случаях в растворе образуется не одно, а несколько различных химических соединений. Так, например, в системе вода — хлористый кальций могут быть образованы следующие четыре гидраты: $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На рис. 5-37 приведена t , s -диаграмма области плавления этой системы.

5-6. Калорические диаграммы для областей фазовых переходов. Теплоты фазовых переходов

Диаграмма энталпия — состав. В предыдущих параграфах данной главы, анализируя фазовые равновесия и фазовые переходы, мы с успехом применяли термодинамические T , x - и p , x -диаграммы. С их помощью весьма просто решаются задачи о равновесных параметрах существующих фаз, об изменении этих параметров в процессах фазовых переходов.

Однако для практических расчетов имеют большое значение не только сами параметры состояния и их изменение, но и тепловые эффекты, сопровождающие эти процессы. Аналитическое определение этих эффектов затруднено даже в случае идеальных растворов. В неидеальных — эта задача становится практически неразрешимой. Поэтому на практике подобные задачи решаются графоаналитически с помощью калорических диаграмм — чаще всего h , v и s , x .

Рассмотрим вначале h , x -диаграмму, начав изложение с простейшего случая фазового равновесия жидкость — пар в бинарном растворе при условии, что обе фазы представляют собой идеальные растворы. Обычно такая диаграмма строится для некоторого постоянного давления в предположении, что все свойства чистых компонентов известны. Исходной для построения h , x -диаграммы является T , x -диаграмма того же раствора, изображенная на рис. 5-38. Здесь нанесена сетка

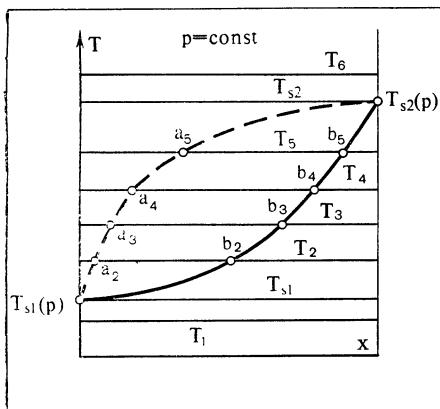


Рис. 5-38. T , x -диаграмма для построения \tilde{h} , x -диаграммы в области парообразования идеального раствора.

изотерм, которые так же, как и линии кипения и конденсации, должны быть перенесены в \tilde{h} , x -диаграмму.

Построение \tilde{h} - x -диаграммы области парообразования идеального раствора начинается с нанесения изотерм в паровой и жидкой фазах. Поскольку рассматриваемый раствор является идеальным, то, как это было показано в гл. 2, теплоты растворения в обеих фазах равны нулю ($q''_t = 0$ и $q'_t = 0$) и, таким образом, изотермы представляют собой прямые, уравнением которых является:

$$\tilde{h}(p, T, x) = \tilde{h}_1^0(p, T)(1-x) + \tilde{h}_2^0(p, T)x, \quad (5-5)$$

где \tilde{h}_1^0 и \tilde{h}_2^0 — мольные энталпии чистых первого и второго компонентов при данных температуре T и давлении p .

Таким образом, для нанесения какой-либо изотермы в \tilde{h} , x -диаграмме достаточно знать энталпии чистых компонентов при соответствующих температурах и выбранном давлении. Изотермы строятся раздельно для жидкой и паровой фаз и для этого необходимы энталпии чистых компонентов в соответствующем агрегатном состоянии.

Вначале рассмотрим построение изотерм в жидкой фазе. Для этого на осях ординат в \tilde{h} , x -диаграмме отложим значения $\tilde{h}_{1\text{ж}}^0(p, T)$ и $\tilde{h}_{2\text{ж}}^0(p, T)$, выбрав для них соответствующие начала отсчета. При этом построении необходимо обратить внимание на следующую особенность. Изотермы T_1 и T_{s1} проходят, как видно из рис. 5-38, целиком в области жидкой фазы и их построение в \tilde{h} , x -диаграмме не представляет затруднений. Но изотерма T_2 лишь в интервале от $x=1$ до точки b_2 проходит в жидкой фазе, на участке b_2a_2 она проходит во влажном паре, а на участке от a_2 до $x=0$ — в перегретом паре. При температуре T_2 и давлении p первый чистый компонент находится в состоянии перегретого пара, а для построения изотермы, относящейся к жидкой фазе, необходимо знать энталпию этого компонента при температуре T_2 и

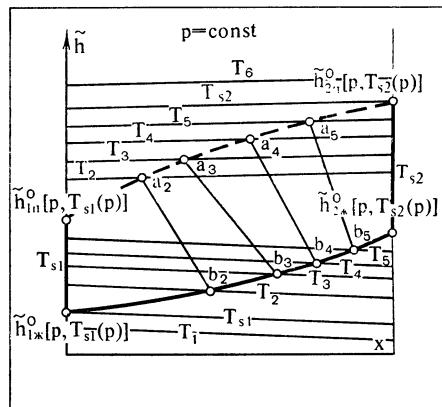


Рис. 5-39. Построение \tilde{h} , x -диаграммы в области парообразования идеального раствора.

давлении p в жидкой фазе. Обойти эту трудность можно, допустив, что давление слабо влияет на энталпию жидкости, что позволяет принять:

$$\tilde{h}_{1jk}^0(p, T_2) \approx \tilde{h}_{1jk}^0[p_{s1}(T_2), T_2],$$

где $p_{s1}(T_2) > p$ — давление насыщенных паров первого компонента при температуре T_2 .

Другая возможность состоит в том, чтобы считать состояние жидкости при p и T_2 существующим, хотя и метастабильным, и принять энталпию для этого метастабильного состояния. Оба эти приема дают обычно практически совпадающие значения энталпии. По значениям энталпий чистых компонентов при всех температурах (от T_1 до T_{s2}) легко построить соответствующие изотермы в \tilde{h}, x -диаграмме (рис. 5-39).

Далее аналогично строятся изотермы энталпии для паровой фазы. При этом, во-первых, учитываются соотношения:

$$\tilde{h}_{1jk}^0[p, T_{s1}(p)] = \tilde{h}_{1jk}^0[p, T_{s1}(p)] + \tilde{r}_1(T_{s1});$$

$$\tilde{h}_{2jk}^0[p, T_{s2}(p)] = \tilde{h}_{2jk}^0[p, T_{s2}(p)] + \tilde{r}_2(T_{s2}),$$

а, во-вторых, используются те же искусственные приемы для нахождения $\tilde{h}_{2jk}^0(p, T)$ при температурах T , которым в нормальных условиях соответствует вещество 2 в состоянии жидкости, а не пары.

Соответствующая сетка изотерм также нанесена на рис. 5-39.

Далее, на построенные изотермы наносят точки a_2, a_3, \dots и b_2, b_3, \dots , используя их абсциссы, определяемые из T, x -диаграммы (рис. 5-38). Через эти точки проводятся штриховая и сплошная линии, представляющие собой линии конденсации и кипения в \tilde{h}, x -диаграмме.

Наконец, завершается построение \tilde{h}, x -диаграммы построением изотерм в области влажного пара. С этой целью одноименные точки a и b , принадлежащие одинаковым изотермам, соединяются прямыми, ибо энталпия влажного пара является всегда линейной комбинацией энталпий насыщенной жидкости и сухого насыщенного пара.

Отрезки изотерм жидкости за пределами точек b и изотерм пара за пределами точек a не имеют физического смысла. Они были использованы лишь для построения и в окончательной диаграмме, изображенной на рис. 5-40, не наносятся.

Выше было рассмотрено построение \tilde{h} , x -диаграммы идеального раствора. Построение \tilde{h} , x -диаграммы реального раствора может быть выполнено аналогично. Так, например, для неидеального раствора, имеющего T , x -диаграмму такого типа, как изображено на рис. 5-38, \tilde{h} , x -диаграмма имеет вид изображенной на рис. 5-41.

Здесь, так же как и для идеального раствора, наносится серия изотерм пара в виде прямых, поскольку при не очень высоких давлениях паровая фаза может рассматриваться как идеальный раствор ($q''_t \approx 0$). В жидкой фазе изотермы криволинейны. Они могут быть построены с использованием данных по теплотам растворения так, как это описано в § 2-2. Кривые конденсации и кипения строятся по точкам пересечения изотерм и линий постоянного состава T , x -диаграммы подобно тому, как это делалось для идеального раствора.

По \tilde{h} , x -диаграмме с нанесенными в ней изотермами можно решать все те вопросы, которые ранее анализировались с помощью T , x -диаграмм, а также определять теплоты соответствующих процессов. В частности, если задана какая-либо точка 1 в поле \tilde{h} , x -диаграммы (рис. 5-41), то кроме температуры, давления и состава, окажется известной энталпия в этой точке. Если точка задана в области влажного пара (точка 2 на рис. 5-41), то можно определить параметры равновесно сосуществующих пара и жидкости (точки a и b) и определить мольную степень сухости влажного пара по правилу отрезков:

$$\frac{n_{ж}}{n_{п}} = \frac{\overline{a2}}{\overline{b2}}.$$

При использовании диаграммы h , c можно непосредственно получить массовую степень сухости.

Иногда бывает удобным нанести в одной диаграмме несколько линий конденсации и кипения для различных давлений p_1 , p_2 и т. д. Поскольку энталпии жидкости и пара при построении \tilde{h} , x -диаграммы приняты не зависящими от давления, то изотермы пара и жидкости при всех давлениях остаются неизменными. Линии кипения и конденсации при изменении давления будут перемещаться, поскольку энталпии сухого насыщенного пара и кипящей жидкости существенно зависят от давления.

На рис. 5-42 изображена \tilde{h} , x -диаграмма для нескольких давлений: p_1 , p_2 и p_3 . В области влажного пара в этой диаграмме нанесена только одна изотерма T_1 , чтобы показать, что ее местоположение существенно изменяется для разных давлений.

На рис. 5-43 (см. вклейку) приведена h , c -диаграмма водоаммиачного раствора. Эта диаграмма построена для широкой области давле-

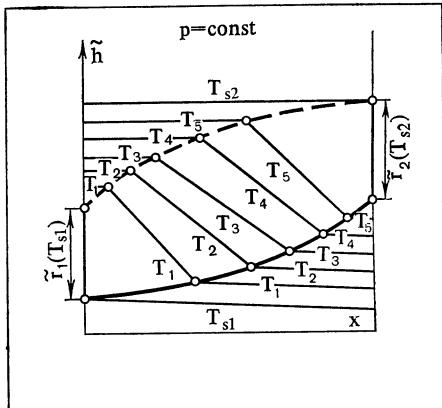


Рис. 5-40. Парообразование идеального раствора в \tilde{h} , x -диаграмме.

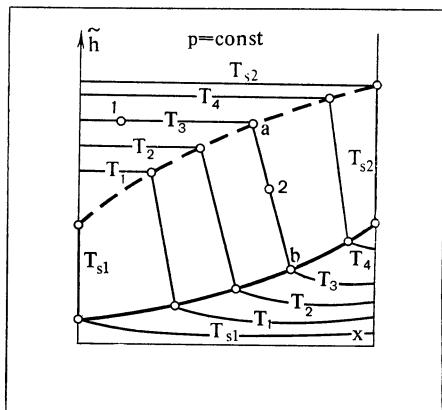


Рис. 5-41. Парообразование неидеального жидкого раствора в \tilde{h} , x -диаграмме.

ний при обычном предположении независимости энталпий жидкости и перегретого пара от давления. На диаграмме нанесена серия линий кипения и конденсации для различных давлений. Для построения изотермы влажного пара при каком-либо давлении следует провести прямую, проходящую от точки, расположенной на пересечении данной изотермы жидкости с линией кипения при данном давлении, до точки, находящейся на соответствующей линии конденсации, определяемой специальным построением при помощи вспомогательных кривых. Как показано на рис. 5-43, для этой цели проводят вертикаль от исходной точки на линии кипения до вспомогательной кривой при данном давлении, а затем горизонталь до пересечения с линией конденсации при том же давлении. В полученной точке заканчивается изотерма влажного пара.

На рис. 5-43 приведена также область плавления (см. ниже).

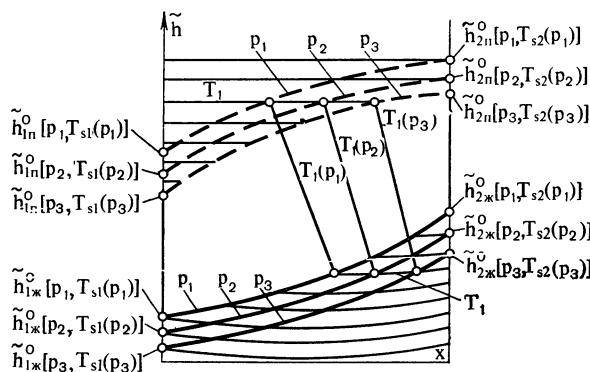


Рис. 5-42. \tilde{h} , x -диаграмма для области парообразования при различных давлениях (p_1 , p_2 и p_3).

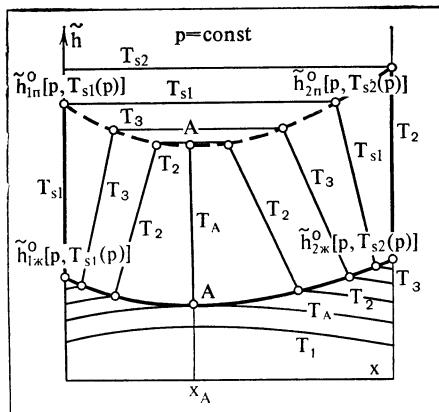


Рис. 5-44. Парообразование минимально кипящего азеотропного раствора в \tilde{h} , x -диаграмме.

Построение \tilde{h} , x -диаграмм азеотропных растворов производится тем же методом, что и описанный выше с использованием соответствующих T , x -диаграмм (см. рис. 5-17 и 5-18).

На рис. 5-44 изображена \tilde{h} , x -диаграмма области парообразования азеотропного раствора с минимальной температурой кипения, а на рис. 5-45 — с максимальной.

Понятно, что при азеотропном составе, когда раствор при парообразовании ведет себя подобно чистому веществу, изотерма влажного пара направлена параллельно оси ординат.

На рис. 5-46 (см. вклейку) приведена реальная \tilde{h} , c -диаграмма азеотропного раствора этиловый спирт — вода для $p=0,1$ МПа. В области перегретого пара изотермы опущены. Состояния равновесного сухого пара в соответствии с состояниями кипящей жидкости могут быть определены, как это показано для примера на рис. 5-46, посред-

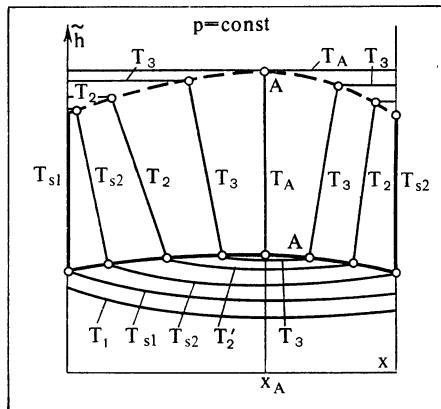


Рис. 5-45. Парообразование максимально кипящего азеотропного раствора в \tilde{h} , x -диаграмме.

ством вспомогательной кривой. Как видно из рис. 5-46, раствор этиловый спирт — вода не имеет ярко выраженной азеотропной точки. Линия сухого пара у этого раствора почти прямая и лишь слегка изгибаются у азеотропной точки.

Для растворов, имеющих зону несмесимости в жидкой фазе, \tilde{h} , x -диаграмма области парообразования имеет более сложный вид по сравнению с рассмотренными выше для гомогенных жидким растворов.

Для раствора с областью несмесимости в жидкой фазе, T , x -диаграмма которого изображена на рис. 5-27, на рис. 5-47 приведена \tilde{h} , x -диаграмма области парообразования. Построение этой диаграммы аналогично тому, как это делалось для гомогенных жидким растворов, начинается с нанесения изотерм жидкой и паровой фаз во всей рассматриваемой области температур независимо от давления.

Линии конденсации и кипения согласно их виду в T , x -диаграмме, переносятся в \tilde{h} , x -диаграмму. Участки изотерм пара и жидкости, попавшие внутрь области влажного пара, в окончательно построенной \tilde{h} , x -диаграмме должны отсутствовать. Изотермы влажного пара представляют собой прямые линии, соединяющие концы соответствующих изотерм пара и жидкости слева и справа от зоны несмесимости.

Границы области несмесимости в жидкой фазе нанесены на рис. 5-47 штриховыми линиями. Внутри двухфазной жидкой области изотермы — прямые, поскольку раствор здесь — механическая смесь двух равновесных растворов, состояния которых лежат на пересечении изотермы с пограничными кривыми области несмесимости.

Интересной особенностью \tilde{h} , x -диаграммы в области парообразования системы с зоной несмесимости является существование треугольника MEN , внутри и на сторонах которого температура одинакова и равна температуре в гетероazeотропной точке T_E .

Внутри треугольника MEN рассматриваемая система находится в трех фазах, на каждой из сторон этого треугольника — в двух фазах.

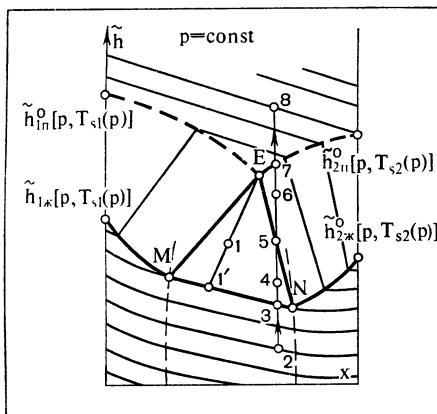


Рис. 5-47. Парообразование раствора с областью несмесимости в \tilde{h} , x -диаграмме.

Так, например, в точке 1 раствор состоит из сухого пара, состояние которого определяется точкой E , и гетерогенного кипящего жидкого раствора, состояние которого определяется точкой $1'$.

В свою очередь гетерогенный раствор $1'$ состоит из двух гомогенных жидкых фаз, состояния которых определяются точками M и N .

Мольная степень сухости влажного пара, т. е. отношение числа молей пара к числу молей жидкости, в состоянии 1 определяется из известного уже соотношения (см. рис. 5-47):

$$\frac{n_p}{n_{\text{ж}}} = \frac{\overline{I'I}}{IE}. \quad (5-55)$$

Относительные количества каждой из жидких фаз M и N , образующих гетерогенный раствор $1'$, могут быть определены из выражения

$$\frac{n_M}{n_N} = \frac{\overline{I'N}}{\overline{MI'}}, \quad (5-56)$$

причем

$$n_M + n_N = n_{\text{ж}}. \quad (5-57)$$

На рис. 5-47 прямой 2—8 показан процесс перехода жидкого гетерогенного раствора состояния 2 в паровую fazу состояния 8 при постоянном составе. По ходу процесса раствор последовательно проходит двухфазное состояние 3 (жидкий кипящий гетерогенный раствор), трехфазное состояние 4 (влажный пар раствора), двухфазное состояние 5 (влажный пар раствора, состоящий из кипящей жидкости состояния N и сухого пара состояния E), двухфазное состояние 6 (влажный пар раствора) и состояние 7 (сухой пар раствора).

Для практически полностью несмесимых жидких растворов \tilde{h} , x -диаграмма области парообразования имеет вид изображенной на рис. 5-48. Вид этой диаграммы легко получить, если представить себе, что пограничные кривые на рис. 5-47, постепенно смещаясь, практически сливаются с соответствующими осями ординат. Тогда точки M и N также оказываются на осях ординат, а отрезки осей ординат $\tilde{h}^0_{1жM}$ и $\tilde{h}^0_{2жN}$ представляют собой участки линии кипения.

Диаграмма энтропия — состав. В ряде задач, особенно при расчете адиабатных процессов, связанных с расширением или сжатием растворов в цилиндрах поршневых машин или течением в соплах и диффузорах, большую пользу может принести \tilde{s} , x -диаграмма. В гл. 6 будет показано, в частности, что сочетание диаграмм \tilde{h} , x и \tilde{s} , x в случае бинарного состава заменяет \tilde{h} , s -диаграмму чистого вещества. В поле \tilde{s} , x -диаграммы обычно наносится сетка изотерм. Для области однофазных состояний раствора изотермы в системе \tilde{s} , x могут быть построены, если известны энтропии чистых компонентов при соответствующих температурах и давлениях в данном агрегатном состоянии и избыточные энтропии компонентов, связанные с неидеальностью раствора [см. уравнение (2-86)]. Если раствор может считаться идеальным (например, газовый раствор при невысоком давлении), то изотерма энтропии может быть построена по уравнению (см. § 2-2)

$$\tilde{s}^{\text{ид}}(p, T, x) = \tilde{s}^0_1(p, T)(1-x) + \tilde{s}^0_2(p, T)x - R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x].$$

Для области парообразования построение изотерм и линий кипения и конденсации проводится так же, как и в случае \tilde{h} , x -диаграммы. Во влажном паре изотермы энтропии также являются прямыми, ибо энтропия механической смеси является линейной комбинацией энтропий фаз, из которых эта смесь состоит.

На рис. 5-49 приведена типичная \tilde{s} , x -диаграмма области парообразования гомогенного жидкого раствора. В паровой области, где раствор при не очень высоких давлениях может рассматриваться как идеальный, изотермы выгнуты кверху. В жидкой фазе, как уже указывалось в гл. 2, в зависимости от знаков и значений избыточных энтропий изотермы могут быть выгнуты как вниз, так и вверх.

На рис. 5-50 (см. вклейку) изображена s , c -диаграмма раствора аммиак — вода.

Для раствора с областью несмесимости, T , x -диаграмма области парообразования которого приведена на рис. 5-27, \tilde{s} , x -диаграмма имеет вид изображенной на рис. 5-51. Так же как и \tilde{s} , x -диаграмма гомогенного раствора, \tilde{s} , x -диаграмма гетерогенного раствора по внешнему виду напоминает соответствующую \tilde{h} , x -диаграмму.

В паровой области изотермы выгнуты кверху. В жидкой фазе, в гомогенных областях слева и справа от зоны несмесимости изотермы выгнуты вверх или вниз в зависимости от знаков и значений избыточ-

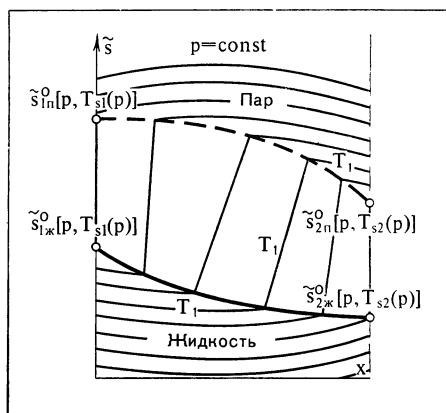
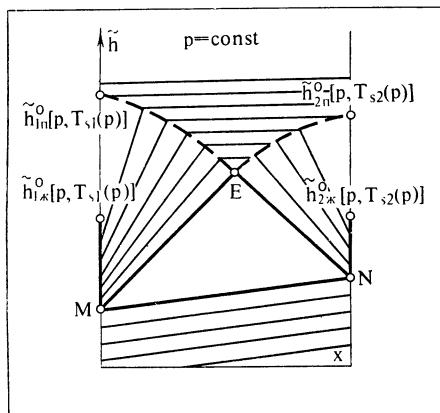


Рис. 5-48. Порообразование раствора, практически несмесимого в жидкой фазе, в \tilde{h}, x -диаграмме.

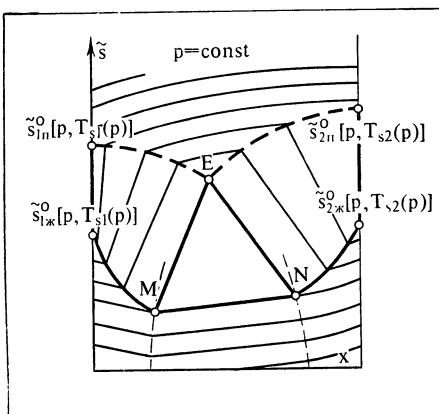


Рис. 5-49. Порообразование раствора в \tilde{s}, x -диаграмме.

Рис. 5-51. \tilde{s}, x -диаграмма для раствора с областью несмесимости в жидкой фазе.

ных энтропий. Внутри зоны несмесимости изотермы жидкости — прямые линии.

В области влажного пара, так же как и в \tilde{h}, x -диаграмме, имеется изотермический треугольник MEN , во всех точках площади которого температура одинакова и равна температуре в гетероазеотропной точке.

Степени сухости в \tilde{s}, x -диаграмме могут быть определены подобно тому, как это делалось в \tilde{h}, x -диаграмме, из отношения отрезков изотермы влажного пара. Относительные количества всех фаз в состоянии, соответствующем точке внутри изотермического треугольника MEN , определяются так же, как и в \tilde{h}, x -диаграмме, при помощи уравнений (5-55) — (5-57).

Как уже отмечалось, для ряда задач целесообразно совместно рассматривать процессы в \tilde{h}, x - и \tilde{s}, x -диаграммах. На рис. 5-52 (см.

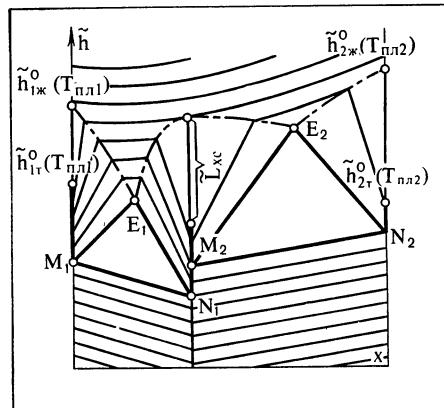


Рис. 5-53. \tilde{h} , x -диаграмма для области плавления раствора с конгруэнтно плавящимся химическим соединением.

вклейку) приведены такие совмещенные диаграммы для системы азот — кислород при различных давлениях. Такие диаграммы находят применение, в частности, при анализе процессов разделения воздуха.

Выше были рассмотрены калорические диаграммы для областей парообразования различных типов растворов. Для областей плавления и затвердевания построение этих диаграмм и их вид не имеют принципиальных отличий. Исходными для этих построений являются T , x -диаграммы, сведения о калорических функциях чистых компонентов и особенности раствора. В отличие от областей парообразования давление, во всяком случае пока речь не идет об очень высоких давлениях, не оказывает на вид этих диаграмм сколько-нибудь заметного влияния. Некоторые особенности возникают в том случае, когда в твердой фазе компоненты раствора могут образовывать те или иные химические соединения. Например, для конгруэнтно плавящегося химического соединения, t , c -диаграмма которого изображена на рис. 5-35, соответствующая \tilde{h} , x -диаграмма приведена на рис. 5-53. Более сложные типы диаграмм, когда компоненты образуют несколько химических соединений или когда они плавятся неконгруэнтно, здесь не рассматриваются.

Теплоты парообразования. Применительно к растворам следует различать интегральную и дифференциальную теплоты парообразования.

Под интегральной теплотой парообразования понимают количество теплоты, необходимое для образования при постоянном составе сухого насыщенного пара из единицы количества жидкого раствора, находящегося в состоянии насыщения. Как уже отмечалось, в отличие от процесса парообразования чистого вещества, происходящего при постоянных давлении и температуре, парообразование в растворах при постоянном давлении протекает, вообще говоря, при переменной температуре, и наоборот, при постоянной температуре давление в процессе парообразования изменяется.

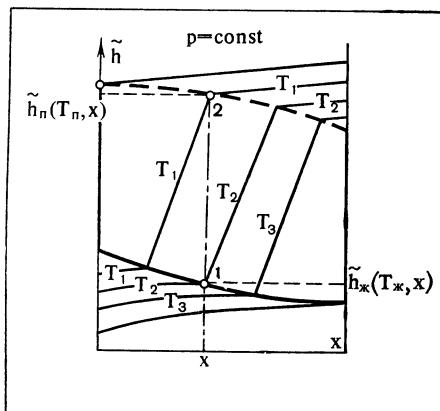


Рис. 5-54. К определению интегральной теплоты парообразования с помощью \tilde{h} , x -диаграммы.

Таким образом, говоря об интегральной теплоте парообразования раствора, необходимо различать теплоту парообразования раствора при постоянном давлении и теплоту парообразования при постоянной температуре. Ниже мы будем рассматривать для определенности только теплоты парообразования растворов при постоянном давлении.

Аналитическое выражение для расчета мольной интегральной теплоты парообразования в случае бинарного жидкого раствора имеет следующий вид:

$$\tilde{r}(p, x) = \tilde{h}_n(T_n, x) - \tilde{h}_k(T_k, x), \quad (5-58)$$

где $\tilde{h}_n(T_n, x)$ и $\tilde{h}_k(T_k, x)$ — соответственно энталпии сухого насыщенного пара и насыщенного жидкого раствора при давлении p и составе x при соответствующих температурах T_n на кривой конденсации и T_k — на кривой кипения.

Эти величины могут быть определены, если известны свойства чистых компонентов и теплоты растворения или избыточные энталпии.

Отметим, что температуры T_n и T_k могут быть найдены аналитически только для идеального раствора (см. § 5-1), в более сложных случаях их следует определять с помощью T , x -диаграммы. В целом путь аналитического нахождения \tilde{r} очень сложен и на практике не применяется.

Наиболее распространен способ определения теплот парообразования и, в частности, интегральной теплоты парообразования с помощью \tilde{h} , x - или h , s -диаграмм. В соответствии с определением величина \tilde{r} имеет в \tilde{h} , x -диаграмме простой графический смысл (рис. 5-54). Точка 1 изображает жидкий раствор с концентрацией x в состоянии насыщения. Температура T_k в этой точке определяется изотермой T_2 . Точка 2 изображает сухой насыщенный пар с той же концентрацией x , температура T_n в этой точке определяется изотермой T_1 . Энталпии в точках 1 и 2 представляют собой энталпии, фигурирующие в урав-

нении (5-58). Следовательно, отрезок 1—2 будет равен искомой интегральной теплоте парообразования $\tilde{r}(p, x)$. В более сложных случаях принцип определения с помощью \tilde{h} , x -диаграмм остается прежним.

Кроме интегральной теплоты парообразования, в термодинамике растворов используют так называемые дифференциальные теплоты парообразования.

Дифференциальной теплотой парообразования называется количество тепла, необходимое для образования единицы количества (1 кг или 1 моль) сухого пара из бесконечно большого количества жидкого раствора, находящегося в состоянии насыщения. Иными словами, при определении дифференциальной теплоты испарения принимается, что в процессе парообразования количество образующегося пара бесконечно мало по сравнению с имеющимся количеством кипящей жидкости, и тем самым считается, что составы фаз остаются неизменными и равными равновесным составам.

Поскольку бинарный двухфазный раствор имеет две степени свободы, указанный процесс парообразования можно проводить либо при постоянном давлении, либо при постоянной температуре. В соответствии с этим различают дифференциальные теплоты парообразования при $p=\text{const}$ и при $T=\text{const}$. Методы определения этих теплот рассмотрены ниже в гл. 6 в связи с анализом различных процессов в растворах. Там же показано, что в общем случае существует различие между дифференциальными теплотами парообразования и конденсации. В гл. 6 рассмотрено также определение теплот $q'^{-''}$ и $q''^{-'}$, введенных в § 3-1 при рассмотрении общих уравнений фазового равновесия в бинарных растворах.

Определение интегральных и дифференциальных теплот плавления или затвердевания с помощью \tilde{h} , x -диаграмм вполне аналогично определению теплот парообразования и конденсации.

ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ

Глава шестая

6-1. Процесс смешения

Если растворы используются как рабочие тела энергетических установок, теплоносители, рабочие среды в тех или иных технологических схемах и т. п., их термодинамическое состояние в общем случае изменяется, т. е. они совершают тот или иной процесс. Как и любой термодинамический процесс в чистом веществе, процесс в растворе характеризуется изменением параметров состояния и тем или иным энергетическим воздействием — чаще всего в виде теплоты и работы. При анализе процессов в растворах эти характеристики удобнее всего определять с помощью термодинамических диаграмм. В данной главе рассмотрим наиболее употребительные процессы, начиная с процесса смешения.

В связи с теплотами смешения в гл. 2 мы уже рассматривали процесс смешения компонентов раствора, находящихся при одинаковых температуре и давлении. Однако этим не исчерпывается возможный круг задач о смешении.

В таких задачах обычно различают три основные типа: смешение в общем объеме (при $V=const$), смешение при постоянном давлении, смешение в потоке. Отличие этих типов задач определяется различными формами первого закона термодинамики, применяемого для их описания.

Ниже рассматривается смешение в потоке. Схема этого процесса изображена на рис. 6-1. Предполагается, что в общем случае в камеру смешения поступают два потока, представляющих собой растворы одних и тех же компонентов, но имеющие различные концентрации, температуры, давления и массовые расходы. Эти потоки поступают в камеру смешения, где адиабатно смешиваются. Задача сводится к отысканию параметров результирующего потока и решается на основе использования балансовых уравнений.

Материальный баланс. Уравнение материального баланса составляется в предположении стационарности процесса, в связи с чем алгебраическая сумма массовых расходов потоков, втекающих в камеру

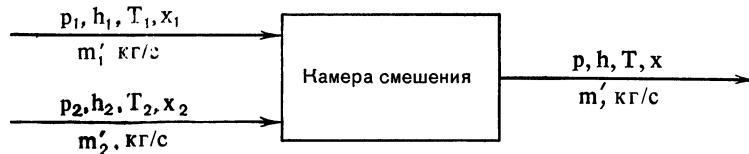


Рис. 6-1. Схема смешения двух растворов.

смешения, должна равняться нулю:

$$m'_1 + m'_2 - m' = 0, \quad (6-1)$$

или

$$n'_1 + n'_2 - n' = 0. \quad (6-1a)$$

Баланс растворенного вещества. То же предположение о стационарности позволяет записать:

$$m'_1 c_1 + m'_2 c_2 - m' c = 0, \quad (6-2)$$

или

$$n'_1 x_1 + n'_2 x_2 - n' x = 0, \quad (6-2a)$$

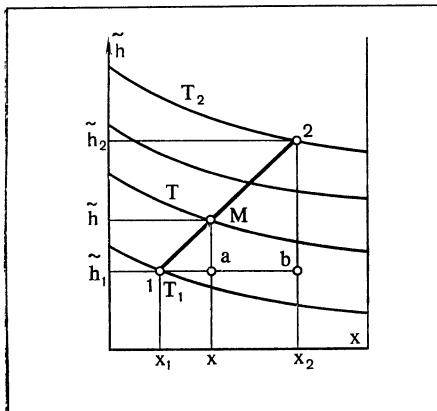
где m'_1 , m'_2 и m' — массовые расходы (см. рис. 6-1); c_1 , c_2 и c — массовые концентрации соответствующих растворов; n'_1 , n'_2 и n' , x_1 , x_2 и x — мольные расходы и концентрации соответствующих растворов.

Энергетический баланс. В общих курсах термодинамики показывается, что для адиабатных стационарных потоков без извлечения или подвода работы баланс энергии сводится к балансу энталпий. Если скорости потоков не могут считаться малыми, используются энталпии торможения, при пренебрежимо малых скоростях они совпадают со статическими энталпиями. Приняв далее скорости малыми, запишем:

$$\tilde{h}_1 n'_1 + \tilde{h}_2 n'_2 - \tilde{h} n' = 0. \quad (6-3)$$

Совместное решение уравнений (6-1a) и (6-2a) дает:

$$\frac{n'_1}{n'} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}; \quad \frac{n'_2}{n'} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}; \quad \frac{n'_1}{n'_2} = \frac{x_2 - x}{x - x_1}. \quad (6-4)$$

Рис. 6-2. Анализ процесса смешения в \tilde{h} -диаграмме.

Разделив все члены уравнения (6-3) на n' и подставив n'_1/n' и n'_2/n' из (6-4), найдем:

$$\tilde{h} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} \tilde{h}_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \tilde{h}_2, \quad (6-5)$$

или после несложных преобразований

$$\tilde{h} = \tilde{h}_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} (\tilde{h}_2 - \tilde{h}_1). \quad (6-6)$$

С помощью этого уравнения легко определить энталпию результирующего раствора, если известны энталпии, концентрации и расходы смешиемых растворов. Однако, например, температура остается при этом неизвестной, хотя она определяется уравнением (6-6), ибо энталпия раствора есть функция температуры и концентрации. Все задачи о смешении, в том числе и определение температуры, решаются весьма просто при наличии \tilde{h} , x-диаграммы данного раствора.

Пусть состояния смешиемых растворов изображаются точками 1 и 2 в \tilde{h} , x-диаграмме (рис. 6-2). Тогда из уравнения (6-6) следует, что точка M, характеризующая состояние результирующего раствора, должна находиться на прямой, соединяющей точки 1 и 2 и называемой прямой смешения. Положение точки M на прямой смешения определяется уравнениями (6-4), из которых, в частности, следует, что точка a делит отрезок 1—b в отношении, обратно пропорциональном расходам смешиемых растворов. Следовательно и точка M делит отрезок прямой смешения 1—2 в том же отношении:

$$\frac{n'_1}{n'_2} = \frac{\overline{M2}}{\overline{1M}}. \quad (6-7)$$

Итак, окончательно правило смешения формулируется следующим образом: *состояние, образовавшееся в результате адиабатного смеше-*

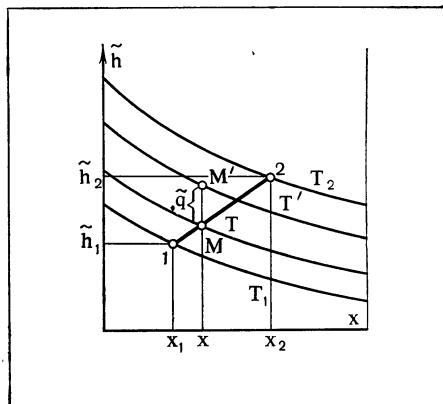


Рис. 6-3. Процесс смешения с подводом теплоты \tilde{q} .

ния растворов, определяется в \tilde{h} , x -диаграмме точкой, расположенной на прямой смешения, причем эта точка делит прямую смешения в отношении, обратно пропорциональном расходам смешируемых растворов.

Очевидно, что результаты, полученные выше для смешения в потоке, будут справедливы и для статического смешения при постоянном давлении, ибо в этих случаях формы первого закона термодинамики совпадают.

При необходимости анализировать смешение более чем двух потоков растворов можно применять те же соотношения и приемы, предполагая, что растворы смешиваются попарно. Например, анализируя смешение трех растворов, следует вначале определить состояние результирующего раствора, образующегося при смешении каких-либо двух растворов, а затем рассмотреть смешение этого результирующего раствора с оставшимся третьим.

Выше рассмотрено адиабатное смешение. На практике в ряде случаев при смешении происходит теплообмен с окружающей средой, который должен быть учтен дополнительно. Если через \tilde{q} обозначить теплоту, подведенную в процессе смешения в расчете на 1 моль результирующего раствора, то очевидно, что мольная энталпия результирующего раствора увеличится на эту величину, т. е. вместо уравнения (6-6) будем иметь:

$$\tilde{h} = \tilde{h}_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} (\tilde{h}_2 - \tilde{h}_1) + \tilde{q} = \tilde{h}_{\text{ад}} + \tilde{q}, \quad (6-8)$$

где $\tilde{h}_{\text{ад}}$ — мольная энталпия результирующего раствора при адиабатном смешении, определяемая уравнением (6-6).

Графически этот результат означает, что, найдя состояние после адиабатного смешения, изображенное точкой M на рис. 6-2, следует от нее вертикально вверх отложить отрезок \tilde{q} . Состояние в точке M' (рис. 6-3) и будет искомым. Температура T' результирующего раствора,

получающегося при этом смешении, также легко определяется из \tilde{h} , x -диаграммы (рис. 6-3).

Приняв во внимание рассмотренные особенности процесса смешения, можно получить дополнительное обоснование вида изотерм влажного пара или изотерм в области несмесимости жидких растворов в \tilde{h} , x -диаграмме. В § 5-6, в частности, указывалось, что в этих двухфазных областях соответствующие изотермы изображаются отрезками прямых линий. Этот результат очевиден и с точки зрения правила прямой смешения. Всякая двухфазная система представляет собой механическую смесь соответствующих фаз, имеющих одинаковые температуры. Поскольку при адиабатном образовании механической смеси тепловые эффекты отсутствуют, температура образующейся двухфазной системы должна быть такой же, как и у исходных фаз, но состояния, получаемые при адиабатном смешении, всегда лежат на прямой смешения, следовательно, в данном случае прямая смешения совпадает с изотермой, что и доказывает высказанное ранее утверждение.

6-2. Изобарный процесс

Изобарный процесс наиболее просто исследовать в \tilde{h} , x -диаграмме, построенной для данного постоянного давления.

Наибольший интерес представляют два частных случая изобарного процесса — изобарный процесс при постоянном составе и изобарно-изотермический процесс.

Как известно, количество теплоты в любом изобарном процессе равно разности энталпий в конечном и начальном состояниях. Таким образом, наиболее важная расчетная величина при изучении тепловых процессов — потребное количество теплоты, например в процессе 1—2 (рис. 6-4), легко определяется как разность соответствующих энталпий

$$\tilde{q}_{1-2} = \tilde{h}_2 - \tilde{h}_1. \quad (6-9)$$

Наоборот, при известном количестве теплоты q_{1-2} искомая конечная энталпия \tilde{h}_2 определяется как

$$\tilde{h}_2 = \tilde{h}_1 + \tilde{q}_{1-2}. \quad (6-10)$$

Определив энталпию \tilde{h}_2 при давлении p и составе x , находим состояние раствора в \tilde{h} , x -диаграмме (точка 2), для которого могут быть найдены все прочие необходимые свойства.

На рис. 6-4 показаны различные изобарные процессы при данных постоянных составах, протекающие: лишь в жидкости (процесс 1—2), частично в жидкости и частично во влажном паре (процесс 3—4), частично в жидкости, затем в области влажного пара и, наконец, в перегретом паре (процесс 5—6). Процесс 7—8 осуществляется сначала во влажном паре и далее в перегретом, процесс 9—10 — только в перегретом паре. Рассмотренные на рис. 6-4 процессы протекают

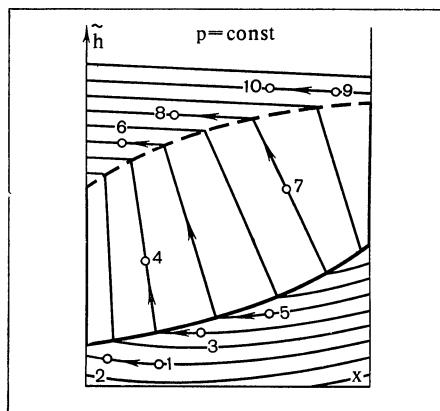
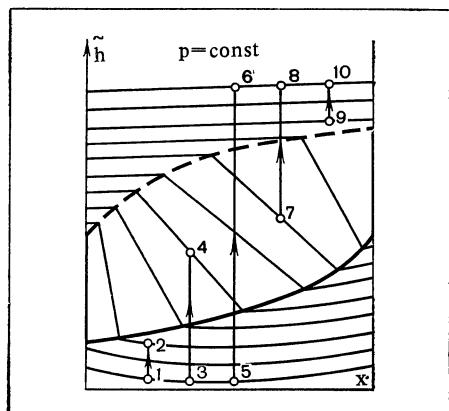


Рис. 6-4. Изобарные процессы при постоянной концентрации.

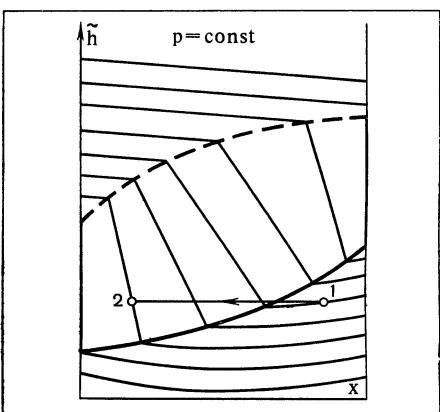


Рис. 6-6. Изобарно-изоэнталпийный процесс в \tilde{h} , x -диаграмме.

в одном направлении. Понятно, что подобно им можно было показать и процессы, проходящие в обратном направлении, т. е. с отводом теплоты.

Ясно также, что аналогично изобарным процессам при $x = \text{const}$, изображенным на рис. 6-4 в \tilde{h} , x -диаграмме области парообразования простейшего гомогенного раствора, будут изображаться соответствующие процессы в \tilde{h} , x -диаграммах более сложных растворов.

Перейдем к изобарно-изотермическому процессу. В отличие от предыдущего этот процесс предполагает изменение состава, т. е. подвод или отвод вещества в процессе. На рис. 6-5 различные случаи изобарно-изотермических процессов показаны в \tilde{h} , x -диаграмме. Процессы 1—2 или 9—10, происходящие либо в жидкой, либо в паровой фазе, могут быть осуществлены на практике как процессы смешения. Если, например, к раствору в состоянии 1 подмешивать первый чистый компо-

нент, в процессе смешения сохранять постоянным давление и регулировать подвод теплоты так, чтобы температура оставалась неизменной, то состояния результирующего раствора будут изменяться вдоль изотермы 1—2. Поскольку в паре изотермы изображены прямыми линиями (теплоты смешения приняты равными нулю), то на основании предыдущего параграфа процесс 9—10 может быть осуществлен в виде адиабатного подмешивания к раствору с состоянием 9 чистого первого компонента.

Процессы с фазовыми переходами (3—4, 5—6 и 7—8 на рис. 6-5) также предполагают, что системы, осуществляющие данный процесс, открыты, т. е. обмениваются с окружающей средой массой. В чистом веществе изобарно-изотермический процесс испарения может быть осуществлен в закрытой системе. В бинарном растворе в общем случае испарение при постоянном давлении сопровождается изменением температуры или при постоянной температуре изменением давления. Таким образом, для осуществления изобарно-изотермического фазового перехода в бинарном растворе необходимо подводить или отводить тот или иной компонент.

Поскольку в бинарном растворе по сравнению с чистым веществом имеется дополнительная степень свободы, в нем возможны и другие процессы, в которых два интенсивных параметра поддерживаются постоянными, например давление и энталпия. На рис. 6-6 такой процесс показан в \tilde{h} , x -диаграмме. Естественно, что если в потоке или в статическом процессе при $p = \text{const}$ энталпия постоянна, то такой процесс одновременно является и адиабатным. Но, разумеется, этот процесс не является изоэнтропным, ибо связан обязательно с подмешиванием дополнительного количества вещества.

6-3. Процесс дросселирования

Процесс дросселирования представляет собой необратимый процесс расширения вещества в потоке постоянной скорости без производства работы.

Как известно, наибольшее практическое значение имеет адиабатное дросселирование. Этот процесс, в дальнейшем называемый просто процессом дросселирования, и рассматривается ниже.

Процесс дросселирования от начального состояния 1 до конечного состояния 2 описывается уравнением

$$\tilde{h}_2 = \tilde{h}_1. \quad (6-11)$$

С другой стороны, понятно, что при дросселировании состав раствора не изменяется, т. е. $x = \text{const}$.

Схема процесса дросселирования показана на рис. 6-7. Таким образом, процесс дросселирования в \tilde{h} , x -диаграмме вырождается в точку

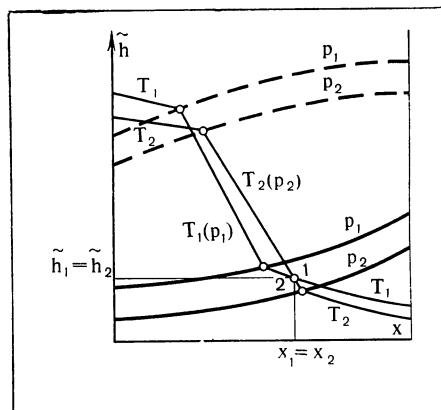
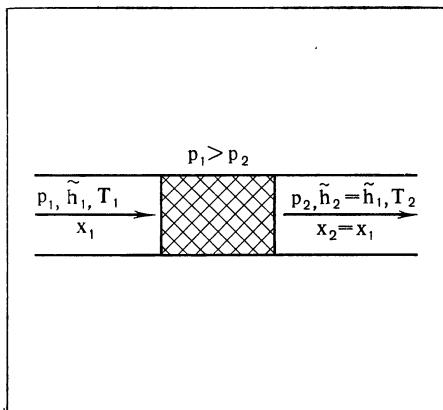


Рис. 6-7. Схема адиабатного дросселирования раствора.

Рис. 6-8. Анализ процесса дросселирования в \tilde{h}, x -диаграмме.

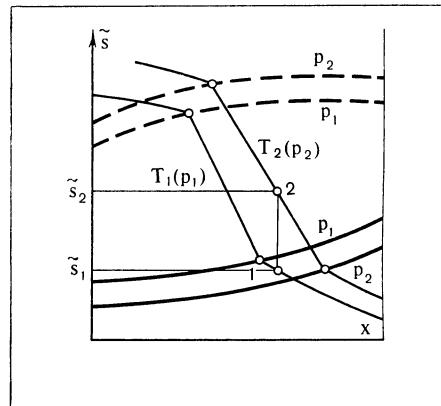


Рис. 6-9. Анализ процесса дросселирования в \tilde{s}, x -диаграмме.

с координатами $h_2 = h_1$ и $x_2 = x_1$. Однако эти точки соответствуют различным давлениям p_1 и p_2 , к которым должны быть отнесены соответственно начальное и конечное состояния раствора.

В связи с этим процесс дросселирования 1—2 удобно исследовать в совмещенной \tilde{h}, x -диаграмме, построенной для двух давлений: начального p_1 и конечного p_2 .

На рис. 6-8 изображена такая совмещенная \tilde{h}, x -диаграмма областей парообразования для двух разных давлений: $p_1 = \text{const}$ и $p_2 = \text{const}$. Поскольку обычно принимается, что характер изотерм жидкости и перегретого пара в растворе пренебрежимо мало зависит от давления, то для давлений p_1 и p_2 изотермы в этих областях состояний совпадают. Смещаются лишь, как уже отмечалось в гл. 5, линии кипения и конденсации, а также соответствующие изотермы влажного пара.

Пусть, например, исходное состояние системы 1 находится в области жидкости на изотерме T_1 при h_1 и x_1 (рис. 6-8). Как следует из вида линий кипения и конденсации при $p_2=\text{const}$, конечное состояние 2, определяемое той же точкой в \tilde{h} , x -диаграмме, находится в данном случае в области влажного пара при температуре $T_2 < T_1$, определяемой изотермой, проходящей через ту же точку при давлении p_2 .

Итак, в совмещенной \tilde{h} , x -диаграмме для двух разных давлений ($p_1=\text{const}$ и $p_2=\text{const}$) можно провести весьма простое исследование процесса дросселирования.

При анализе дросселирования часто особое значение имеет определение потери работоспособности за счет необратимости этого процесса. Как известно, для вычисления потери работоспособности необходимо знать приращение энтропии Δs_{1-2} в процессе дросселирования. Для этой цели удобно проанализировать процесс дросселирования в совмещенной \tilde{s} , x -диаграмме (рис. 6-9), построенной для давлений $p_1=\text{const}$ и $p_2=\text{const}$ подобно тому, как это выше было сделано в \tilde{h} , x -диаграмме.

6-4. Обратимый адиабатный процесс

Поскольку условием адиабатности обратимого процесса является постоянство энтропии $ds=0$, то исследование этого процесса удобно вести в \tilde{s} , x -диаграмме.

В адиабатном процессе, например, при расширении раствора от состояния 1 (p_1 , T_1 , x_1) до состояния 2 (p_2 , T_2 , x_2) будет сохраняться неизменной энтропия $\tilde{s}_2=\tilde{s}_1$. Состав раствора в этом процессе предполагается неизменным $x_2=x_1$.

Таким образом, подобно тому как процесс дросселирования в \tilde{h} , x -диаграмме изображался точкой, так же изображается точкой и обратимый адиабатный процесс в \tilde{s} , x -диаграмме.

На рис. 6-10 приведена \tilde{s} , x -диаграмма раствора для двух давлений — $p_1=\text{const}$ (начальное давление) и $p_2=\text{const}$ (конечное давление).

Пусть, например, начальное состояние 1 находится в области перегретого пара при давлении p_1 , температуре T_1 и составе x_1 . В адиабатном процессе 1—2 при расширении раствора до давления p_2 конечное состояние 2 будет определяться той же энтропией $\tilde{s}_2=\tilde{s}_1$ и составом $x_2=x_1$. Таким образом, в данном случае точка 2 окажется во влажном паре при температуре T_2 .

По известному теперь конечному состоянию 2 можно при необходимости легко найти и энталпию раствора \tilde{h}_2 .

Для этой цели переходят к \tilde{h} , x -диаграмме, где находят сначала исходное состояние 1, а затем по ранее найденной в \tilde{s} , x -диаграмме конечной температуре раствора — конечное состояние 2. Построение в \tilde{h} , x -диаграмме приведено на рис. 6-11.

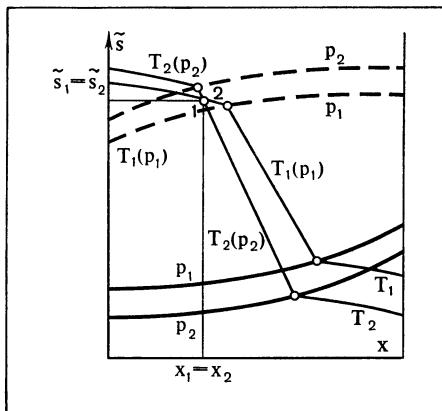


Рис. 6-10. Анализ изоэнтропного процесса в \tilde{s} , x -диаграмме.

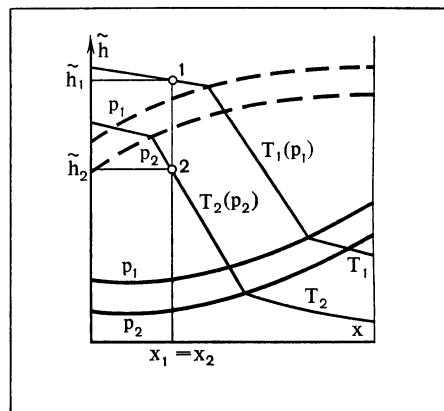


Рис. 6-11. Анализ изоэнтропного процесса в \tilde{h} , x -диаграмме.

6-5. Процессы непрерывного парообразования и конденсации¹

Одним из важнейших технических процессов тепловых установок, работающих с растворами, является процесс непрерывного парообразования (выпаривание).

На рис. 6-12 изображена схема парогенератора, в технологических установках часто называемого выпарным кубом, в котором осуществляется рассматриваемый ниже процесс непрерывного парообразования. Этот процесс, как правило, осуществляется при постоянном давлении $p = \text{const}$.

В парогенератор поступает жидкий раствор с расходом m'_1 , концентрацией c_1 , температурой T_1 и энталпийей h_1 . За счет подвода теплоты в количестве Q' происходит парообразование части раствора, в результате чего образуется расхода пара m'_n состава c_n , с температурой T_n и энталпийей h_n . Неиспарившаяся часть жидкого раствора с расходом m'_2 , концентрацией x_2 , температурой T_2 и энталпийей h_2 удаляется из парогенератора.

В описываемом процессе, естественно, в большей степени выкипает более летучий компонент, и тем самым жидкий раствор, протекающий через парогенератор, обедняется им. Поэтому обычно поступающий в парогенератор раствор называют богатым, а выходящий из него раствор — бедным.

¹ Здесь и далее, анализируя технические процессы в растворах, мы будем пользоваться не мольной концентрацией, а массовой, чаще употребляемой на практике.

При анализе процесса непрерывного парообразования полезно составить балансовые уравнения, аналогичные использованным в § 6-1 и включающие:

баланс расходов (в предположении стационарности процесса)

$$m'_1 = m'_2 + m'_{\text{п}}, \quad (6-12)$$

баланс расходов растворенного вещества

$$m'_1 c_1 = m'_2 c_2 + m'_{\text{п}} c_{\text{п}}, \quad (6-13)$$

баланс энергий (считая пренебрежимой кинетическую энергию потоков)

$$m'_1 h_1 + Q' = m'_2 h_2 + m'_{\text{п}} h_{\text{п}}. \quad (6-14)$$

Из совместного решения уравнений (6-12) и (6-13) легко получить:

$$\frac{m'_1}{m'_{\text{п}}} = \frac{c_2 - c_{\text{п}}}{c_2 - c_1} \quad (6-15)$$

и

$$\frac{m'_2}{m'_{\text{п}}} = \frac{c_1 - c_{\text{п}}}{c_2 - c_1}. \quad (6-16)$$

Подстановка уравнений (6-15) и (6-16) в (6-14) после некоторых преобразований дает:

$$q = (h_{\text{п}} - h_1) + \frac{c_1 - c_{\text{п}}}{c_2 - c_1} (h_2 - h_1), \quad (6-17)$$

где $q = Q'/m'_{\text{п}}$ — количество теплоты, подводимое в парогенератор в расчете на 1 кг получаемого пара.

Уравнение (6-17) весьма удобно как для аналитического, так и в особенности для графоаналитического расчета при помощи h, s -диаграммы. На рис. 6-13 изображена h, s -диаграмма раствора при данном постоянном давлении.

Состояние холодного богатого раствора, поступающего в парогенератор, определяется точкой 1. Точка 1' соответствует началу кипения богатого раствора. Таким образом, отрезок 1—1' представляет собой процесс подогрева холодного богатого раствора до точки кипения.

В процессе парообразования, как уже указывалось, жидкий раствор будет все более обедняться легколетучим компонентом. Точкой 2 определяется состояние бедного раствора, выходящего из парогенератора.

В зависимости от конструктивных особенностей парогенератора в рассматриваемом процессе парообразования может быть получен пар различных состояний — сухой, влажный и перегретый.

Допустим, что получаемый пар является сухим. Соответственно конструкции парогенератора состав такого сухого пара может, вообще

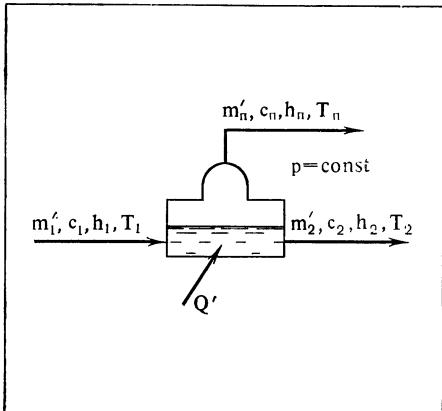


Рис. 6-12. Схема процесса непрерывного парообразования.

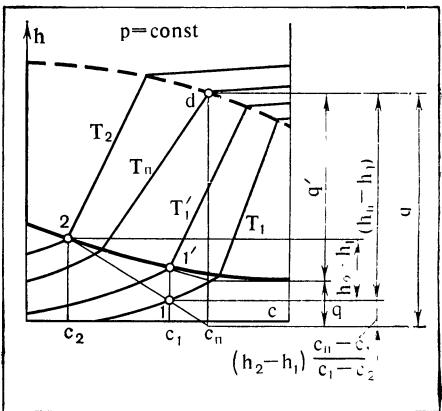


Рис. 6-13. Анализ процесса непрерывного парообразования в h, c -диаграмме.

говаря, меняясь от состава сухого пара, равновесного кипящему богатому раствору (на изотерме T'_1), до состава сухого пара, равновесного выходящему бедному жидкому раствору. Пусть в общем случае рассматриваемое состояние получаемого сухого пара определяется точкой d .

Согласно уравнению (6-17) количество теплоты, необходимое для получения 1 кг пара, можно весьма просто найти по h, c -диаграмме.

Как видно из рис. 6-13, теплота q в h, c -диаграмме определяется отрезком ординаты, проведенной от точки d до пересечения с прямой, проходящей через точки 1 и 2 .

В h, c -диаграмме так же просто находится доля теплоты $q_{\text{под}}$, затрачиваемой для предварительного подогрева жидкого раствора до состояния кипения (точка $1'$) и отнесенной к 1 кг произведенного пара. Если бы в начальном состоянии богатый раствор представлял собой

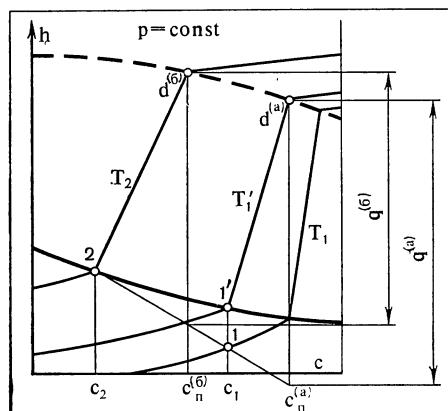
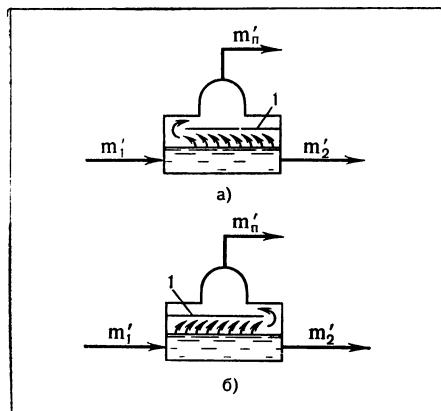


Рис. 6-14. Схема парогенераторов для получения пара, равновесного с входящим (а) и выходящим (б) жидкими растворами.

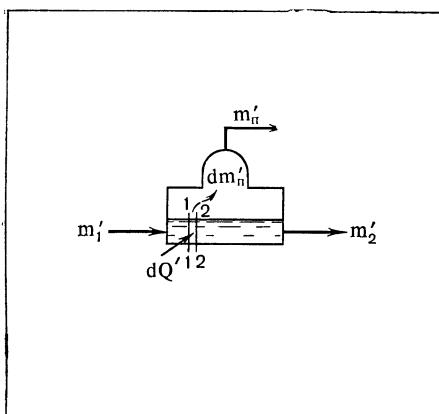


Рис. 6-15. Анализ процессов парообразования для схем, изображенных на рис. 6-14.

Рис. 6-16. Схема дифференциального процесса парообразования.

кипящую жидкость (точка 1'), то полное количество теплоты, необходимое для процесса парообразования, отнесенное к 1 кг пара q' , в этом случае определялось бы отрезком ординаты, проведенной от той же точки d до пересечения с прямой линией, проходящей через точки 1' и 2. Отсюда очевидно, что количество теплоты $q_{\text{под}}$ (отнесенное к 1 кг пара) равно отрезку ординаты при постоянном составе c_n , отсекаемому прямыми линиями, проходящими через точки 1 и 2 и точки 1' и 2.

Как уже указывалось, в зависимости от конструктивных особенностей парогенератора им может производиться пар различных составов. На рис. 6-14 приведены принципиальные схемы производства сухого пара предельных составов — равновесного кипящему богатому раствору и равновесного бедному раствору.

На рис. 6-15 в h, c -диаграмме при принятых одинаковых состояниях богатого и бедного растворов показано влияние различных методов

парообразования на состав пара $c_{\text{п}}$ и на количество потребляемой теплоты. Таким образом, принципиально можно сравнительно простыми конструктивными средствами добиться получения пара соответствующих оптимальных (в каждом данном случае) составов и расходов теплоты q .

Интересно рассмотреть дифференциальный процесс непрерывного парообразования. Для этой цели выделим в парогенераторе элементарный объем, заключенный между двумя весьма близко расположенным сечениями: 1—1 и 2—2 (рис. 6-16). В таком объеме будет происходить дифференциальный процесс парообразования. Через сечение 1—1 поступает более богатый кипящий жидкий раствор, а из сечения 2—2 выходит обедненный кипящий раствор. За счет подвода теплоты dQ' выделится $dm'_{\text{п}}$ пара.

Дифференциальную теплоту процесса непрерывного парообразования, Дж/кг пара,

$$q_{\text{диф}} = \frac{dQ'}{dm'_{\text{п}}} \quad (6-18)$$

легко найти при помощи уравнения (6-17). Применив уравнение (6-17) к элементарному процессу непрерывного парообразования, получим:

$$q_{\text{диф}} = (h'' - h') - (c'' - c') \frac{dh'}{dc'}, \quad (6-19)$$

где h'' , c'' и h' , c' — соответственно энталпии и концентрации равновесных сухого пара и кипящей жидкости в данном элементе парогенератора; дифференциалы dh' и dc' соответствуют разностям $h_2 - h_1$ и $c_2 - c_1$ в конечном процессе парообразования.

Поскольку исследуемый процесс парообразования носит изобарный характер, производную dh'/dc' следует рассматривать как частную, тогда уравнение (6-19) примет следующий вид:

$$q_{\text{диф}} = (h'' - h') - (c'' - c') \left(\frac{\partial h'}{\partial c'} \right)_p = (h'' - h') + (c' - c'') \left(\frac{\partial h'}{\partial c'} \right)_p. \quad (6-20)$$

На рис. 6-17 показано графоаналитическое определение $q_{\text{диф}}$ в h , c -диаграмме раствора. Как следует из уравнения (6-20), величина $q_{\text{диф}}$ определяется отрезком ординаты, проведенной от состояния сухого пара до касательной к линии кипящей жидкости в точке кипящей жидкости, равновесной сухому пару.

Дифференциальную теплоту парообразования $q_{\text{диф}}$, определяемую уравнением (6-20), не следует смешивать с теплотой фазового перехода q'' , введенной в гл. 3 при рассмотрении общих условий фазового равновесия. Величина $q_{\text{диф}}$ по смыслу предыдущего изложения представляет собой теплоту, которую необходимо затратить в процессе $p = \text{const}$ для получения 1 моля пара из весьма большого количества жидкого раствора, находящегося в состоянии насыщения (на кривой кипения).

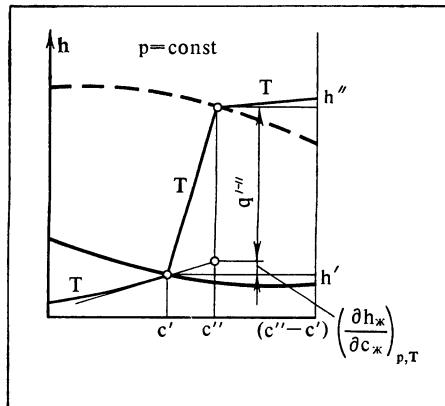
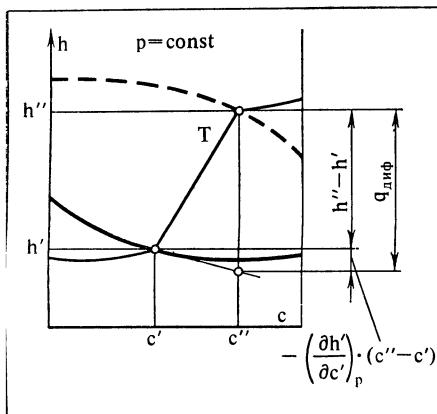


Рис. 6-17. Определение дифференциальной теплоты парообразования при $p=\text{const}$.

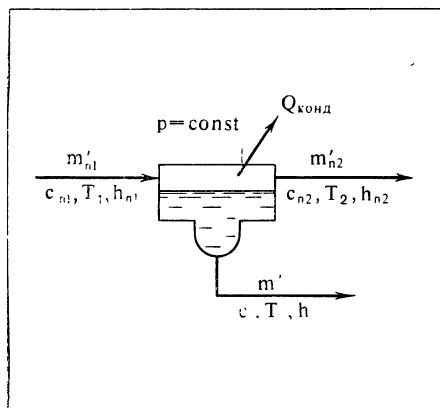


Рис. 6-18. К определению теплоты $q'^{-''}$.

Рис. 6-19. Схема процесса непрерывной конденсации.

Величина $q'^{-''}$, как это указывалось в гл. 3, представляет собой теплоту, которую необходимо затратить в процессе $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ для получения 1 моля пара из весьма большого количества насыщенного жидкого раствора. Таким образом, выражение для $q'^{-''}$ должно строиться так же, как уравнение (6-20) для $q_{\text{диф}}$ с той лишь разницей, что производная $\partial h / \partial c$ должна браться при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$, а не по линии насыщения. Следовательно, для $q'^{-''}$ будем иметь:

$$q'^{-''} = (h'' - h') - (c'' - c') \left(\frac{\partial h_*}{\partial c_*} \right)_{p,T}. \quad (6-21)$$

Графический смысл величины $q'^{-''}$ легко усматривается из h , c -диаграммы (рис. 6-18).

Сопоставляя рис. 6-17 и 6-18, легко видеть, что величина $q'^{-''} < q_{\text{диф}}$. Это связано с тем, что в процессе испарения при $p=\text{const}$ жидкость,

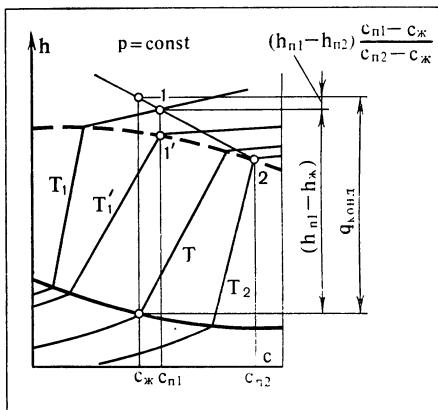


Рис. 6-20. Анализ процесса непрерывной конденсации в h, c -диаграмме.

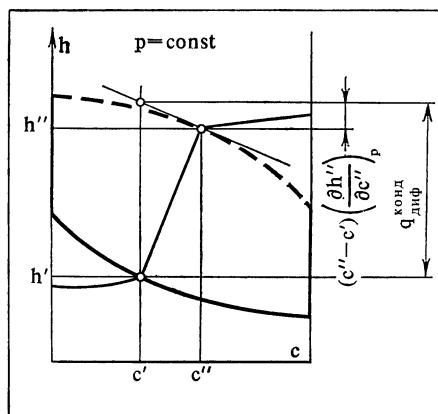


Рис. 6-21. Определение дифференциальной теплоты конденсации при $p=\text{const}$.

обедняемая легколетучим компонентом, должна поддерживаться в состоянии насыщения, что требует дополнительной затраты теплоты (второй член правой части уравнения (6-20)). Напротив, в процессе, для которого характерна величина $q''-$, поддержание постоянной температуры жидкости связано с выделением некоторого количества теплоты, ибо с уменьшением концентрации жидкости при постоянной температуре ее энталпия уменьшается.

Процесс непрерывной конденсации пара, схема которого изображена на рис. 6-19, может быть рассмотрен как обратный исследованному выше процессу непрерывного парообразования.

Количество теплоты, которое необходимо отвести в расчете на 1 кг конденсата,

$$q_{\text{конд}} = \frac{Q'_{\text{конд}}}{m'}$$

может быть определено из уравнения, подобного (6-17):

$$q_{\text{конд}} = (h_{\text{п1}} - h_{\text{ж}}) + \frac{c_{\text{п1}} - c_{\text{ж}}}{c_{\text{п2}} - c_{\text{ж}}} (h_{\text{п1}} - h_{\text{п2}}). \quad (6-22)$$

На рис. 6-20 дано определение теплоты конденсации $q_{\text{конд}}$ в h, c -диаграмме по уравнению (6-22).

Подобно рассмотренной выше дифференциальной теплоте непрерывного парообразования $q_{\text{диф}}$ может быть определена дифференциальная теплота непрерывной конденсации $q_{\text{конд}}^{\text{диф}}$ из выражения

$$q_{\text{конд}}^{\text{диф}} = (h'' - h') + (c'' - c') \left(\frac{\partial h''}{\partial c''} \right)_p. \quad (6-23)$$

На рис. 6-21 приведены построения для определения дифференциальной теплоты конденсации $q_{\text{конд}}^{\text{диф}}$ в h, c -диаграмме. Производная $\left(\frac{\partial h''}{\partial c''} \right)_p$ может быть найдена проведением касательной к линии сухого пара в точке, определяющей данное состояние конденсирующегося сухого пара.

В отличие от чистых веществ абсолютные значения дифференциальных теплот парообразования и конденсации растворов не одинаковы, что ясно видно из сопоставления рис. 6-17 и 6-20.

6-6. Процесс абсорбции

Абсорбией называется поглощение вещества всем объемом поглащающего тела. Для технических приложений особенно большое значение имеет абсорбция жидким раствором пара этого же раствора другого состава.

Как известно, пар чистого вещества может быть поглощен (сконденсирован) этим же веществом в жидким состоянии лишь в том случае, когда жидкость имеет температуру, меньшую температуры пара. На этом принципе, в частности, работают смешивающие конденсаторы.

В отличие от чистых веществ растворы обладают замечательной способностью абсорбировать (поглощать, конденсировать) пар раствора одного состава жидким раствором другого состава даже в том случае, когда температура жидкости выше температуры пара. Это свойство раствора используется, например, в холодильных абсорбционных установках.

Простейший процесс абсорбции может быть рассмотрен как процесс смешения (рис. 6-22). Абсорбируемый пар с расходом $m'_{\text{п}}$, концентрацией $c_{\text{п}}$, температурой $T_{\text{п}}$ и энтальпией $h_{\text{п}}$ смешивается с жидким раствором, поступающим в абсорбер, в количестве m'_1 , параметры которого определяются c_1 , T_1 и h_1 . В результате такого, как правило, практически изобарного смешения пар абсорбируется, т. е. конденсируется в жидкости, и из абсорбера выходит m'_2 жидкости с параметрами c_2 , T_2 и h_2 .

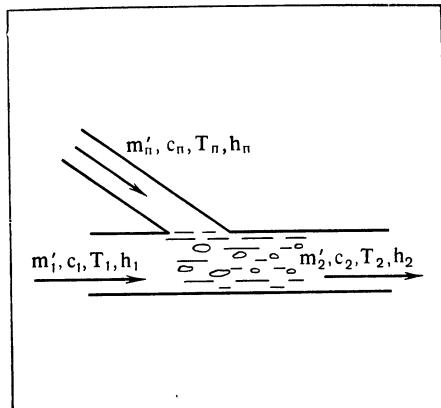


Рис. 6-22. Схема процесса адиабатной абсорбции.

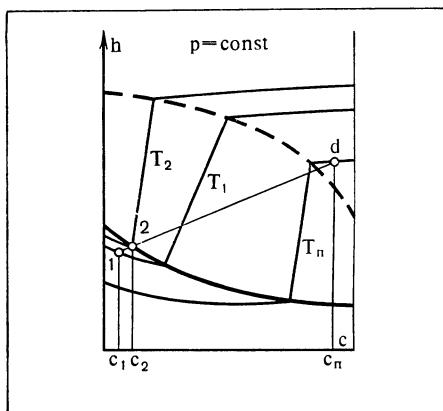


Рис. 6-23. Анализ процесса адиабатной абсорбции в h, c -диаграмме.

Пусть состояния пара и жидкости, в которой он абсорбируется, будут определяться в h, c -диаграмме (рис. 6-23) при данном $p = \text{const}$ соответственно точками d и 1 .

Поскольку в абсорбере происходит смешение пара и жидкого раствора, результирующее состояние раствора при адиабатном смешении может быть найдено (см. § 6-1) на прямой смешения.

Задачей процесса абсорбции, как уже отмечалось, является поглощение (конденсация) пара в жидкости, тем самым в состоянии 2 раствор должен быть непременно жидким. Ясно, что таким предельным состоянием жидкого раствора является состояние кипящей жидкости, как это и показано на рис. 6-23.

Из примера, приведенного на рис. 6-23, ясно видно отмеченное выше свойство растворов абсорбировать жидкостью, имеющей более высокую температуру, пар меньшей температуры. Действительно, в рассматриваемом случае $T_1 > T_n$.

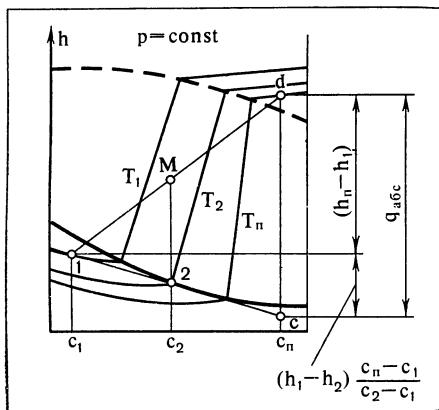


Рис. 6-24. Анализ процесса абсорбции с отводом теплоты в h, c -диаграмме.

В описанном выше адиабатном процессе абсорбции основной расчетной величиной, определяющей эффективность процесса, является расход жидкого раствора, потребного для абсорбции 1 кг пара, т. е. величина

$$g = \frac{m'_1}{m'_{\text{п}}}.$$

Как это следует из правила смешения, отношение количеств смещающихся растворов пропорционально отношению соответствующих отрезков на прямой смешения, т. е.

$$g = \frac{\overline{2d}}{\overline{I2}}. \quad (6-24)$$

Из характера процесса абсорбции, изображенного на рис. 6-23, видно, что, как правило, отношение отрезков $\frac{\overline{2d}}{\overline{I2}}$ много больше единицы, т. е. при таком проведении процесса абсорбции образуется большое количество жидкого раствора, в котором этот пар абсорбируется.

Расход жидкого раствора для абсорбции пара можно резко уменьшить, проводя процесс с отводом теплоты.

В этом случае смешение потоков пара и жидкости ведут так, чтобы при приемлемом относительном расходе жидкости $g = m'_1/m'_{\text{п}}$ последующим отводом теплоты довести состояние полученной смеси до состояния жидкости.

На рис. 6-24 такой процесс изображен в h, c -диаграмме. Точкой M определяется состояние раствора, полученного при адиабатном смешении жидкого раствора (точка 1) с паром (точка d). Естественно, что

при таком проведении смешения удельный расход жидкого раствора значительно уменьшается:

$$g = \frac{\overline{Md}}{IM}. \quad (6-25)$$

В точке M раствор находится в состоянии влажного пара. Для того чтобы на выходе из абсорбера раствор был жидким, необходимо осуществить процесс $M-2$, доведя раствор до состояния 2. Разумеется, точка M (а значит, и g) должна быть выбрана так, чтобы температура в точке 2 была не ниже температуры имеющейся в наличии охлаждающей среды.

Количество теплоты, отбираваемое в абсорбере в процессе $M-2$ охлаждающей средой, отнесенное к 1 кг пара:

$$q_{abc} = \frac{Q_{abc}}{m'_{\text{п}}} \quad (6-26)$$

может быть определено описанным уже методом составления двух уравнений материального и энергетического баланса подобно тому, как это было сделано в предыдущем параграфе при рассмотрении процесса непрерывного парообразования.

Получаемое таким образом выражение для количества теплоты, отводимого при абсорбции, будет иметь вид:

$$q_{abc} = (h_{\text{п}} - h_1) + \frac{c_{\text{п}} - c_1}{c_2 - c_1} (h_1 - h_2). \quad (6-27)$$

На рис. 6-24 показано определение теплоты абсорбции в h, c -диаграмме по уравнению (6-27). Искомая теплота q_{abc} определяется отрезком ординаты, проведенной от точки d до пересечения с прямой, проходящей через точки 1 и 2.

ДИСТИЛЛЯЦИЯ И РЕКТИФИКАЦИЯ

Глава седьмая

7-1. Теоретическая работа разделения

Общеизвестна огромная значимость процессов разделения растворов на исходные чистые компоненты. Различные задачи химической технологии, нефтеперерабатывающей промышленности, получения кислорода и других газов из воздуха, разделения изотопов, многие вопросы совершенствования работы теплоиспользующих установок могут быть успешно решены только при проведении рационального разделения соответствующих растворов (смесей).

Разделение жидких растворов и газовых смесей (при их сжижении) в основном производится дистилляцией и ректификацией, что и предопределяет особую важность изучения прежде всего этих процессов разделения.

Ниже проведен термодинамический анализ процессов дистилляции и ректификации. Кратко рассмотрим иные методы разделения: термодиффузию, диффузию через пористые перегородки, разделение методом абсорбции, центрифугирование и т. п., успешно применяемые главным образом для разделения изотопов. Сначала определяется теоретическая работа разделения, которая позволяет установить совершенство реального процесса разделения.

Как известно, все реальные процессы, в том числе и процессы разделения растворов, являются необратимыми. По сравнению с обратимыми идеализированными процессами реальные необратимые процессы значительно менее выгодны с точки зрения затраты работы или теплоты.

В связи с этим представляет большой интерес определение теоретической минимальной потребной работы (потребной теплоты) в гипотетическом обратимом процессе разделения. Тогда сравнением с минимальной работой можно будет оценивать совершенство того или иного реального процесса разделения.

Рассмотрим работу обратимого разделения бинарного раствора при заданных и постоянных температуре T и давлении p . Предположим, что исходная система представляет собой раствор, состоящий из n_1 и n_2

мoleй соответственно первого и второго компонентов, имеет концентрацию x и при заданных p и T объем V , энталпию H , энтропию S , энергию Гиббса G . В результате обратимого разделения система в конечном состоянии будет представлять собой отдельные чистые компоненты, которые при тех же p и T будут иметь объемы соответственно V_1 и V_2 , энталпии H_1 и H_2 , энтропии S_1 и S_2 , энергии Гиббса G_1 и G_2 . Работу, потребную для осуществления такого обратимого изобарно-изотермического процесса, можно определить из уравнений первого и второго законов термодинамики:

$$T dS = dU + p dV + dL', \quad (7-1)$$

где L' — работа, не связанная с изменением объема системы.

С помощью преобразований Лежандра это уравнение можно привести к виду

$$dG = -S dT + V dp - dL'. \quad (7-2)$$

Для обратимого процесса, в котором давление и температура остаются постоянными, из уравнения (7-2) следует:

$$-dL' = dG,$$

или с переходом к конечным величинам

$$-L' = \Delta G. \quad (7-3)$$

Таким образом, минимальная работа, которую необходимо затратить для разделения раствора при заданных p и T , равна приращению энергии Гиббса в результате этого разделения.

Энергия Гиббса раствора может быть выражена через химические потенциалы компонентов по формуле, вытекающей из уравнения (2-35):

$$G(p, T, n_1, n_2) = n_1\mu_1(p, T, x) + n_2\mu_2(p, T, x). \quad (7-4)$$

Суммарная энергия Гиббса компонентов после разделения запишется так:

$$G_1(p, T) + G_2(p, T) = n_1\tilde{g}^0_1(p, T) + n_2\tilde{g}^0_2(p, T). \quad (7-5)$$

После вычитания из уравнения (7-5) уравнения (7-4) найдем:

$$\begin{aligned} \Delta G &= [(G_1 + G_2) - G] = n_1[\tilde{g}^0_1(p, T) - \\ &- \mu_1(p, T, x)] + n_2[\tilde{g}^0_2(p, T) - \mu_2(p, T, x)]. \end{aligned} \quad (7-6)$$

Но на основании уравнения (1-91) выражения, стоящие в квадратных скобках, могут быть заменены на активности компонентов. Тогда из (7-6) получим:

$$\Delta G = -RT[n_1 \ln a_1(p, T, x) + n_2 \ln a_2(p, T, x)]. \quad (7-7)$$

В расчете на 1 моль раствора эта величина составит:

$$\Delta \tilde{g} = -\frac{\Delta G}{n_1 + n_2} = -\tilde{R}T [(1-x) \ln a_1(p, T, x) + x \ln a_2(p, T, x)]. \quad (7-8)$$

Отсюда минимальная работа разделения 1 моля раствора равна.

$$l' = -\tilde{R}T [(1-x) \ln a_1(p, T, x) + x \ln a_2(p, T, x)]. \quad (7-9)$$

В общем случае неидеального раствора это уравнение можно использовать лишь при условии, что активности компонентов раствора определены каким-либо независимым способом.

В случае идеального раствора, для которого активности компонентов равны соответствующим концентрациям, уравнение (7-9) упрощается:

$$-l'_{\text{ид}} = -\tilde{R}T [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]. \quad (7-10)$$

Нетрудно видеть, что выражение в правой части уравнения (7-10) представляет собой энтропию смешения идеального раствора, умноженную на T . Это позволяет записать:

$$-l'_{\text{д}} = T \Delta \tilde{s}_{\text{см.}} \quad (7-11)$$

Такой результат является достаточно ясным, поскольку минимальная работа обратимого процесса разделения должна равняться убыли работоспособности в прямом необратимом процессе смешения.

На практике работа разделения может быть уменьшена по сравнению с величинами, следующими из уравнений (7-9) — (7-11). Из этих уравнений видно, что работа разделения пропорциональна T . Поэтому если раствор вначале охладить, то работа разделения уменьшается. Минимальной температурой, до которой целесообразно охлаждать раствор, является температура окружающей среды T_0 , ибо дальнейшее ее понижение в соответствии со вторым законом термодинамики требует затраты работы.

В ряде случаев необходимая для разделения раствора энергия сообщается не непосредственно в виде работы, а в виде теплоты. Представляет интерес найти теоретическое (минимальное) количество теплоты, необходимое для разделения раствора.

Из общего курса термодинамики известно, что для замены работы некоторым количеством теплоты необходимо, чтобы эксергия этой теплоты E_Q численно равнялась работе:

$$E_Q = L. \quad (7-12)$$

Эксергия теплоты, отбираемой от источника с температурой T при условии, что температура окружающей среды равна T_0 , определяется следующим соотношением:

$$E_Q = Q \eta_K = Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right), \quad (7-13)$$

где η_K — к. п. д. цикла Карно для температур T и T_0 .

Таким образом, из уравнений (7-12) и (7-13) следует, что минимальное количество теплоты, необходимое для разделения 1 моля раствора, равно:

$$q_{\min} = \frac{l'}{\eta_K} = \frac{l'}{1 - \frac{T_o}{T}} \quad (7-14)$$

Как уже указывалось, все существующие реальные методы разделения растворов требуют существенно больших затрат работы и теплоты.

7-2. Дистилляция

Для частичного разделения раствора во многих случаях может быть успешно применена дистилляция — процесс разделения растворов, основанный на различии в равновесных составах жидкой и паровой фаз и проводящийся путем непрерывного отбора образующихся паров (или конденсата).

Следует различать периодический и непрерывный процессы дистилляции. Рассмотрим сначала первый из них, впредь называемый просто процессом дистилляции. На рис. 7-1 изображена принципиальная схема дистилляционной установки.

В дистилляционном (выпарном) кубе в начале дистилляции находится m_0 исходного жидкого раствора состава c_0 . В процессе дистилляции в выпарной куб в общем случае поступает жидкий раствор начального состава c_0 в количестве m' . В то же время за счет подвода теплоты Q'_d в выпарном кубе образуется $m'_{\text{п}}$ пара раствора, концентрация которого $c_{\text{п}}$ будет изменяться во времени. Удаляемый из выпарного куба пар состава $c_{\text{п}} \neq c_0$ направляется в конденсатор, где он конденсируется за счет отвода теплоты Q'_k . Таким образом, за некоторый промежуток времени работы установки в конденсаторе будет получен жидкий раствор, состав которого тем больше отличается от состава исходного жидкого раствора, чем меньше рассматриваемый промежуток времени.

Разделение раствора при дистилляции. Согласно материальному балансу в момент времени τ от начала процесса в выпарном кубе будет следующее количество жидкого раствора:

$$m = m_0 + (m' - m'_{\text{п}})\tau. \quad (7-15)$$

Введем обозначение $m'/m'_{\text{п}} = \psi$; тогда выражение (7-15) перепишется так:

$$m = m_0 + \frac{\psi - 1}{\psi} m' \tau. \quad (7-16)$$

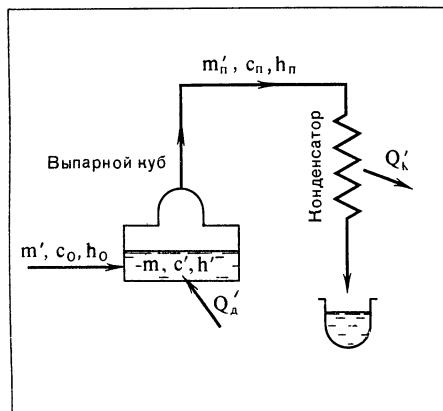


Рис. 7-1. Схема процесса дистилляции.

Продифференцировав уравнение (7-16), получим:

$$dm = \frac{\psi - 1}{\psi} m' d\tau. \quad (7-17)$$

Обозначим теперь через c' и c'' равновесные составы (в данный момент времени) бинарного раствора соответственно в жидкой и паровой фазах. Тогда подобно уравнениям (7-15) и (7-16) материального баланса для всего раствора за время $d\tau$ можно будет написать выражение материального баланса только для второго компонента за время $d\tau$:

$$d(m c') = (m' c_0 - m'_n c'' \tau d) = \left(c_0 - \frac{c''}{\psi} \right) m' d\tau. \quad (7-18)$$

Подставив в уравнение (7-18) вместо $m' d\tau$ его выражение из (7-17), получим после преобразований:

$$\frac{1}{\psi - 1} \frac{dm}{m} = \frac{dc'}{c_0 \psi - c' (\psi - 1) - c''}. \quad (7-19)$$

После интегрирования уравнения (7-19) в пределах от начального состава жидкости c_0 (соответствующего m_0) до конечного состава c' (соответствующего количеству жидкости в кубовом остатке m) получим:

$$-\frac{1}{\psi - 1} \ln \frac{m}{m_0} = \int_{c_0}^{c'} \frac{dc'}{c'' + c' (\psi - 1) - c_0 \psi}. \quad (7-20)$$

Для двух предельных случаев уравнение (7-20) может быть упрощено.

Когда количество выделяемого из выпарного куба пара равно количеству поступающего в куб жидкого раствора, т. е. при $m'_n = m'$, получим $\psi = 1$.

Непосредственное использование уравнения (7-20) для случая $\psi=1$ невозможно, ибо при этом левая часть уравнения обращается в неопределенность типа 0/0. Поэтому необходимо вновь возвратиться к уравнению (7-18), которое при $\psi=1$ и $m=m_0=\text{const}$ примет вид:

$$m_0dc' = (c_0 - c'')m'd\tau. \quad (7-21)$$

Интегрирование (7-21) дает:

$$\frac{m'\tau}{m_0} = \int_{c_0}^{c'} \frac{dc'}{c_0 - c''}, \quad (7-22)$$

где τ — время, в течение которого кубовой остаток приобретает состав c' .

Другим наиболее важным предельным случаем, в основном и рассматриваемым, является случай, когда в выпарной куб в процессе дистилляции жидкий раствор не поступает ($m'=0$), а дистилляции подвергается исходный жидкий раствор, помещенный в выпарной куб в количестве m_0 . Поскольку в этом случае $m'=0$, то и $\psi=0$, и тем самым уравнение (7-20) примет вид:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{c_0}^{c'} \frac{dc'}{c'' - c'}. \quad (7-23)$$

Уравнения (7-20), (7-22) и (7-23) каждое для своего случая дают возможность:

- 1) определить количества выпариваемого жидкого раствора для получения дистиллята и жидкого кубового остатка требуемых составов;
- 2) найти составы дистиллята и кубового остатка после выпаривания определенного количества жидкого раствора.

Эти уравнения могут быть проинтегрированы лишь при известных зависимостях равновесных концентраций пара от концентраций жидкости. Так, например, если предположить, что жидкий раствор идеален, то при сравнительно невысоких давлениях взаимосвязь между мольными концентрациями равновесных паров и жидкости дается уравнением (5-16):

$$x'' = \frac{x'}{\beta(T)(1-x') + x'}.$$

Если перейти от мольных концентраций к массовым, можно вычислить каждый из интегралов в уравнениях (7-20) — (7-23).

В тех случаях, когда аналитическая зависимость между равновесными концентрациями кипящей жидкости и пара неизвестна, интегралы в этих уравнениях могут быть вычислены графоаналитическим способом по имеющимся графическим зависимостям составов пара от составов кипящей жидкости. Такой расчет процесса дистилляции ведут

следующим образом. По зависимости концентрации пара от концентрации кипящей жидкости (см., например, рис. 5-4) находят значения c'' при соответствующих c' . Затем строят график зависимости величин $1/(c'' - c')$ от c' .

Искомый интеграл $\int_{c_0}^{c_1} \frac{dc'}{c'' - c'}$ в уравнении (7-23) определится площадью под кривой $1/(c'' - c') = F(c')$, ограниченной данными составами c_0 и c_1 .

На рис. 7-2 нанесены зависимости c'' и $1/(c'' - c')$ от состава жидкости c' для раствора этилового спирта в воде. Кроме того, на рис. 7-2 приведена кривая найденных значений интеграла $\int_{c'=0}^{c'} \frac{dc'}{c'' - c'}$ при различных c' .

По кривой $\int_{c'=0}^{c'} \frac{dc'}{c'' - c'} = F(c')$ можно легко находить значения

$\ln \frac{m}{m_0}$ при соответствующих значениях исходного состава жидкого раствора c_0 и состава кубового остатка c' . Так, для раствора вода — этиловый спирт, например, при $c_0 = 70\%$ и $c' = 20\%$ $\ln \frac{m}{m_0} = 0,9 - 2,75 = -1,85$; отсюда $m/m_0 = 0,157$.

Таким образом, в рассматриваемом примере для изменения состава жидкого раствора в выпарном кубе от $c_0 = 70\%$ до $c' = 20\%$ необходимо вести выпаривание раствора вплоть до количества кубового остатка, равного 15,7% первоначального количества раствора в выпарном кубе.

Если обозначить количество пара дистиллята, образовавшегося за время τ , через m_π , то выражение (7-15) в исследуемом наиболее важном случае дистилляции при $m' = 0$ ($\psi = 0$) принимает следующий вид:

$$m = m_0 - m'_\pi \tau = m_0 - m_\pi. \quad (7-24)$$

Часто имеет смысл оперировать величинами, отнесенными к 1 кг исходного количества жидкого раствора. В этом случае вместо уравнения (7-24) получим:

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \frac{m_\pi}{m_0}. \quad (7-25)$$

Введем обозначения

$$\varphi = \frac{m}{m_0} \text{ и } \delta = \frac{m_\pi}{m_0}, \quad (7-26)$$

тогда из (7-25) следует:

$$\varphi = 1 - \delta. \quad (7-27)$$

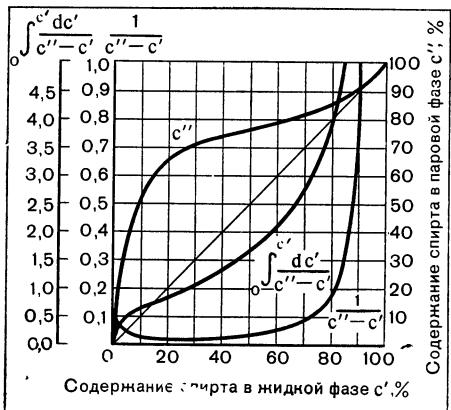


Рис. 7-2. Графоаналитический расчет процесса дистилляции раствора вода — этиловый спирт.

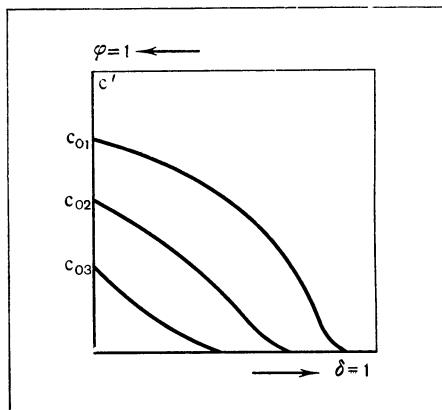


Рис. 7-3. Зависимость состава кубового остатка от количества полученного дистиллята.

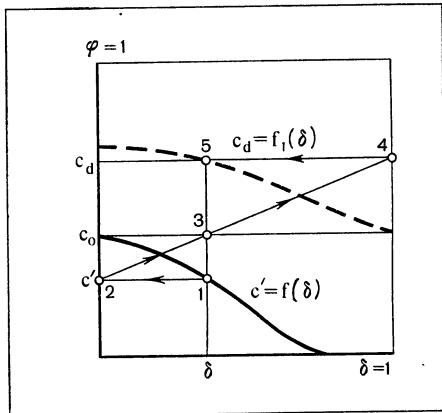


Рис. 7-4. Определение состава дистиллята по известной зависимости состава кубового остатка от количества полученного дистиллята.

При разных значениях c_0 зависимости между $\ln \frac{m}{m_0} = \ln \varphi$ и составом кубового остатка c' будут различными. На рис. 7-3 приведены типичные кривые такой зависимости c' от $\varphi = m/m_0$ или $\delta = m_p/m_0$ при трех разных исходных составах жидкого раствора: c_{01} , c_{02} и c_{03} .

Кривые, приведенные на рис. 7-3, могут быть получены из графиков типа рис. 7-2.

График рис. 7-3 позволяет при данном начальном составе жидкости c_0 сразу определить состав c' кубового остатка, если известно его относительное количество φ . Понятно, что чем больше образовано пара (больше величина δ), тем беднее легкокипящим компонентом будет кубовой остаток. При $\delta \rightarrow 1$ или $\varphi \rightarrow 0$, когда будет выкипать последняя капля жидкого раствора, $c' = 0$.

Поскольку процесс дистилляции осуществляется с целью получения дистиллята требуемого состава, то особый интерес представляет нахождение состава полученного дистиллята в зависимости от вида процесса дистилляции и состава исходного продукта.

Зависимость состава дистиллята от количества выпаренного раствора и состава исходного жидкого раствора может быть найдена в соответствии с имеющимися кривыми зависимостей состава жидкости c' от количества дистиллята δ (или φ), изображенными, например, на рис. 7-3.

Для нахождения состава дистиллята запишем уравнение материального баланса для второго (легкокипящего) компонента:

$$\delta c_d + \varphi c' = c_0, \quad (7-28)$$

где c_d — состав дистиллята.

Из уравнения (7-28) с учетом выражения (7-27) имеем:

$$c_d = \frac{c_0 - c'}{\delta} + c'. \quad (7-29)$$

Уравнение (7-29) позволяет определить состав дистиллята как функцию начального состава жидкого раствора c_0 и количества дистиллята δ (состав c' , как это следует из рис. 7-3, в свою очередь при данном c_0 однозначно определяется относительным количеством дистиллята δ).

Искомый состав дистиллята c_d может быть также определен посредством простого графического построения, показанного на рис. 7-4. Здесь сплошной жирной линией дана кривая зависимости состава кубовой жидкости c' от количества дистиллята δ . При заданном количестве дистиллята δ находится точка 1, отвечающая составу кубового остатка c' . От точки 1 проводится горизонталь до пересечения с левой осью ординат (точка 2). Затем из точки 2 проводится прямая, проходящая через точку 3 с координатами c_0 , δ , до пересечения с правой осью ординат (точка 4). Из точки 4 проводится горизонталь до пересечения с линией данного постоянного δ (точка 5). Ордината точки 5 представляет искомый состав дистиллята c_d при заданных δ и c_0 . Аналогично могут быть получены значения составов дистиллята при других δ и построена вся кривая $c_d = f_1(\delta)$ (штриховая кривая на рис. 7-4).

Покажем справедливость проведенных выше построений.

Отрезок $\overline{51}$ на рис. 7-4, может быть определен из подобия треугольников следующим образом:

$$\overline{51} = \frac{\overline{13}}{\overline{12}} (\overline{12} + \overline{45}).$$

Если учесть, что $\overline{13} = c_0 - c'$, $\overline{12} = \delta$ и $(\overline{12} + \overline{45}) = 1$, то окажется, что отрезок $\overline{51} = \frac{c_0 - c'}{\delta}$. Приняв во внимание (7-29), видим, что ордината

ната точки 5 действительно соответствует искомому составу дистиллята при его количестве δ .

Ясно, что при $\delta \rightarrow 0$ состав паровых капелек дистиллята будет равен составу пара, равновесного кипящему исходному жидкому раствору, т. е. c''_0 . С другой стороны, при $\delta \rightarrow 1$, т. е. при выпаривании последней капельки жидкого раствора в выпарном кубе, состав дистиллята будет равен составу исходного жидкого раствора c_0 .

В действительных процессах дистилляции оба предельных случая: $\delta \rightarrow 0$ (когда производительность установки бесконечно мала) и $\delta \rightarrow 1$ (когда не выполняется цель дистилляции — разделение раствора, поскольку в этом случае состав дистиллята равен составу исходного раствора), неприемлемы. Дистилляцию проводят при таких конечных значениях $0 < \delta < 1$, когда требуемый состав дистиллята удовлетворительно сочетается с производительностью (а также другими технико-экономическими показателями) установки.

Часто имеет смысл, в отличие от рассмотренной выше простой дистилляции, проводить так называемую фракционную дистилляцию. В этом случае образующийся дистиллят по мере выпаривания жидкого раствора собирается не в один, а последовательно в два, три или более сосуда, в соответствии с чем в этих сосудах будут собраны первая, вторая, третья и последующие фракции дистиллята. Ясно, что первая фракция дистиллята будет наиболее богата легколетучим компонентом.

Потребление теплоты при дистилляции. Как следует из приведенного выше описания, при осуществлении процесса дистилляции необходимо подвести теплоту для выпаривания раствора в выпарном кубе и отвести теплоту конденсации пара.

Рассмотрим сначала метод определения количества теплоты, потребного для выпаривания раствора.

Здесь и ниже будет идти речь о процессе дистилляции при отсутствии подвода жидкого раствора к выпарному кубу, т. е. при $m' = 0$ и тем самым $\psi = 0$.

В процессе выпаривания раствора в кубе непрерывно меняются составы жидкой и паровой фаз. Поэтому выпаривание следует рассматривать как последовательность дифференциальных процессов парообразования.

Количество теплоты, необходимое для получения пара в количестве $d\delta$ на 1 кг раствора, равно:

$$dQ = q_{\text{диф}} d\delta, \quad (7-30)$$

где $q_{\text{диф}}$ — дифференциальная теплота испарения, определяемая по выражению (6-19):

$$q_{\text{диф}} = (h'' - h') + (c' - c'') \left(\frac{\partial h'}{\partial c'} \right)_p .$$

На рис. 6-17 был показан метод нахождения $q_{\text{диф}}$ в h, c -диаграмме.

Очевидно, что полное количество теплоты Q , необходимое для образования пара в количестве δ из 1 кг раствора, будет слагаться из количества теплоты $Q_{\text{под}}$, необходимого для подогревания всего раствора до температуры кипения, и количества теплоты, израсходованного на собственно испарение, т. е.

$$Q = Q_{\text{под}} + \int_0^\delta q_{\text{диф}} d\delta, \quad (7-31)$$

где $Q_{\text{под}}$ равно разности энталпий кипящего жидкого раствора начального состава и жидкого раствора в исходном состоянии.

Количество теплоты q_d , отнесенное к 1 кг дистиллята, соответственно равно:

$$q_d = \frac{Q}{\delta} = \frac{Q_{\text{под}} + \int_0^\delta q_{\text{диф}} d\delta}{\delta}. \quad (7-32)$$

Интеграл в уравнении (7-32) может быть вычислен графически, если известен график изменения $q_{\text{диф}}$ в зависимости от количества дистиллята δ .

Дифференциальная теплота испарения $q_{\text{диф}}$, как следует из уравнения (6-19), является однозначной функцией состава кипящей жидкости в выпарном кубе c' .

С другой стороны, величина c' связана с δ графиком типа изображенного на рис. 7-4. Таким образом, зависимость $q_{\text{диф}}$ от δ является также однозначной и построение графика $q_{\text{диф}}=f(\delta)$ не представляет труда.

На рис. 7-5 приведен совмещенный исходный график изменения состава c' в зависимости от δ и график вычисленных затем значений $q_{\text{диф}}$.

Здесь нанесены также значения интеграла $\int_0^\delta q_{\text{диф}} d\delta$ (штриховая линия).

Прибавляя к значению интеграла величину $Q_{\text{под}}$, получаем график изменения теплоты Q в зависимости от δ , также нанесенный на рис. 7-5 в виде кривой $Q=Q(\delta)$.

Количество расходуемой теплоты q_d , отнесенное к единице количества дистиллята при данном значении δ , может быть теперь легко найдено графически. По уравнению (7-32) с учетом смысла величины δ искомое количество теплоты q_d будет представлять собой отрезок ординаты, отсекаемый на правой оси ординат (при $\delta=1$) прямой, проходящей через начало координат и точку на кривой $Q=Q(\delta)$, соответствующую данной величине δ .

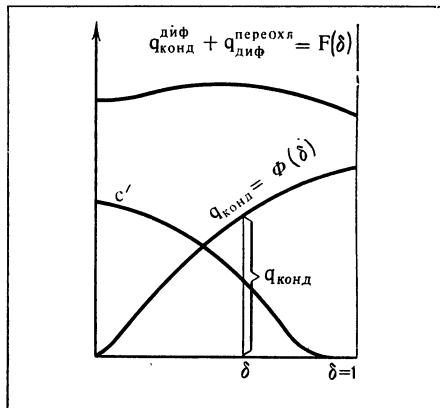
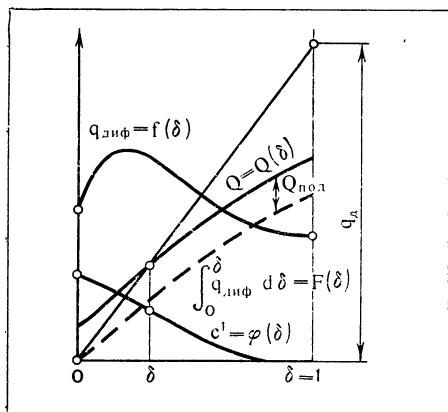


Рис. 7-5. Определение теплоты, потребляемой при дистилляции.

Рис. 7-6. Определение теплоты, отбираемой при конденсации дистиллята.

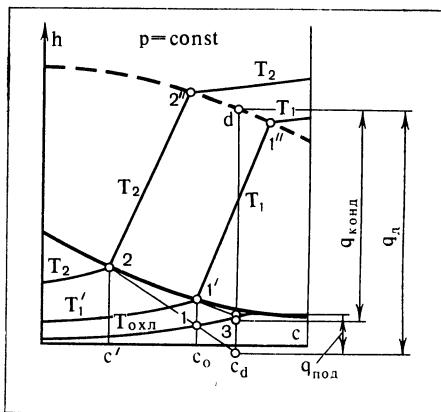


Рис. 7-7. Приближенный метод определения теплот $q_{\text{д}}^{\text{диф}}$ и $q_{\text{конд}}$ при дистилляции.

Теплота, расходуемая на конденсацию, может быть определена из уравнения

$$q_{\text{конд}} = \int_0^\delta (q_{\text{диф}}^{\text{конд}} + q_{\text{диф}}^{\text{переохл}}) d\delta, \quad (7-33)$$

где $q_{\text{диф}}^{\text{конд}}$ — дифференциальная теплота конденсации; $q_{\text{диф}}^{\text{переохл}}$ — дифференциальная теплота, отводимая при переохлаждении конденсата.

Теплота $q_{\text{диф}}^{\text{конд}}$ определяется из выражения (6-23) или находится из h, c -диаграммы, как это показано на рис. 6-20.

Теплота переохлаждения $q_{\text{диф}}^{\text{переохл}}$ представляет собой количество теплоты, необходимое для охлаждения конденсата данного состава от

состояния кипящей жидкости в пределе до температуры теплоносителя, охлаждающего конденсатор. Эта величина определяется как соответствующая разность энталпий.

Вычисленные значения $q_{\text{конд}}^{\text{диф}} + q_{\text{переохл}}^{\text{диф}} = F(\delta)$, найденные в зависимости от состава c' , наносятся соответственно величинам δ на график (рис. 7-6). Кривая $q_{\text{конд}} = \Phi(\delta)$ находится графическим интегрированием кривой $F(\delta)$.

Рассмотренные методы нахождения теплот q_d и $q_{\text{конд}}$, потребляемых при выпаривании и выделяемых при конденсации, отличаются высокой точностью, но являются сравнительно трудоемкими. Поэтому в случаях, когда требуемая точность определения теплот q_d и $q_{\text{конд}}$ невелика, бывает целесообразно при помощи несложных построений найти приближенные значения q_d и $q_{\text{конд}}$.

При приближенном определении теплот q_d и $q_{\text{конд}}$ процесс парообразования в выпарном кубе рассматривается как процесс непрерывного выпаривания (см. § 6-5). В этом случае принимают, что исходное состояние жидкого раствора состава c_0 является состоянием богатого раствора, конечное состояние кипящей жидкости в выпарном кубе соответствует состоянию бедного раствора, и допускают, что весь пар, выходящий из выпарного куба, является сухим паром, концентрация которого c_d во времени также неизменна.

При таких допущениях расчет величин q_d и $q_{\text{конд}}$ может быть произведен так, как показано на рис. 7-7.

Точка 1 соответствует состоянию раствора, залитого в выпарной куб при температуре охлаждающей среды $T_{\text{охл}}$ и составе c_0 . Точкой 2 отмечено состояние кубового остатка, точкой d — предполагаемое состояние пара дистиллята при составе c_d и точкой 3 — состояние полученного жидкого дистиллята при температуре $T_{\text{охл}}$. Кроме теплот q_d и $q_{\text{конд}}$ на рис. 7-7 указано определение теплоты $q_{\text{под}}$, идущей на подогрев исходного раствора от температуры $T_{\text{охл}}$ до температуры кипения T'_1 при том же составе c_0 (точка $1'$).

Процесс дистилляции с дефлегмацией. В описанном выше процессе дистилляции принципиально нельзя получить дистиллят, имеющий концентрацию легкокипящего компонента, большую, чем концентрация этого компонента в паре, равновесном исходному кипящему жидкому раствору состава c_0 , т. е. посредством простого процесса дистилляции можно получить дистиллят, состояние сухого пара которого должно лежать во всяком случае между точками $1''$ и $2''$ на рис. 7-7.

Значительно более полное разделение раствора можно осуществить, если пар раствора, выходящий из выпарного куба, частично конденсировать, возвращая образовавшийся конденсат обратно в выпарной куб, а оставшийся пар направлять в основной конденсатор (рис. 7-8), а затем в сборный сосуд дистиллята.

Такая частичная конденсация пара называется обычно дефлегмацией, а указанный выше процесс дистилляции называется дистил-

ляцией с дефлегмацией. Дефлегмация проводится в обычном поверхностном теплообменнике, называемом дефлегматором, с помощью теплоносителя, имеющего температуру окружающей среды.

Проанализируем процесс дефлегмации в h, c -диаграмме (рис. 7-9). Пусть точка d определяет состояние пара раствора из выпарного куба. Если бы дефлегмация отсутствовала, то, как уже указывалось, концентрация дистиллята была бы $c_d < c_1$. Осуществим теперь дефлегмацию (процесс dR), т. е. частичную конденсацию пара, возвращая полученный конденсат обратно в выпарной куб. Полученный влажный пар состояния R представляет собой механическую смесь жидкости состояния 3 и пара состояния 4 . В частном случае жидкость 3 и пар 4 могут быть равновесными. Так или иначе, поскольку влажный пар представляет собой смесь жидкости 3 и пара 4 , согласно правилу смешения точка R должна лежать на прямой (прямая смешения), соединяющей точки 3 и 4 .

Из h, c -диаграммы (рис. 7-9) очевидно, что жидкий раствор 3 , называемый обычно флегмой, выходящий из дефлегматора, будет менее богат легкокипящим компонентом по сравнению с паром, выходящим из выпарного куба, и, что наиболее существенно, пар 4 , выходящий из дефлегматора, будет содержать больше легкокипящего компонента, чем пар, поступающий в дефлегматор.

Таким образом, в дефлегматоре осуществляется дальнейшее по сравнению с обычной схемой процесса дистилляции разделение раствора, что существенно улучшает весь процесс дистилляции.

Выходящий из дефлегматора пар конденсируется в конденсаторе, образуя требуемый дистиллят состояния c_4 .

При разработке процесса дефлегмации большое значение имеет выбор направлений потоков пара и жидкости в дефлегматоре. Обычно рассматривают прямоточную и противоточную схемы дефлегмации (рис. 7-10).

В прямоточной схеме (рис. 7-10, а) пар и флегма, выходящие из дефлегматора, и пар, поступающий в него, движутся в одном направлении, так что в пределе пар, выходящий из дефлегматора (точка 4 на рис. 7-9), может считаться равновесным флегме (точка 3). В таком случае при прямоточной схеме дефлегмации точки 3 и 4 (рис. 7-9) располагаются на одной изотерме.

В противоточном дефлегматоре (рис. 7-10, б) пар и флегма, выходящие из дефлегматора, движутся в противоположные стороны. Пар, поступающий в дефлегматор, входит в соприкосновение с флегмой, и поэтому в пределе флегма будет находиться в равновесии с паром, выходящим из выпарного куба. Таким образом, в предельном случае при противоточной схеме точка 3 должна совпасть с точкой $1'$ (рис. 7-9).

Предельные случаи, рассмотренные выше, на практике не имеют места, однако соответствующим конструктивным оформлением дефлегматора можно в той или иной степени приблизиться к этим пределам. Следует также заметить, что хотя выбор той или иной схемы дефлег-

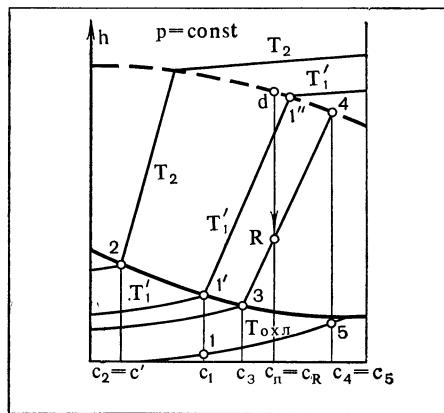
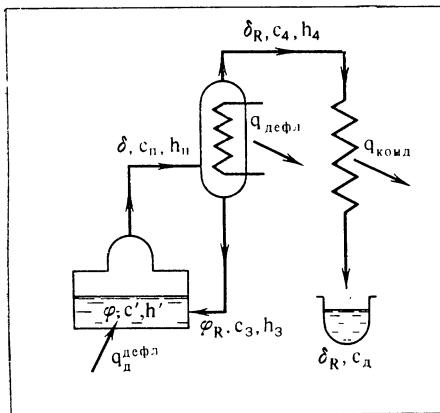


Рис. 7-8. Схема процесса дистилляции с дефлегмацией.

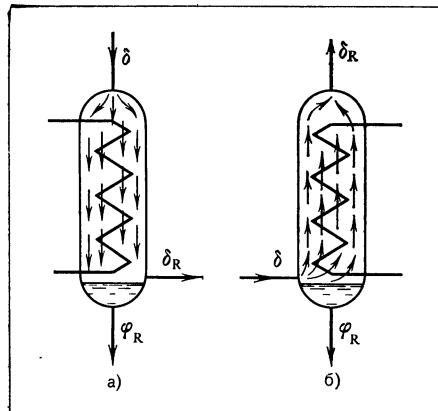


Рис. 7-9. Процесс дистилляции с дефлегмацией в *h, c*-диаграмме.

Рис. 7-10. Схемы прямоточного (а) и противоточного (б) дефлегматоров.

матора определяется в основном конкретными условиями процесса, все же противоточный дефлегматор обладает несомненными преимуществами, так как в этом случае потребное количество теплоты меньше.

Рассмотрим теперь методы расчета потребного количества теплоты в процессе дистилляции с дефлегмацией.

Найдем сначала количество теплоты, отводимое в дефлегматоре. Для 1 кг пара с состоянием *d*, поступающего в дефлегматор, оно находится как разность энталпий пара в точках *d* и *R* (см. рис. 7-9):

$$q_{\text{дефл}}^d = h_d - h_R. \quad (7-34)$$

Однако производительность дистилляционной установки с дефлегмацией не определяется количеством пара, поступающего в дефлегматор с состоянием *d*; при наличии дефлегмации количество полученного дистиллята равно количеству пара, выходящего из дефлегматора, т. е.

пара состояния 4. Поэтому искомую теплоту дефлегмации следует отнести не к количеству пара, входящего в дефлегматор, а к меньшему количеству пара состояния 4, выходящего из дефлегматора.

Рассматривая по-прежнему относительное количество пара состояния d , равное δ , можно записать:

$$\delta_R + \varphi_R = \delta, \quad (7-35)$$

где δ_R — количество пара состояния 4; φ_R — количество флегмы.

Согласно правилу смешения точка R делит отрезок $\overline{34}$ на отрезки $\overline{3R}$ и $\overline{R4}$, отношение которых обратно пропорционально соответствующим количествам растворов 3 и 4:

$$\frac{\overline{3R}}{\overline{R4}} = \frac{\delta_R}{\varphi_R}.$$

Из подобия треугольников отношение $\frac{\overline{3R}}{\overline{R4}}$ можно заменить отношением разностей соответствующих составов; тогда

$$\frac{\delta_R}{\varphi_R} = \frac{c_R - c_3}{c_4 - c_R}. \quad (7-36)$$

Искомая теплота дефлегмации $q_{\text{дефл}}$, отнесенная к 1 кг полученного дистиллята, с учетом уравнений (7-34) — (7-36) может быть определена следующим образом:

$$q_{\text{дефл}} = \frac{\delta q^d_{\text{дефл}}}{\delta_R} = (h_d - h_R) \frac{c_4 - c_3}{c_R - c_3}. \quad (7-37)$$

На рис. 7-11 показано графическое определение $q_{\text{дефл}}$ в h, c -диаграмме в соответствии с уравнением (7-37). Из подобия соответствующих треугольников следует, что для нахождения $q_{\text{дефл}}$ нужно провести из точки 3 две прямые — через точки d и R . Эти прямые отсекут на линии $c_4 = \text{const}$ отрезок ординаты, равный $q_{\text{дефл}}$.

Теплота, необходимая для конденсации 1 кг пара состояния 4, т. е. теплота, отнесенная к 1 кг дистиллята, находится из соотношения

$$q_{\text{конд}} = h_4 - h_5. \quad (7-38)$$

В h, c -диаграмме рис. 7-11 эта теплота $q_{\text{конд}}$ определяется отрезком ординаты 45 .

Перейдем к определению теплоты, потребной для выпаривания раствора в выпарном кубе. Рассмотрим тепловой баланс части дистилляционной установки, включающей в себя выпарной куб и дефлегматор.

Состояние и количество раствора в выпарном кубе в процессе дистилляции будет изменяться. В общем случае будет изменяться состояние пара, поступающего в дефлегматор, и, если требовать по-

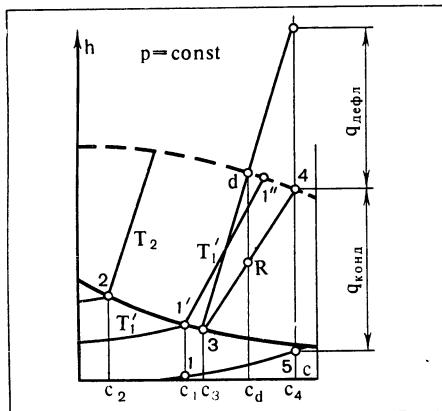


Рис. 7-11. Определение теплот дефлегмации и конденсации в h , c -диаграмме.

стоянства состава пара, уходящего из дефлегматора в конденсатор, будут переменными и относительные количества пара и флегмы, уходящих из дефлегматора. Поэтому уравнение теплового баланса для выделенных выпарного куба и дефлегматора может быть записано только как дифференциальное уравнение:

$$dQ_{\text{д}}^{\text{дефл}} = d[h'_1(\varphi + \varphi_R)] + dQ_{\text{дефл}} + h_4 d\delta_R, \quad (7-39)$$

где $d[h'_1(\varphi + \varphi_R)]$ — теплота, расходуемая на увеличение полной энталпии в выпарном кубе; $dQ_{\text{дефл}}$ — теплота дефлегмации; $h_4 d\delta_R$ — теплота, уносимая выходящим из дефлегматора паром; $Q_{\text{д}}^{\text{дефл}}$ — теплота, затрачиваемая на дистилляцию с дефлегмацией.

Заметим, что это уравнение записано для момента времени, когда жидкость в выпарном кубе уже подогрета до температуры кипения и остается в состоянии насыщения все последующее время.

Количество теплоты, необходимое для получения 1 кг дистиллята, по уравнению (7-39) определяется таким образом:

$$q_{\text{д}}^{\text{дефл}} = \frac{dQ_{\text{д}}^{\text{дефл}}}{d\delta_R} = \frac{(\varphi + \varphi_R) dh'_1 + h'_1 d(\varphi + \varphi_R)}{d\delta_R} + q_{\text{дефл}} + h_4. \quad (7-40)$$

С другой стороны, по уравнению материального баланса

$$\varphi + \varphi_R + \delta_R = 1$$

и

$$d(\varphi + \varphi_R) = -d\delta_R. \quad (7-41)$$

Материальный баланс для второго компонента дает в соответствии с уравнением (7-41) следующее выражение:

$$d[c'_1(\varphi + \varphi_R)] = -c_4 d\delta_R, \quad (7-42)$$

откуда с учетом уравнения (7-41) имеем:

$$\frac{dc'_1}{d\delta_R} = \frac{c'_1 - c_4}{(\varphi + \varphi_R)}. \quad (7-43)$$

Выражение (7-40) в соответствии с уравнением (7-41) можно переписать следующим образом:

$$q_d^{\text{дефл}} = (\varphi + \varphi_R) \frac{dh'_1}{d\delta_R} - h'_1 + q_{\text{дефл}} + h_4. \quad (7-44)$$

После преобразования

$$\frac{dh'_1}{d\delta_R} = \frac{dh'_1}{dc'_1} \frac{dc'_1}{d\delta_R}$$

и с учетом уравнения (7-43), а также того, что процесс дистилляции происходит при постоянном давлении, перепишем уравнение (7-44) таким образом:

$$q_d^{\text{дефл}} = (h_4 - h'_1) - (c_4 - c'_1) \left(\frac{\partial h'_1}{\partial c'_1} \right)_p + q_{\text{дефл}}, \quad (7-45)$$

где $\left(\frac{\partial h'_1}{\partial c'_1} \right)_p$ — производная при $p = \text{const}$, вычисляемая вдоль кривой кипения.

Определение $q_d^{\text{дефл}}$ согласно уравнению (7-45) удобно вести в h, s -диаграмме.

Изображение отдельных слагаемых уравнения (7-45) и порядок определения искомой теплоты $q_d^{\text{дефл}}$ ясно видны из рис. 7-12. Теплота $q_d^{\text{дефл}}$ в h, s -диаграмме представляет собой отрезок ординаты на линии постоянного состава $c_4 = c_d = \text{const}$, отсекаемый касательной к кривой кипящей жидкости в точке I' и прямой, проходящей через точки 3 и d .

Как уже указывалось, при проведенном выше определении $q_d^{\text{дефл}}$ не был учтен расход теплоты $q_{\text{под}}$ на предварительный подогрев исходного жидкого раствора до температуры кипения. В отдельных случаях $q_{\text{под}}$ достигает больших значений и поэтому должно также приниматься в расчет. Учет теплоты $q_{\text{под}}$ может быть произведен так же, как это было показано выше для процесса дистилляции без дефлегмации. При использовании для этой цели h, s -диаграммы определение $q_{\text{под}}$ ведется, как это показано на рис. 7-7, причем под c_d здесь также следует понимать состав пара или дистиллята после дефлегматора.

Непрерывная дистилляция. Выше рассматривалась периодическая дистилляция, при которой требуется периодически заполнять выпарной куб свежим раствором; дистиллят при периодической дистилляции имеет переменный состав.

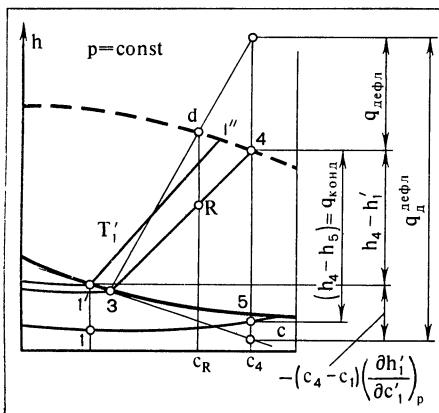


Рис. 7-12. Определение теплоты, потребной для дистилляции с дефлегмацией в h , c -диаграмме.

Можно осуществить непрерывную дистилляцию, получая пар в выпарном кубе при помощи процесса непрерывного парообразования (см. § 6-5). В таком процессе в выпарной куб непрерывно поступает богатый жидкий раствор и удаляется бедный жидкий раствор, причем концентрации их во времени постоянны. Производимый в этом процессе пар также имеет вполне определенный постоянный состав.

Если расчет процесса периодической дистилляции при помощи h , c -диаграмм, показанный, например, на рис. 7-7, 7-9, 7-11 и 7-12, носит всегда в той или иной степени приближенный характер (поскольку в таких расчетах производится замена меняющихся во времени состояний рабочего тела некоторыми эквивалентными неизменными состояниями), то при непрерывной дистилляции эти состояния действительно постоянны и рассмотренные выше расчеты посредством h , c -диаграммы вполне точны.

7-3. Ректификация

Дистилляцией нельзя осуществить достаточно полное разделение раствора даже при применении развитой дефлегмации. Наиболее полное эффективное разделение раствора может быть проведено методами ректификации.

Сущность процесса ректификации заключается в создании противовоздушно направленных потоков жидкости и пара, находящихся в условиях массо- и теплообмена, что приводит, как будет показано ниже, к непрерывно растущей разности концентраций между потоком пара, обогащаемым легкокипящим компонентом, и обедняемым этим компонентом потоком жидкости.

Ректификационная установка с концентрационной колонной. Рассмотрим сначала более простую ректификационную установку с концентрационной (укрепляющей) колонной (рис. 7-13).

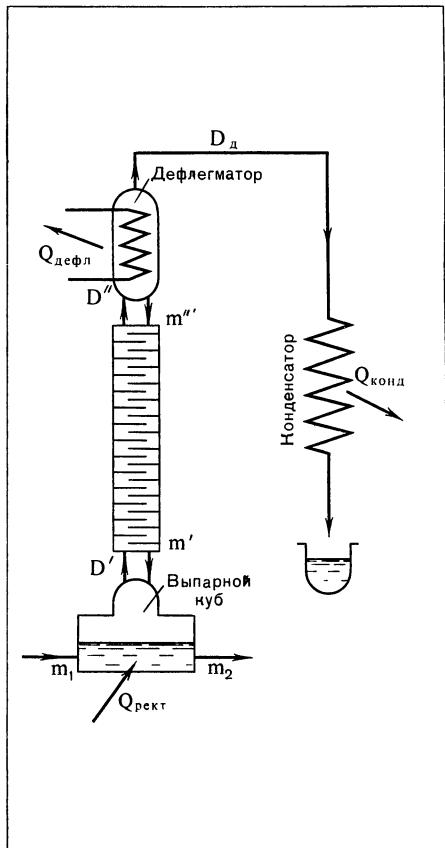


Рис. 7-13. Схема ректификационной установки с укрепляющей колонной.

В выпарной куб поступает богатый жидкий раствор в количестве m'_1 кг за единицу времени. При проводимом в выпарном кубе непрерывном парообразовании образуется D' кг в единицу времени пара, поступающего в укрепляющую колонну установки. Поток пара движется вверх по колонне, имеющей ряд так называемых тарелок, на которых происходит интенсивный массо- и теплообмен пара с жидкостью. Поток жидкости, выходящей из дефлегматора, расположенного вверху колонны, движется в направлении, противоположном направлению движения пара, т. е. сверху вниз. Количество жидкости, стекающей обратно в выпарной куб, составляет в единицу времени m' кг. Тарелки, расположенные в колонне, обеспечивают максимальный контакт между паром, поднимающимся вверх, и жидкостью, стекающей вниз.

При бесконечно длительном контакте пара и жидкости на тарелке в результате тепло- и массообмена между ними должно установиться равновесие. В действительности состояния пара и жидкости ока-

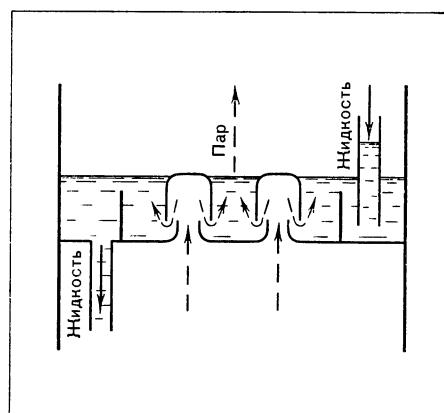
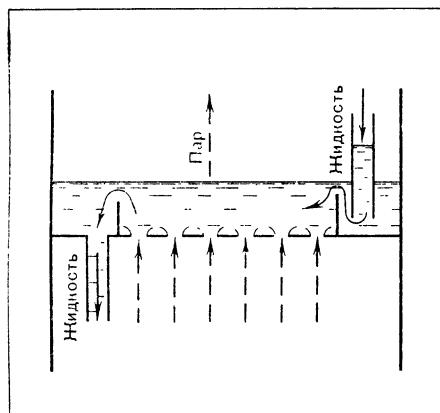


Рис. 7-14. Схема сетчатой тарелки ректификационной колонны.

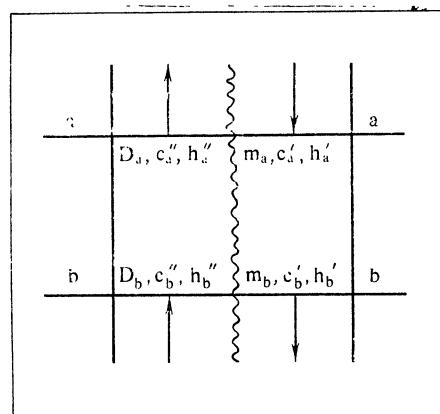


Рис. 7-15. Схема колпачковой тарелки ректификационной колонны.

Рис. 7-16. Сечения ректификационной колонны.

зываются в большей или меньшей мере неравновесными. При переходе от одной тарелки к другой концентрации пара и жидкости изменяются.

На рис. 7-14 и 7-15 схематически показаны различные типы тарелок ректификационных колонн. Сетчатая тарелка (рис. 7-14) состоит из листа, имеющего ряд мелких отверстий и снабженного переливными трубами для подвода и отвода жидкости. Пар проходит снизу через мелкие отверстия тарелки, барботирует через слой движущейся жидкости и вступает с ней в интенсивный тепло- и массообмен.

Другим видом тарелок являются колпачковые тарелки (рис. 7-15). В них пар проходит через патрубки (штуцера), прикрытые сверху колпачками, в слой жидкости, перетекающий с тарелки на тарелку по переливным трубам. При барботаже пара через слой жидкости происходит необходимый фазовый обмен между паром и жидкостью. Существуют и другие конструкции тарелок.

Пар, выходящий из укрепляющей колонны ректификационной установки в количестве D'' кг в единицу времени, поступает в дефлегматор, где за счет отвода теплоты с мощностью $Q_{\text{дефл}}$ происходит его частичная конденсация. Образованная в дефлегматоре жидкость в количестве m'' кг в единицу времени стекает вниз в колонну, а пар требуемого состава с расходом $D_{\text{д}}$ кг в единицу времени выходит из дефлегматора и поступает в конденсатор, где конденсируется за счет отвода теплоты с мощностью $Q_{\text{конд}}$; полученный жидкий дистиллят стекает в сборный сосуд.

Исследование процесса ректификации в укрепляющей колонне. Рассмотрим два произвольных сечения колонны $a-a$ и $b-b$ (рис. 7-16). На схеме указаны направления движения потоков пара (вверх) и жидкости (вниз), их концентрации и энталпии, изменяющиеся от сечения к сечению.

Запишем уравнение материального баланса для объема, заключенного между сечениями a и b :

$$D_b + m_a = D_a + m_b, \quad (7-46)$$

или

$$D_a - m_a = D_b - m_b. \quad (7-46a)$$

Поскольку сечения $a-a$ и $b-b$ взяты произвольными, уравнения (7-46) и (7-46a) справедливы для любых сечений колонны:

$$D-m=\text{const}. \quad (7-47)$$

Постоянную в уравнении (7-47) можно определить, если в качестве одного из сечений, для которых записывается уравнение материального баланса, принять сечение, через которое пар в количестве $D_{\text{д}}$ покидает дефлегматор. Очевидно, что в этом сечении

$$D-m=D_{\text{д}}. \quad (7-48)$$

Подобно уравнениям (7-47) и (7-48) можно записать уравнения материального баланса для второго (легкокипящего) компонента:

$$Dc''-mc'=\text{const} \quad (7-49)$$

и

$$Dc''-mc'=D_{\text{д}}c_{\text{д}}, \quad (7-50)$$

где c'' и c' — соответственно составы равновесных пары и жидкости в произвольном сечении колонны; $c_{\text{д}}$ — состав пара, выходящего из дефлегматора (состав дистиллята).

Из уравнений (7-48) и (7-50) можно получить выражения для относительных количеств пара и жидкости, движущихся в колонне, отне-

сенных к 1 кг полученного дистиллята:

$$\frac{D}{D_{\text{д}}} = \frac{c_{\text{д}} - c'}{c'' - c'}; \quad (7-51)$$

$$\frac{m}{D_{\text{д}}} = \frac{c_{\text{д}} - c''}{c'' - c'}. \quad (7-52)$$

Составим уравнение энергетического баланса. Для того же объема (рис. 7-16) оно будет иметь вид:

$$D_b h''_b + m_a h'_a = D_a h''_a + m_b h'_b,$$

отсюда

$$D_a h''_a - m_a h'_a = D_b h''_b - m_b h'_b. \quad (7-53)$$

Итак, для произвольного сечения колонны получим:

$$Dh'' - mh' = \text{const}, \quad (7-54)$$

где h'' и h' — соответственно энталпии равновесных пара и жидкости в произвольном сечении колонны.

Составим тепловой баланс дефлегматора, учитывая, что его нижнее выходное сечение одновременно является верхним сечением ректификационной колонны, для которого справедливо уравнение (7-54). Тогда получим:

$$Dh'' = mh' + D_{\text{д}} h_{\text{д}}^{\text{n}} + Q_{\text{дефл}}, \quad (7-55)$$

где $h_{\text{д}}^{\text{n}}$ — энталпия пара, выходящего из дефлегматора; $Q_{\text{дефл}}$ — теплота, отводимая в дефлегматоре.

Преобразовав выражение (7-55) по уравнению (7-54) получим:

$$D_{\text{д}} h_{\text{д}}^{\text{n}} + Q_{\text{дефл}} = Dh'' - mh' = \text{const}. \quad (7-56)$$

Поделив все члены уравнения (7-56) на $D_{\text{д}}$ и обозначив $Q_{\text{дефл}}/D_{\text{д}} = q_{\text{дефл}}$, получим:

$$h_{\text{д}}^{\text{n}} + q_{\text{дефл}} = \frac{D}{D_{\text{д}}} h'' - \frac{m}{D_{\text{д}}} h'. \quad (7-57)$$

После замены $D/D_{\text{д}}$ и $m/D_{\text{д}}$ согласно уравнениям (7-51) и (7-52) и несложных преобразований получим:

$$h_{\text{д}}^{\text{n}} + q_{\text{дефл}} = h' + \frac{c_{\text{д}} - c'}{c'' - c'} (h'' - h') = \text{const} = h. \quad (7-58)$$

Уравнение (7-58) позволяет весьма наглядно проанализировать процесс ректификации в концентрационной колонне при помощи h , c -диаграммы. Запишем правую часть уравнения (7-58), например, для сечения колонны $a-a$:

$$h'_a + \frac{c_{\text{д}} - c'_a}{c''_a - c'_a} (h''_a - h'_a) = h = \text{const} \quad (7-59)$$

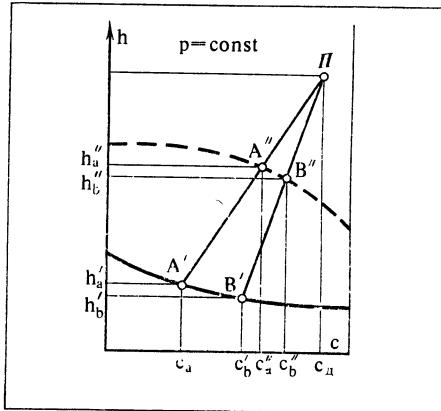


Рис. 7-17. Прямые сечений и полюс ректификационной укрепляющей колонны в h , c -диаграмме процесса ректификации.

и нанесем в h , c -диаграмме (рис. 7-17) точки, определяющие состояния пара и жидкости в этом сечении.

Пусть состояние жидкости в сечении $a-a$ определяется точкой A' , а пара — точкой A'' . При продолжении прямой $A'-A''$ до линии постоянного состава c_d получим точку Π с некоторым условным значением энталпии h , стоящим в правой части уравнения (7-59).

Если написать уравнение, подобное (7-59), для другого сечения, например $b-b$, получим:

$$h'_b + \frac{c_d - c'_b}{c''_b - c'_b} (h''_b - h'_b) = h = \text{const.} \quad (7-59a)$$

Наносим точки B' и B'' , соответствующие состояниям жидкости и пара в сечении $b-b$, проводим через эти точки прямую и убеждаемся, что в соответствии с уравнением (7-59a) эта прямая также пройдет через точку Π .

Точка Π носит наименование полюса ректификации. Полюс ректификации обладает замечательным свойством: прямые линии, проходящие через точки, характеризующие состояния пара и жидкости в любом сечении колонны, называемые обычно прямыми сечений, проходят через полюс ректификации.

Из подобия соответствующих треугольников в h , c -диаграмме рис. 7-17 ясно видно, что отношение отрезков прямых $\bar{\Pi}A$ определяет собой отношение количеств пара и жидкости, проходящих через данное сечение колонны. Действительно, например, для сечения $a-a$

$$\frac{m_a}{D_a} = \frac{\overline{\Pi}A''}{\overline{\Pi}A'},$$

для произвольного сечения $x-x$

$$\frac{m}{D} = \frac{\overline{\Pi}X''}{\overline{\Pi}X'}. \quad (7-60)$$

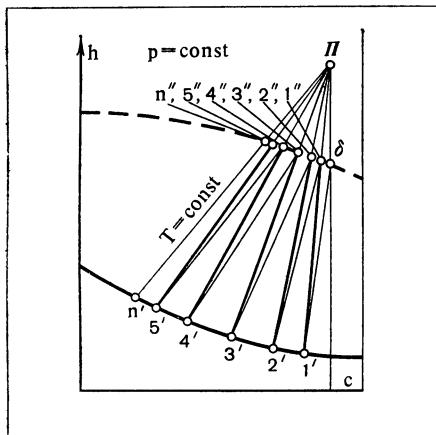


Рис. 7-18. Определение числа теоретических тарелок укрепляющей ректификационной колонны.

Число тарелок концентрационной колонны ректификационной установки. Проанализируем работу нескольких расположенных рядом тарелок колонны. Поступающий на тарелку пар, не будучи равновесным жидкости, находящейся на тарелке, вступает с ней в тепло- и массообмен в направлении достижения фазового равновесия.

В идеальном случае уходящий с тарелки пар будет находиться в равновесии с жидкостью, имеющей в первом приближении неизменный состав по всей тарелке. Таким образом, можно сказать, что в пределе пар, поднимающийся с тарелки, станет равновесным жидкости, находящейся на данной тарелке, тогда как пар, поступающий на эту тарелку, не равновесен с этой жидкостью.

Отсюда следует чрезвычайно важный вывод, позволяющий весьма просто находить число теоретических тарелок¹ ректификационной колонны: поступающий на данную тарелку пар равновесен жидкости на нижерасположенной тарелке.

Определим при помощи h , c -диаграммы (рис. 7-18) в соответствии с выводом, сделанным выше, число теоретических тарелок ректификационной укрепляющей колонны.

При заданном составе дистиллята c_d и известном полюсе ректификации P проведем вниз от полюса P вертикаль, пересекающую линию сухого пара в точке δ . Состояние δ представляет собой состояние пара, выходящего из дефлегматора. В идеальном случае жидкость, вытекающая из дефлегматора и попадающая на верхнюю, первую тарелку укрепляющей колонны, и пар состояния δ являются равновесными. Тем самым состояние кипящей жидкости $1'$ на первой тарелке соответствует изотерме, проходящей через точку δ (тонкая линия $\delta-1'$).

¹ Теоретической тарелкой называют такую, на которой достигается равновесие уходящего с тарелки пара и жидкости, находящейся на ней.

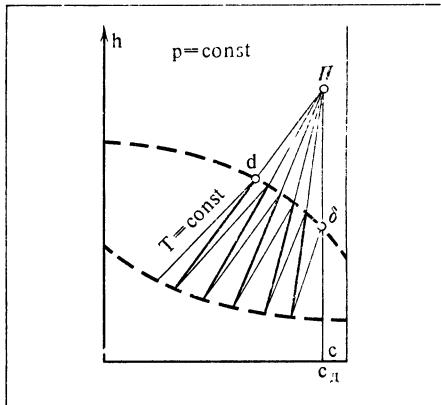


Рис. 7-19. Число теоретических тарелок укрепляющей колонны для случая, когда прямая сечения нижней тарелки идет круче, чем изотерма, проходящая через точку d .

Согласно сказанному выше точка, изображающая состояние пара на первой тарелке, должна лежать на прямой сечения, проведенной через полюс ректификации P и через точку $1'$, соответствующую состоянию кипящей жидкости на первой тарелке. Таким образом, состояние пара на первой тарелке определяется точкой $1''$. Так как поступающий на данную тарелку пар равновесен жидкости нижерасположенной тарелки, определяем состояние жидкости на второй тарелке как равновесное пару, поступающему на первую тарелку. Таким образом, точки $2'$ и $1''$ лежат на одной изотерме. Точка $2''$ снова может быть найдена на прямой сечения $2'-2''$, продолженной до полюса P .

Очевидно, что подобным образом можно найти состояния пара и жидкости и на последующих ступенях до тех пор, пока прямая сечения для очередной тарелки не совпадет с соответствующей изотермой влажного пара. На этой последней n -й тарелке пар и жидкость будут равновесны, фазовый обмен между жидкостью и паром на ней будет отсутствовать и ректификация прекратится.

Итак, посредством рассмотренного выше построения в h , c -диаграмме прямых сечений для тарелок вплоть до прямой сечения, совпадающей с изотермой влажного пара, можно определить число теоретических тарелок ректификационной колонны. Оно равно числу полученных прямых сечений в h , c -диаграмме, причем соответствующие точки $1'$, $1''$, $2'$, $2''$, $3'$, $3''$ и т. д. определяют состояния пара и жидкости (флегмы) на этих тарелках.

Каково же число теоретических тарелок, потребных для полного завершения процесса ректификации?

По мере приближения к последней тарелке колонны обогащение фаз уменьшается и для точного достижения предельной ректификации с равновесными фазами на последней тарелке теоретически требуется бесконечно большое число тарелок. Понятно, что в реальной ректифи-

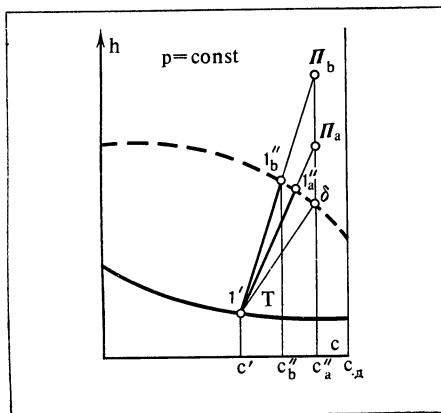


Рис. 7-20. Влияние положения полюса ректификации на число теоретических тарелок.

кационной установке ограничиваются конечным числом тарелок с достаточно эффективным фазовым обменом.

Следует также отметить, что далеко не всегда можно дойти до предела, когда прямая сечения последней теоретической тарелки совпадает с соответствующей изотермой. Здесь речь идет о случае, когда пар состояния d , производимый в выпарном кубе и направляющийся на нижнюю тарелку укрепляющей колонны, имеет равновесную изотерму, идущую под меньшим углом к оси абсцисс в соответствующей h , c -диаграмме (рис. 7-19), чем любая прямая сечения колонны, выходящая из полюса ректификации, начиная от верхних и кончая нижними сечениями колонны. В рассмотренном условном примере на рис. 7-19 при таком принятом положении точки d и полюса Π предельное число тарелок колонны равно пяти.

Рассмотрим другой интересный предельный случай, когда число тарелок колонны минимально. Из построений, приведенных выше для нахождения числа теоретических тарелок укрепляющей колонны, видно, что это число зависит от положения полюса ректификации.

На рис. 7-20 приведено построение прямой сечения для первой верхней тарелки при двух разных положениях полюсов Π_a и Π_b . При более высоко расположеннем полюсе Π_b прямая сечения $1'-1''_b$ идет круче прямой сечения $1'-1''_a$, соответствующей положению полюса Π_a . Ясно, что в первом случае неравновесность между паровой фазой $1''_b$ и жидкой $1'$ (определенная отклонением прямой сечения от изотермы $1'-\delta$) будет больше, чем во втором случае, в связи с чем фазовый обмен на тарелке, соответствующей положению полюса Π_b , будет более интенсивным.

Таким образом, при более высоком положении полюса ректификации Π будет иметь место большее отступление от состояния равновесия на каждой тарелке, что в конечном счете приведет к уменьшению необходимого числа теоретических тарелок. Уменьшение этого числа

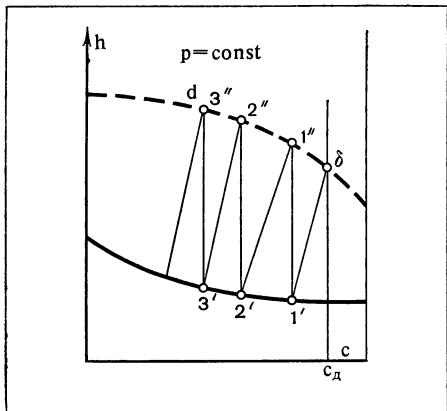


Рис. 7-21. Определение минимального количества теоретических тарелок укрепляющей колонны.

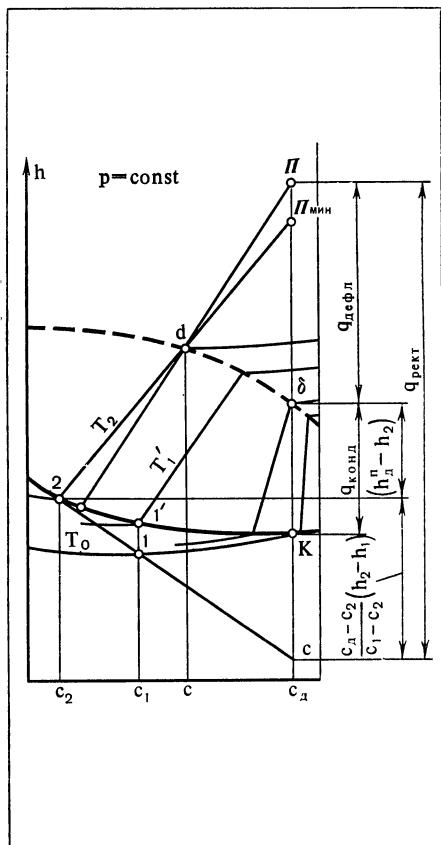


Рис. 7-22. Определение теплот процесса ректификации в укрепляющей колонне.

при более высоком расположении полюса ректификации видно, впрочем, и непосредственно из h , c -диаграммы.

Минимальное число теоретических тарелок укрепляющей колонны будет соответствовать удалению полюса Π при данном составе дистиллята в бесконечность (бесконечно большая ордината).

Согласно этому выводу минимальное количество теоретических тарелок может быть весьма просто определено при помощи h , c -диаграммы. В такой диаграмме (рис. 7-21) все прямые сечения вертикальны, поскольку полюс Π , являющийся точкой их пересечения, расположен в бесконечности.

Ниже из анализа количества теплоты, потребной для проведения всех процессов ректификации, станет ясно, что минимальное число тарелок, соответствующее бесконечно большой ординате полюса ректификации Π , отвечает двум нереальным предельным случаям: либо

бесконечно большому расходу теплоты на охлаждение дефлегматора, либо бесконечно малому выходу дистиллята ($D_d \rightarrow 0$).

Расход теплоты в ректификационной установке с концентрационной колонной. Подобно тому, как это делалось выше при изучении различных процессов в растворах, составим два уравнения материального баланса и уравнение энергетического баланса для всей рассматриваемой ректификационной установки за исключением конденсатора (см. рис. 7-13).

Тогда получим:

$$m_1 = D_d + m_2; \quad (7-61)$$

$$c_1 m_1 = c_d D_d + c_2 m_2 \quad (7-62)$$

и

$$m_1 h_1 + Q_{\text{рект}} = D_d h_{d}^{\pi} + m_2 h_2 + Q_{\text{дефл}}, \quad (7-63)$$

где c_1 и c_2 — соответственно составы богатого и бедного растворов в выпарном кубе; h_1 и h_2 — энталпии богатого и бедного растворов.

Относя все величины к 1 кг дистиллята и определяя отношения m_1/D_d и m_2/D_d через отношения соответствующих разностей составов, получаем после несложных преобразований:

$$q_{\text{рект}} = \frac{Q_{\text{рект}}}{D_d} = (h_d^{\pi} - h_2) + \frac{c_d - c_2}{c_1 - c_2} (h_2 - h_1) + q_{\text{дефл}}, \quad (7-64)$$

$$\text{где } q_{\text{дефл}} = -\frac{Q_{\text{дефл}}}{D_d}$$

Теплота дефлегмации, входящая в уравнение (7-64), а также в уравнение (7-58), определяется согласно изложенному в предыдущем параграфе и построению в h, s -диаграмме рис. 7-11. Таким образом, в рассматриваемой ректификационной установке теплота дефлегмации может быть определена как отрезок ординаты, отсекаемый на линии постоянного состава $c_d = \text{const}$ продолжением прямой сечения первой верхней тарелки колонны и изотермой, соответствующей температуре дистиллята, т. е. отрезком от полюса ректификации П до состояния пара дистиллята б (рис. 7-22).

После того, как величина $q_{\text{дефл}}$ определена, можно согласно уравнению (7-64) определить и теплоту ректификации $q_{\text{рект}}$. Соответствующие построения также приведены на рис. 7-22. Искомая теплота $q_{\text{рект}}$, подводимая к выпарному кубу, определяется в h, s -диаграмме отрезком ординаты от полюса П до пересечения линии постоянного состава $c_d = \text{const}$ с прямой, проходящей через точки 1 и 2.

В h, s -диаграмме (см. рис. 7-22) может быть достаточно наглядно проанализирована связь числа теоретических тарелок укрепляющей колонны с расходом теплоты $q_{\text{рект}}$.

Действительно, выше было показано, что минимальное число тарелок будет соответствовать бесконечно большому удалению полюса

ректификации Π от оси абсцисс. Как следует из рис. 7-22, при этом должно быть бесконечно большим $q_{\text{дефл}}$, а значит, и $q_{\text{рект}}$.

С другой стороны, по мере понижения полюса ректификации и тем самым уменьшения $q_{\text{дефл}}$ и $q_{\text{рект}}$ будет увеличиваться необходимое число теоретических тарелок. В пределе при наиболее низком расположении полюса Π прямая сечения последней нижней тарелки колонны совпадает с изотермой $2-d$. Тогда на этой тарелке в связи с равновесием фаз 2 и d ректификация закончится, а общее число необходимых тарелок будет равно бесконечности.

Итак, при полюсе Π_{\min} , полученном как точка пересечения изотермы пара, выходящего из выпарного куба, с линией постоянного состава c_d , количество необходимой для ректификации теплоты будет минимально, однако это потребует бесконечно большого числа теоретических тарелок.

Отсюда при увеличении числа тарелок ректификационной колонны уменьшаются расходы теплоты $q_{\text{дефл}}$ и $q_{\text{рект}}$. Этот вывод представится естественным, если учесть, что с увеличением числа тарелок на каждой из них будет уменьшаться неравновесность между фазами. А при этом процесс ректификации будет менее необратимым и, значит, более выгодным с точки зрения необходимой затраты теплоты.

Теплота конденсации $q_{\text{конд}}=Q_{\text{конд}}/D_d$ находится как разность энтальпий пара дистиллята и жидкого дистиллята за конденсатором: $q_{\text{конд}}=h_{\text{д}}^{\text{п}} - h_{\text{д}}^{\text{ж}}$. (7-65)

В h, s -диаграмме рис. 7-22 эта теплота определяется отрезком \overline{K} .

Пределы разделения раствора в ректификационной установке с укрепляющей колонной. В ректификационной установке с укрепляющей колонной можно получить легкокипящий компонент любой чистоты. При повышении требуемой чистоты легкокипящего компонента линия постоянного состава c_d сдвигается вправо и тем самым изотермы равновесных состояний пара и жидкости верхней части колонны все более приближаются к вертикалям.

Такое изменение вида этих изотерм будет соответствовать увеличению числа необходимых тарелок ректификационной колонны.

В пределе при бесконечном приближении получаемого дистиллята к чистому легкокипящему компоненту число необходимых тарелок должно стать бесконечно большим. Поэтому, говоря о предельной чистоте получаемого легкокипящего компонента, следует отметить, что хотя путем ректификации при соответствующем увеличении числа тарелок колонны и получается достаточно чистый компонент, но абсолютно чистый компонент выделить принципиально невозможно.

Итак, в укрепляющей колонне ректификационной установки можно получить легкокипящий компонент требуемой чистоты. Представляет, однако, большой интерес возможность получения и практически чистого высококипящего компонента, например, в виде жидкости (флегмы), стекающей вниз из укрепляющей колонны.

Следует сразу же сказать, что принципиально в укрепляющей колонне можно наряду с практически чистым легкокипящим компонентом получать и практически чистый высококипящий компонент.

Однако если построить работу укрепляющей колонны таким образом, чтобы получать оба компонента достаточно чистыми, то окажется, что процесс ректификации будет весьма неэкономичным. В этом случае потребуются резко увеличенные расходы теплоты, а также циркуляция в системе установки очень больших количеств пара и жидкости.

Задачу получения достаточно чистого высококипящего компонента, как правило, решают путем применения так называемой отгонной колонны.

Отгонная колонна. На рис. 7-23 приведена схема отгонной колонны ректификационной установки. Так же, как и концентрационная, эта колонна состоит из ряда тарелок. Исходный богатый раствор в количестве m_1 кг в единицу времени поступает на верхнюю тарелку отгонной колонны. Стекая вниз по тарелкам, он вступает в тепло- и массообмен с паром, движущимся ему навстречу, обогащаясь в результате этого высококипящим компонентом.

Обогащенная высококипящим компонентом жидкость (флегма) из колонны поступает в выпарной куб. В нем жидкость частично выпаривается за счет подвода теплоты $Q_{\text{рект}}$. Полученный в выпарном кубе пар поступает в отгонную колонну, где движется вверх, взаимодействуя с жидкостью и обогащаясь при этом легкокипящим компонентом. Из отгонной колонны выходит в единицу времени D кг пара, который при необходимости может быть подвергнут дальнейшей очистке.

Составим для отгонной колонны уравнения материального баланса:

$$m_1 = D + m_2; \quad (7-66)$$

$$c_1 m_1 = c_{\text{п}} D + c_2 m_2 \quad (7-67)$$

и уравнение энергетического баланса

$$Q_{\text{рект}} + m_1 h_1 = D h_{\text{п}} + m_2 h_2. \quad (7-68)$$

Поскольку конечным продуктом установки является высококипящий компонент, получаемый в количестве m_2 кг в единицу времени, то количества m_1 и D , а также теплоту $Q_{\text{рект}}$ целесообразно отнести к 1 кг этого компонента.

Если теперь выразить m_1/m_2 и D/m_2 через отношение разностей соответствующих составов, то из (7-66), (7-67) и (7-68) после преобразований можно получить:

$$h_2 - q_{\text{рект}} = h_{\text{п}} - \frac{c_{\text{п}} - c_2}{c_{\text{п}} - c_1} (h_{\text{п}} - h_1). \quad (7-69)$$

Подобно тому, как это было показано в случае укрепляющей колонны, можно показать, что уравнение (7-69) справедливо для любого сечения отгонной колонны, если под величинами $h_{\text{п}}$, $c_{\text{п}}$, h_1 , c_1 понимать

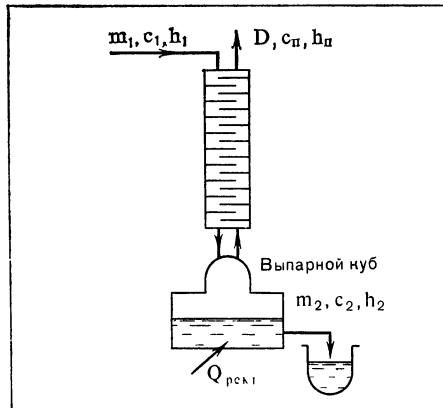


Рис. 7-23. Схема отгонной колонны ректификационной установки.

соответственно энталпию и состав пары и жидкости (флегмы) в данном сечении колонны.

Таким образом,

$$h_2 - q_{\text{рект}} = h_{\text{II}} - \frac{c_{\text{II}} - c_2}{c_{\text{II}} - c_1} (h_{\text{II}} - h_1) = \text{const.} \quad (7-70)$$

Согласно уравнению (7-70) прямые (прямые сечений колонны), проходящие через точки состояний пара и жидкости, во всех сечениях отгонной колонны (подобно тому, как это имело место у концентрационной колонны) пересекаются в полюсе ректификации Π' . Энталпия полюса ректификации равна $h_2 - q_{\text{рект}}$, а состав — c_2 .

На рис. 7-24 в h, c -диаграмме приведены прямые сечения, проходящие через полюс ректификации отгонной колонны Π' .

Для нахождения числа необходимых теоретических тарелок, исходя из рассуждений, аналогичных тем, которые были проведены для концентрационной колонны, необходимо через точку 2 (состояние конечного продукта) провести изотерму. Получив точку A'' (равновесное состояние пара), следует провести через нее и через полюс Π' прямую сечения.

Пересечение этой прямой с линией кипящей жидкости определит точку A' . По изотерме, проходящей через точку A' , найдем точку B'' . Проводя через нее прямую сечения, направленную в полюс Π' , определим точку B' и т. д. Число таких прямых сечений представляет собой число теоретических тарелок колонны.

Ректификация на этих тарелках будет идти до тех пор, пока прямая сечения, соответствующая верхней тарелке, не совпадет с изотермой. В этом случае пар и флегма будут равновесны и фазового обмена на тарелке происходить не будет. Таким образом, в действительности прямые сечения колонны всегда должны идти круче соответствующих изотерм.

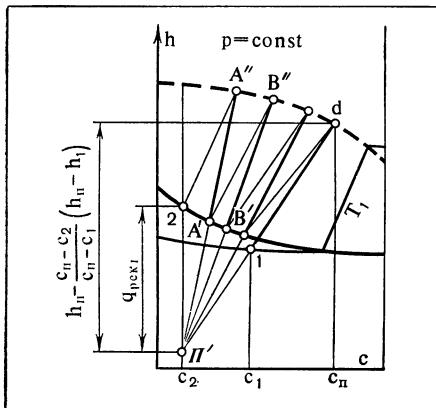


Рис. 7-24. Анализ работы отгонной колонны ректификационной установки в h, c -диаграмме.

Подобно тому, как это анализировалось для укрепляющей колонны, при доведении ректификации до тарелки, на которой прямая сечения совпадает с изотермой, необходимое число теоретических тарелок колонны должно быть бесконечно большим.

Минимальное число тарелок будет соответствовать бесконечно удаленному вниз полюсу Π' . При этом прямые сечений являются вертикальными. В h, c -диаграмме минимальное число теоретических тарелок отгонной колонны может быть найдено подобно тому, как это делалось на рис. 7-21 для укрепляющей колонны.

Как это следует из уравнения (7-70), при минимальном числе теоретических тарелок отгонной колонны теплота, расходуемая в выпарном кубе, должна быть бесконечно большой ($q_{\text{рект}}=\infty$).

Минимальное потребное количество теплоты $q_{\text{рект}}$, очевидно, будет соответствовать наивысшему положению полюса ректификации Π' , т. е. случаю, когда предельная прямая сечения верхней тарелки совпадает с изотермой и когда число теоретических тарелок бесконечно велико.

Теплота, потребная для ректификации $q_{\text{рект}}$ в соответствии с уравнением (7-70), может быть найдена по h, c -диаграмме (см. рис. 7-24).

Следует заметить, что экономичность отгонной колонны часто может быть существенно улучшена путем использования горячего высококипящего жидкого компонента, выходящего из выпарного куба, для предварительного подогрева исходного богатого раствора до температуры его кипения.

В отгонной колонне принципиально можно получить высококипящий компонент любой чистоты подобно тому, как в концентрационной колонне можно получить легокипящий компонент произвольной чистоты.

Принципиально в отгонной колонне можно одновременно получать и достаточно чистый легокипящий компонент, что, однако, весьма не-

экономично. Поэтому подобно тому, как укрепляющая колонна в основном служит для производства легкокипящего компонента требуемой чистоты, в отгонной колонне получают высококипящий компонент нужной очистки.

Ректификационная установка со сдвоенной колонной. Наиболее целесообразной является ректификация раствора в сдвоенной колонне, верхняя часть которой представляет собой укрепляющую, а нижняя — отгонную колонну.

В такой установке можно при умеренных затратах теплоты и не слишком больших количествах циркулирующего раствора одновременно получать как легкокипящий, так и высококипящий компоненты требуемой чистоты.

На рис. 7-25 изображена принципиальная схема ректификационной установки со сдвоенной колонной.

Составим уравнение материального баланса для всего раствора и для второго компонента

$$m_1 = m_2 + D_d \quad (7-71)$$

и

$$c_1 m_1 = c_2 m_2 + c_d D_d. \quad (7-72)$$

Кроме того, составим уравнение энергетического баланса установки, исключая конденсатор (рис. 7-25):

$$m_1 h_1 + Q_{\text{рект}} = D_d h_{d\text{,д}}^{\text{п}} + m_2 h_2 + Q_{\text{дефл.}} \quad (7-73)$$

Комбинируя уравнения (7-71), (7-72) и (7-73), выражая относительные количества m_1/D_d и m_2/D_d через отношение разностей соответствующих составов и относя теплоту, подводимую в выпарном кубе, к 1 кг высококипящего компонента $q_{\text{рект}} = Q_{\text{рект}}/m_2$ (как это делалось выше для отгонной колонны), а теплоту, отводимую в дефлегматоре, — к 1 кг легкокипящего компонента $q_{\text{дефл.}} = Q_{\text{дефл.}}/D_d$, как это делалось выше для укрепляющей колонны, получаем:

$$\frac{(h_{d\text{,д}}^{\text{п}} + q_{\text{дефл.}})}{c_d - c_1} = \frac{h_1 - (h_2 - q_{\text{рект}})}{c_1 - c_2}. \quad (7-74)$$

Входящая в уравнение (7-74) величина $h_{d\text{,д}}^{\text{п}} + q_{\text{дефл.}}$ по уравнению (7-58) представляет собой ординату полюса ректификации укрепляющей колонны П при составе c_d (рис. 7-26). С другой стороны, величина $h_2 - q_{\text{рект}}$ уравнения (7-74) по выражению (7-70) является ординатой полюса П' ректификации отгонной колонны при составе c_2 . И, наконец, точка 1, характеризующая состояние свежего раствора, поступающего в ректификационную установку, определяется координатами h_1 и c_1 .

Таким образом, анализируя уравнение (7-74), можно заключить, что полюса ректификации обеих колонн П и П', а также точка 1, определяющая состояние свежего раствора, лежат в h , c -диаграмме на одной прямой, называемой главной прямой.

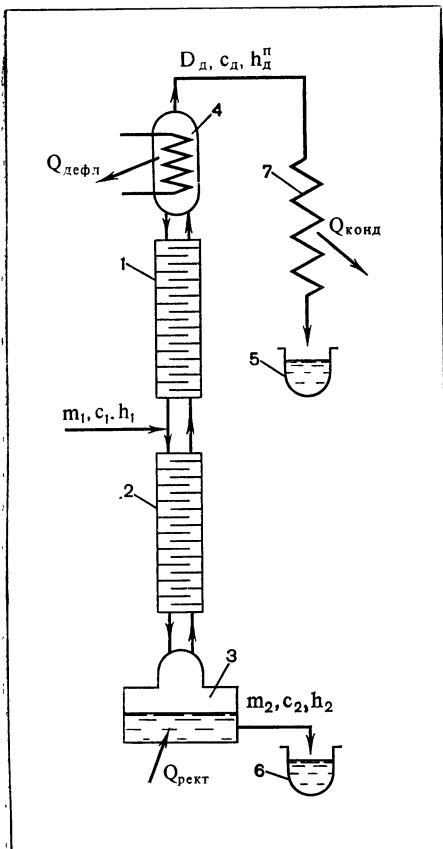


Рис. 7-25. Схема ректификационной установки со сдвоенной колонной.

1 — концентрационная колонна; 2 — отгонной колонны; 3 — выпарной куб; 4 — дефлегматоры; 5 — сборник легкокипящего компонента; 6 — сборник высококипящего компонента; 7 — конденсатор.

На рис. 7-26 в h , c -диаграмме кроме полюсов ректификации и главной прямой показано определение теплот $q_{\text{рект}}$ и $q_{\text{дефл}}$; указана также теплота ректификации, отнесенная к 1 кг легкокипящего компонента $q^d_{\text{рект}}$.

Большое значение для работы сдвоенной ректификационной колонны имеет место ввода исходного раствора. Пар, поднимающийся с последней, верхней тарелки отгонной колонны, поступает на первую, нижнюю ступень укрепляющей колонны. Прямые сечения верхней тарелки отгонной колонны и нижней тарелки укрепляющей колонны должны проходить от своих полюсов Π и Π' к одной и той же точке d , определяющей одинаковое состояние пара на этих тарелках.

В наиболее благоприятном случае точка d лежит на главной прямой сдвоенной колонны, и тем самым соответствующие части главной прямой представляют собой граничные прямые сечений отгонной и укрепляющей колонн.

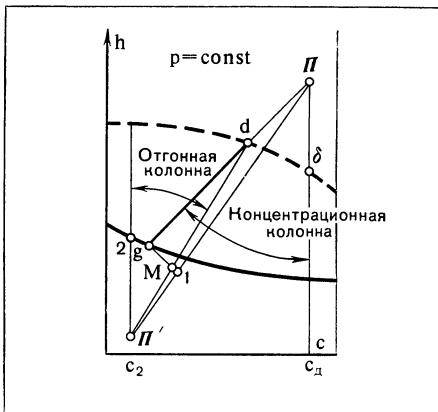
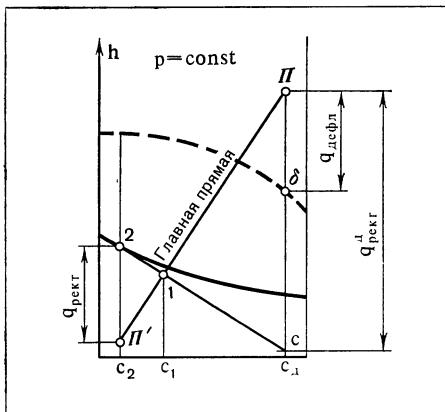


Рис. 7-26. h, c -диаграмма для сдвоенной ректификационной колонны.

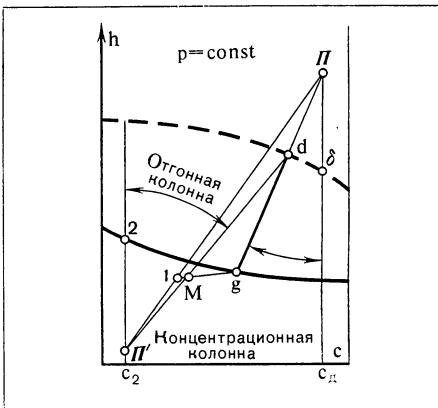


Рис. 7-27. Процесс ректификации в сдвоенной колонне, когда свежий раствор подается ниже оптимального сечения.

Рис. 7-28. Процесс ректификации в сдвоенной колонне, когда свежий раствор подается выше оптимального сечения.

Однако в реальной ректификационной установке исходный раствор вводится обычно либо слишком высоко, либо слишком низко, так что происходит известное перераспределение тарелок между отгонной и укрепляющей колоннами.

Рассмотрим сначала случай, когда свежий раствор подается в установку ниже требуемого наиболее благоприятного места ввода. При таком вводе свежего раствора в установку вблизи укрепляющей колонны будет избыток тарелок, а у отгонной колонны — недостаток. Это приводит к перераспределению очистки раствора между колоннами в сторону большей загрузки укрепляющей колонны.

Точка d , определяющая в h, c -диаграмме состояние пара на нижней тарелке укрепляющей колонны, при увеличении общего числа тарелок сдвигается влево и при перегрузке колонны окажется левее главной прямой сдвоенной ректификационной колонны (рис. 7-27).

Определив точку d на h , c -диаграмме, можно найти прямую сечения последней, нижней тарелки укрепляющей колонны и тем самым точку g , определяющую состояние жидкости, стекающей с этой тарелки.

Таким образом, в пространстве между укрепляющей и отгонной колоннами происходит смешение двух потоков жидких растворов: раствора, стекающего с нижней тарелки укрепляющей колонны (состояние g), и свежего раствора, вводимого в установку (состояние 1). По правилу смешения состояние раствора, полученного в результате смешения этих двух растворов, будет определяться точкой M , расположенной на прямой смешения, соединяющей точки g и 1 . Отношение отрезков $\overline{gM}/\overline{M1}$ обратно пропорционально отношению количеств свежего раствора и флегмы, стекающей с нижней тарелки укрепляющей колонны.

Очевидно также, что точка M должна находиться на прямой сечения Md , выходящей из полюса Π' отгонной колонны и являющейся прямой сечения верхней тарелки отгонной колонны.

Итак, линии gd и Md являются соответственно граничными прямыми сечений укрепляющей и отгонной колонн.

Аналогично можно рассмотреть и другой случай, когда свежий раствор вводится выше оптимального места ввода.

В этом случае укрепляющая колонна будет иметь недостаточное число тарелок, а отгонная колонна — слишком большое. При этом в укрепляющей колонне разделение раствора будет недостаточным, в связи с чем точка d , определяющая состояние пара на нижней тарелке колонны, будет располагаться правее главной прямой (рис. 7-28).

Состояние флегмы, стекающей с нижней тарелки укрепляющей колонны, соответствует точке g , расположенной на прямой сечения этой тарелки, проходящей к полюсу Π через точку d .

В пространстве между укрепляющей и отгонной колоннами будут смешиваться свежий раствор состояния 1 и жидкость состояния g ; состояние раствора, полученное в результате смешения этих двух растворов, согласно правилу смешения будет находиться на прямой смешения $g1$.

Точка M , лежащая на пересечении прямой смешения $g1$ и прямой сечения отгонной колонны, проходящей через точку d и полюс Π' , определит состояние жидкости на верхней тарелке отгонной колонны.

Прямые сечения gd и Md являются, таким образом, граничными прямыми сечений укрепляющей и отгонной колонн.

Как уже указывалось, при оптимальном месте ввода свежего раствора в ректификационную установку точка 1 , определяющая состояние свежего раствора, находится на главной прямой полюсов сдвоенной колонны. Действительно, в этом случае будет наименьшей потерей за счет необратимости смешения двух жидких растворов в пространстве между укрепляющей и отгонной колоннами, поскольку состояние флегмы (точка g), стекающей с нижней тарелки укрепляющей колонны, максимально приближается к состоянию свежего раствора (точка 1).

Расчет количества тарелок в сдвоенной ректификационной установке производится отдельно для укрепляющей и отгонной колонн так, как это было изложено выше при описании их работы.

7-4. Некоторые другие методы разделения растворов

Экстрактивная и азеотропная дистилляция или ректификация. Изложенные выше обычными методами дистилляции и ректификации нельзя разделить растворы, состоящие из компонентов с близкими температурами кипения. Этими методами нельзя также разделить азеотропные растворы, поскольку при предельном разделении в этом случае получаются один чистый компонент и раствор азеотропного состава, который ведет себя как чистое вещество.

Такие растворы во многих случаях могут быть разделены путем экстрактивной и азеотропной ректификации.

В обоих видах такой ректификации в раствор, подлежащий разделению, вводится специальный растворитель, сильно изменяющий относительную летучесть компонентов, после чего раствор может быть разделен путем обычных дистилляции или ректификации.

Сначала при такой дистилляции или ректификации получают легкокипящий компонент требуемой чистоты и раствор высококипящего компонента с растворителем, а затем разделяют и этот последний на высококипящий компонент и растворитель.

Полученный растворитель снова используется для смешения с исходным раствором, подлежащим разделению.

Разделение раствора методом абсорбции. В тех случаях, когда компоненты раствора не могут быть легко сконденсированы, находит применение разделение раствора методом изотермической абсорбции. Он основан на различной растворимости (абсорбции) газообразных компонентов в жидкости под давлением. Так, например, газовая смесь, состоящая из двух компонентов, один из которых хорошо растворяется в данной жидкости при высоком давлении, а другой — мало растворим, может быть с успехом разделена методом абсорбции. Для этого газовую смесь растворяют в жидкости под давлением, причем в ней преимущественно растворится один из компонентов. Полученный раствор направляют в секцию десорбции, где, уменьшая давление (при сохранении температуры постоянной), выделяют из жидкости соответствующий растворенный в ней газообразный компонент.

Такой процесс разделения успешно применяется, например, для отделения водорода от метана в газах нефтеперерабатывающих производств. Здесь метан представляет собой газ, очень хорошо растворимый (абсорбируемый) в масле при повышенных давлениях.

Термодиффузионный метод разделения. Для разделения газовых смесей, в основном смесей изотопов, у которых температуры кипения при одинаковых давлениях весьма близки друг к другу, в ря-

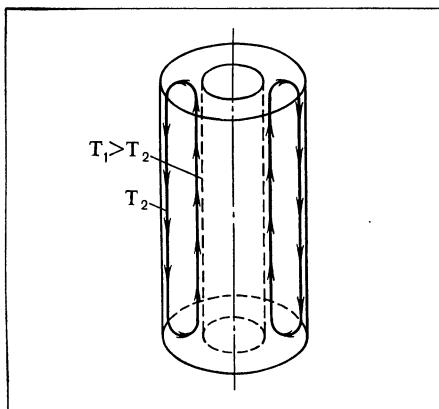


Рис. 7-29. Схема термодиффузионной разделительной колонны.

де случаев может быть успешно применен термодиффузионный метод.

Он основан на явлении термодиффузии, состоящем в том, что если в однородной по составу смеси газов создается градиент температуры, то он вызывает диффузию компонентов смеси, направленную обычно так, что концентрация более легкого компонента увеличивается в более нагретой части газа. Таким образом, в первоначально однородной смеси газов возникает разность концентраций. Эта разность в свою очередь вызывает обычную диффузию, направленную так, чтобы восстановить однородность состава смеси. В установившемся состоянии при наличии градиента температур оба эффекта уравновешиваются при некотором определенном значении градиента концентрации. Следовательно, термодиффузия порождает некоторое разделение газовой смеси. Однако обычно этот эффект разделения невелик и составляет в лучшем случае единицы процентов.

Техническое применение термодиффузионного разделения стало возможным на основе использования метода Клаузуса и Диккеля, предложенного ими в 1938 г. В этом методе для разделения смесей изотопов используется термодиффузионная колонна (рис. 7-29), состоящая из достаточно высокой кольцевой камеры, заполненной подлежащей разделению газовой смесью. Внутренняя стенка колонны обогревается и ее температура поддерживается равной T_1 , внешняя стенка охлаждается, например водой, до температуры T_2 .

За счет этой разности температур $T_1 > T_2$ легкий компонент, как отмечалось, преимущественно концентрируется у нагретой внутренней стенки колонны.

Одновременно с этим в газе возникают конвективные токи в направлениях, показанных на рис. 7-29 стрелками. В этих конвективных токах обогашенная легким компонентом смесь движется вверх, а обедненная вниз. В результате в этих противоточных потоках происходит

дополнительный массообмен и дальнейшее разделение компонентов, приводящее к тому, что существенно обогащенная легким компонентом смесь собирается в верхнем конце колонны, а обедненная — в нижнем.

Указанным методом проведено весьма полное разделение изотопов хлора, неона, криптона, а также ряд других веществ.

Разделение методом газовой эффиции. В этом методе разделение газовой смеси происходит при ее прохождении через пористые перегородки. При эффиции газов через пористые перегородки прохождение отдельных компонентов через малые поры будет зависеть от средних скоростей движения молекул этих компонентов.

Средние скорости молекул обратно пропорциональны их молекулярным массам. Таким образом, компоненты газовой смеси, имеющие разные молекулярные массы, будут проходить через пористые перегородки с разной скоростью, в результате чего за перегородкой смесь будет обогащаться компонентом, имеющим более низкую молекулярную массу.

Для того чтобы процесс разделения методами газовой эффиции оказался эффективным, необходимо, чтобы средний свободный пробег газовых молекул был значительно больше диаметра пор пористой перегородки. Поскольку средняя длина свободного пробега растет с уменьшением давления, разделение газовых смесей посредством эффиции ведут под вакуумом.

Методом газовой эффиции были успешно разделены многие изотопы.

Разделение центрифугированием. Разделение растворов центрифугированием довольно широко применяется в промышленности. Метод этот основан на использовании различия в плотностях компонентов раствора, благодаря которому под действием центробежной силы соответственно изменяется концентрация раствора по радиусу центрифуги.

Метод центрифугирования может быть особенно успешно применен для разделения гетерогенных растворов.

За последнее время метод центрифугирования используется и для разделения газовых смесей, в частности смесей изотопов. Такие центрифуги врачаются с частотами в сотни тысяч оборотов в минуту, создавая ускорения в $(10^5—10^6) g$.

Разумеется, во всех перечисленных выше методах затраты работы или теплоты на разделение смесей во всяком случае не меньше приведенных в § 7-1 теоретических минимальных значений.

Глава восьмая

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРОВ В ТЕПЛОСИЛОВЫХ И ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

8-1. Паросиловые установки

В настоящее время практически единственным рабочим телом паросиловых установок является водяной пар.

Водяной пар в качестве рабочего тела паросиловых установок имеет много преимуществ перед другими чистыми веществами.

Однако известно, что цикл современной паросиловой установки, работающей с водяным паром, обладает и рядом недостатков, определяемых некоторыми термодинамическими свойствами водяного пара.

Действительно, термический к. п. д. современной паросиловой установки на начальные параметры $p=17,5$ МПа и $t=560^{\circ}\text{C}$ составляет примерно 50%. В то же время предельный термический к. п. д., которым характеризуется цикл Карно при той же начальной температуре, составляет около 64%.

Существенным недостатком водяного пара как рабочего тела паросиловых установок является его довольно низкая критическая температура ($t_{\text{кр}}=374^{\circ}\text{C}$). Вследствие этого даже при очень высоких давлениях средние температуры подвода теплоты, определяющие термический к. п. д., оказываются сравнительно невысокими, так как они в большой степени зависят от относительно малых температур кипения воды при данных высоких давлениях цикла.

С этой, а также со многих других точек зрения может оказаться весьма целесообразным использование в качестве рабочего тела паросиловых установок вместо воды и водяного пара соответствующих водных, а также и других растворов.

В 30-х годах текущего столетия имело место известное увлечение некоторыми из таких циклов, называющихся термохимическими, ряд которых был связан с именем Кенемана. Однако в последующие годы в связи с успехами применения высокого давления в пароводяных циклах и трудностями, встречающимися при попытках осуществления установок, работающих по циклам типа циклов Кенемана, дальнейшие сколько-нибудь серьезные исследования циклов с раствором в качестве рабочего вещества были прекращены.

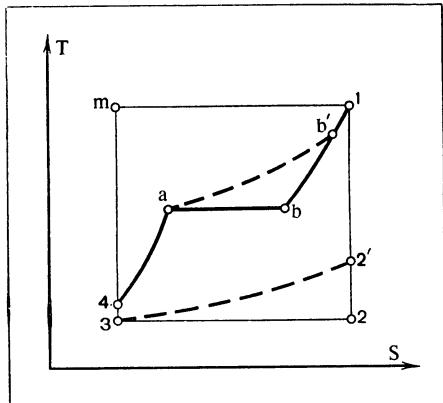


Рис. 8-1. Сопоставление обычного паросилового цикла с чистым веществом и раствором в качестве рабочих тел.

Тем не менее применение растворов в качестве рабочих тел паросиловых установок имеет принципиальное значение и в известной мере перспективно, в связи с чем полезно кратко рассмотреть основные особенности растворов как рабочих тел паросиловых установок, а также соответствующие циклы.

Проанализируем вначале особенности процессов с растворами в качестве рабочего тела для цикла, подобного обычному паросиловому циклу.

Применение раствора в качестве рабочего тела обычного паросилового цикла. На рис. 8-1 в T, s -диаграмме приведен обычный пароводяной силовой цикл 1—2—3—4— a — b —1, где 1—2 — процесс адиабатного расширения водяного пара в турбине, 2—3 — конденсация пара в конденсаторе, 3—4 — сжатие воды в насосе, 4— a — b —1 — подогрев воды до кипения, парообразование и перегрев пара. На рис. 8-1 приведен и цикл Карно 1—2—3— m —1 для того же интервала температур, из сопоставления с которым ясно видны недостатки обычного паросилового цикла, связанные с относительно невысокой температурой кипения.

Допустим, что существует жидкий раствор, который при практических давлениях имеет температуру начала кипения при верхнем давлении цикла, равную температуре кипения воды в рассмотренном выше пароводяном цикле, и температуру конца конденсации при нижнем давлении цикла, равную температуре водяного пара при конденсации.

Если теплоемкость рассматриваемого жидкого раствора не выше теплоемкости воды, то изобара его подогрева пойдет либо круче изобары 4— a , либо при равенстве теплоемкостей совпадет с ней. Следовательно, в пределе для принятого случая изобара 4— a может быть одинаковой как для воды, так и для исследуемого раствора (см. рис. 8-1).

В точке a начнется процесс парообразования раствора при постоянном давлении, который, как было показано выше, сопровождается повышением температуры. Допустим, что процесс парообразования закончится в точке b' , а дальнейший процесс перегрева пара раствора — для простоты в той же точке I , что и для чистого водяного пара. Затем следуют процессы адиабатного расширения пара раствора в турбине $1-2'$ и конденсации его при переменной температуре $2'-3$. Процесс сжатия жидкости в насосе опять для простоты будем считать для обоих циклов совпадающим.

Из рис. 8-1 видно, что преимуществом раствора перед водяным паром, а также другими чистыми веществами является повышение температуры в процессе собственно парообразования при верхнем давлении цикла. При таком виде кривой процесса парообразования увеличивается «коэффициент заполнения» цикла Карно и тем самым термический к. п. д. цикла повышается.

С другой стороны, кривая конденсации $2'-3$ менее выгодна, чем для чистого вещества, ибо при этом отвод теплоты происходит при более высокой средней температуре, что может заметно уменьшить заполнение соответствующего цикла Карно (на площадь треугольника $3-2'-2$).

Таким образом, в общем случае вопрос о целесообразности применения раствора в качестве рабочего тела обычного паросилового цикла не может быть решен. Его следует решать, рассматривая растворы конкретные, определяя в каждом случае термический к. п. д. цикла, исходя из известного уравнения

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (8-1)$$

где Q_1 — теплота, подводимая в цикле; Q_2 — теплота, отводимая в цикле.

Если пренебречь увеличением энталпии рабочего тела при сжатии в насосе, Q_1 при данном постоянном составе раствора можно определить по следующей формуле:

$$Q_1 = h_1 - h_3. \quad (8-2)$$

Теплота, отводимая в цикле Q_2 , в свою очередь, равна:

$$Q_2 = h'_2 - h_3, \quad (8-3)$$

где h'_2 — энталпия пара раствора в конце его адиабатного расширения в турбине.

Работа в турбине, представляющая собой работу в адиабатном процессе, равна:

$$L = h_1 - h'_2. \quad (8-4)$$

Все эти величины могут быть просто найдены с помощью h , s -диаграммы, а при исследовании адиабатного процесса — и s , c -диаграммы раствора.

Следует заметить, что снижение экономичности цикла, связанное с непостоянством температуры в процессе конденсации, может быть несколько уменьшено путем регенерации отводимой при конденсации теплоты для частичного подогрева жидкого раствора на кривой 4 — a .

Применение водного раствора с практически нелетучим растворенным веществом. Как было показано выше, при растворении в жидкости практически нелетучего компонента температура кипения жидкости при том же давлении увеличивается, а пар раствора представляет собой практически чистый пар растворителя.

Таким образом, учитывая пока лишь эту сторону процесса парообразования водного раствора с практически нелетучим компонентом, можно сказать, что такой путь получения водяного пара, когда процесс парообразования происходит при температурах более высоких, чем это имело место при кипении чистой воды, безусловно является выгодным. В этом случае средняя температура подвода теплоты в цикле при том же начальном давлении будет выше и, следовательно, заполнение цикла Карно больше.

В первых серьезных предложениях использовать водный раствор с практически нелетучим компонентом в качестве рабочего вещества теплосилового цикла речь шла о водных растворах щелочей — едкого кали KOH и едкого натра NaOH.

На рис. 8-2 приведены кривые зависимости температуры кипения этих растворов от концентрации для различных давлений. Как видно из этих графиков, температуры кипения указанных растворов при соответствующих давлениях много выше температур кипения чистой воды. Так, например, при 2 МПа температура кипения чистой воды 211°C, а температура кипения водного раствора едкого кали состава $c=80\%$ с образованием практически чистого водяного пара составляет 450°C.

Отсюда следует сделать вывод, что при выпаривании водного раствора едкого кали можно вести процесс получения водяного пара при температурах, значительно более высоких, чем это возможно при парообразовании чистой воды. Это обстоятельство, очевидно, приводит к лучшему заполнению соответствующей части цикла Карно и к повышению термического к. п. д. цикла с указанными водными растворами в качестве рабочего тела.

На рис. 8-3 приведена одна из предложенных принципиальных схем паросиловой установки, работающей с водными растворами щелочей.

В выпарном кубе — паровом котле a — выпаривается водный раствор щелочи (например, водный раствор едкого кали состава 80% при давлении 3 МПа). В результате такого процесса будет получен прак-

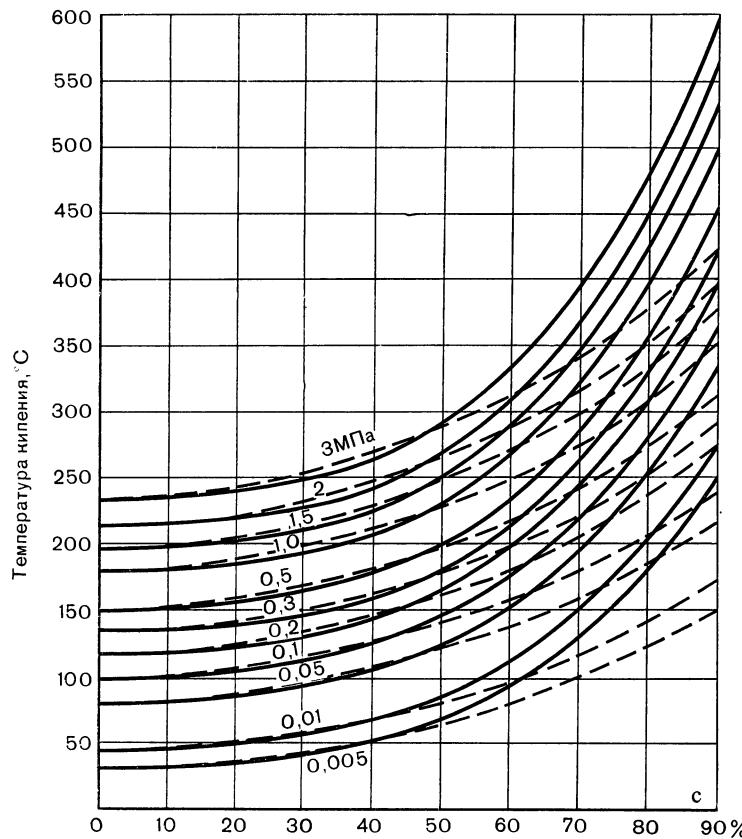


Рис. 8-2. Зависимость температуры кипения водных растворов KOH (сплошные линии) и NaOH (штриховые линии) от концентрации щелочи при различных давлениях.

тически чистый водяной пар, который можно рассматривать как перегретый, с температурой около 480°C.

Следует заметить, что в полученном таким образом водяном паре будет, конечно, растворено некоторое (весьма малое) количество ще-

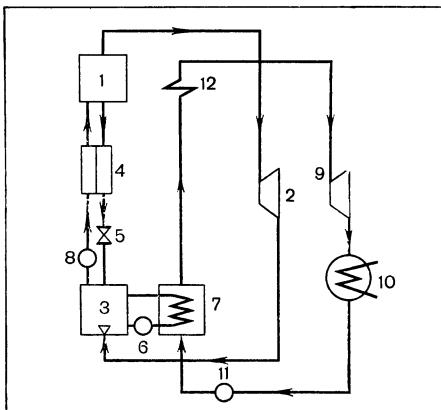


Рис. 8-3. Принципиальная схема паросиловой установки с водным раствором щелочи в качестве рабочего тела.

лочи, которая может потом отлагаться в турбине по мере расширения пара. Такое вредное действие выпадения щелочи из парового раствора может, однако, быть существенно уменьшено при помощи ряда известных методов очистки пара от растворенных в нем веществ.

Итак, полученный в паровом котле (выпарном кубе) 1 водяной пар с температурой 480°C и давлением 3 МПа направляется в обычную пароводяную турбину 2, где он адиабатно расширяется до давления примерно $4 \cdot 10^3$ Па, обычного для паросиловых конденсационных установок.

Отработавший в турбине водяной пар поступает в абсорбер 3, куда в свою очередь подается из парового котла обогащенный раствор едкого кали. Обогащенный раствор по пути в абсорбер 3 охлаждается в противоточном теплообменнике 4 и дросселируется до нижнего давления цикла в дроссельном вентиле 5.

При абсорбции пара в абсорбере отводится теплота циркуляционным контуром, имеющим перекачивающий насос 6, в теплообменник-испаритель 7.

Полученный в результате абсорбции жидкий бедный раствор подается насосом 8 в противоточный теплообменник 4, где он нагревается за счет охлаждения богатого раствора и затем поступает в паровой котел 1.

Как следует из рассмотренной части схемы паросиловой установки, очевидным достоинством цикла этой установки является проводимый при высокой температуре процесс парообразования. В то же время обращает на себя внимание известный недостаток такого цикла, заключающийся в необходимости отвода теплоты абсорбции, вообще говоря, при температурах, значительно более высоких, чем температура окружающей среды.

Поэтому, стремясь получить высокий к. п. д. теплосиловой установки, необходимо подумать об использовании теплоты абсорбции. Эта

теплота, выделяемая в абсорбере 3, может быть весьма эффективно использована для целей теплофикации, а также для получения «вторичного» водяного пара в теплообменнике-испарителе 7.

В испарителе 7 получают насыщенный водяной пар соответствующего давления, направляемый затем в пароперегреватель 12 и паровую турбину 9. Отработавший пар конденсируется в конденсаторе 10 и конденсат насосом 11 подается обратно в парогенератор.

Конечно, при этом следует иметь в виду, что подобное использование низкопотенциальной теплоты, несмотря на то, что оно позволяет повысить к. п. д. установки, может оказаться нецелесообразным с точки зрения технико-экономического расчета. Низкопотенциальные элементы обычно очень металлоемки, следовательно, имеют значительную стоимость. В то же время дополнительная энергия, вырабатываемая обычно невелика.

Расчет отдельных процессов рассмотренного цикла с рабочим телом — водным раствором щелочей может быть проведен в соответствии с общими методами, рассмотренными в гл. 6.

Недостатками рассмотренного цикла являются опасность коррозии металла элементов установки при его взаимодействии со щелочью, особенно при высоких температурах, а также сравнительно малая стойкость щелочей и подобных веществ при повышенных температурах.

Указанные недостатки водных растворов щелочей, по-видимому, обусловили то, что до сих пор подобный цикл не был практически осуществлен.

Выше речь шла о применении в качестве рабочего вещества паросиловых циклов водных растворов с практически нелетучими компонентами. Однако, вообще говоря, в качестве рабочих тел таких циклов могут применяться и такие растворы, в которых растворителем является не вода, а другое вещество.

Рассматривая этот вопрос еще шире, нельзя не упомянуть о принципиально интересном, хотя и мало перспективном в связи с сильной диссоциацией аммиака выше 400°C, цикле Кенемана. В этом цикле в качестве рабочего тела применяются сложные расплавленные соли — биаммиачный цинк $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ иmonoаммиачный цинк $ZnCl_2 \cdot NH_3$.

Цикл Кенемана основан на выделении биаммиачным цинком при высоких температурах аммиака и превращении этой соли в monoаммиачную, которая при низких температурах способна снова поглотить пары аммиака, превращаясь в биаммиачную соль.

Таким образом, рабочее вещество в этом цикле представляет собой, вообще говоря, тройной раствор, компонентами которого являются биаммиачная соль, monoаммиачная соль и аммиак.

В цикле Кенемана наряду с эффектами, определяемыми свойствами растворов, добавляются еще и чисто химические эффекты. Не рассматривая сколько-нибудь подробно цикл Кенемана, отметим его термодинамическое подобие с упомянутым выше циклом водных растворов щелочей.

8-2. Абсорбционные холодильные установки

Как отмечалось в § 6-6, при использовании абсорбции растворов возможно осуществление процесса передачи тепла от тела с меньшей температурой к более нагретому телу. Такой процесс может быть положен в основу создания абсорбционной холодильной установки.

Наиболее распространенным рабочим телом абсорбционных холодильных установок является водный раствор аммиака; могут найти применение также растворы $\text{NH}_3\text{—LiNO}_3$; $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{CNS}$ и др.

Простейшая абсорбционная холодильная установка. На рис. 8-4 приведена принципиальная схема абсорбционной холодильной установки. Для того чтобы сделать рассмотрение этой установки более конкретным, примем, что она работает на водно-аммиачном растворе.

В выпарной куб — котел поступает богатый водно-аммиачный раствор в количестве m_1 кг в единицу времени при соответствующих составе, энталпии, температуре и верхнем давлении цикла p_1 . В котле за счет подвода Q кДж теплоты в единицу времени происходит выпаривание раствора, в результате чего в единицу времени образуется D кг пара и m_2 кг бедного раствора.

Полученный в парогенераторе пар направляется в конденсатор K , где конденсируется, отдавая в единицу времени $Q_{\text{конд}}$ кДж теплоты охлаждающей воде, имеющей температуру окружающей среды.

Из конденсатора конденсат следует в редукционный вентиль PBI , где он дросселируется до нижнего давления цикла p_2 . При этом из конденсата образуется влажный пар, температура которого значительно ниже температуры конденсата и температуры окружающей среды.

Полученный в результате дросселирования влажный пар с соответствующей низкой температурой следует далее в испаритель установки I . Здесь при температуре нижнего источника происходит дальнейшее образование влажного пара, а иногда даже и небольшой перегрев. При таком процессе парообразования к пару раствора из охлаждаемого пространства подводится теплота, представляющая собой общую холодопроизводительность установки Q_0 кДж в единицу времени.

Из испарителя пар поступает в абсорбер A , в котором для абсорбции пара используется бедный раствор, поступающий из парогенератора с расходом m_2 . Однако этот бедный раствор находится при давлении p_1 , большем, чем давление p_2 в абсорбере. Для понижения давления бедного раствора до p_2 раствор перед поступлением в абсорбер проходит через редукционный вентиль $PBII$.

Процесс абсорбции пара происходит с отводом в единицу времени $Q_{\text{абс}}$ кДж теплоты, которая отдается охлаждающей воде, и в пределе жидкий раствор, выходящий из абсорбера, принимает ее температуру.

Для замыкания цикла полученный в абсорбере богатый жидкий раствор насосом H снова направляется в котел.

Обычно расчеты абсорбционной холодильной установки удобно производить, относя соответствующие величины к 1 кг пара.

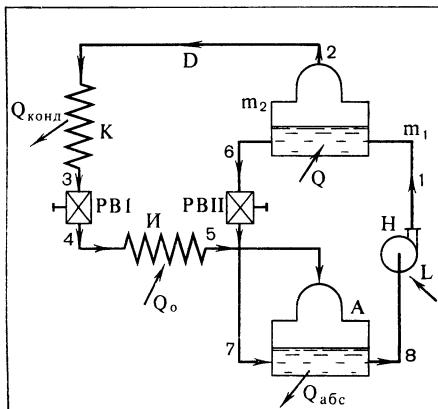


Рис. 8-4. Принципиальная схема простейшей абсорбционной холодильной установки.

Таким образом, интересующие нас количества теплоты составят:

$$q = \frac{Q}{D}; \quad q_{\text{конд}} = \frac{Q_{\text{конд}}}{D}; \quad q_o = \frac{Q_o}{D}; \quad q_{\text{абс}} = \frac{Q_{\text{абс}}}{D}; \quad \text{работа насоса } l = \frac{L}{D}.$$

Исследование процессов, происходящих в абсорбционный холодильной установке, может быть проведено достаточно просто в соответствии с материалом гл. 6.

Теплота q , расходуемая в процессе непрерывного парообразования, может быть определена по уравнению (6-17) или при помощи диаграммы h, c , так как это было показано на рис. 6-13.

Теплота конденсации $q_{\text{конд}}$ находится как разность энталпий пара раствора до и после конденсатора

$$q_{\text{конд}} = h_2 - h_3, \quad (8-5)$$

где индексы 2 и 3 означают соответствующие состояния до и после конденсатора (см. рис. 8-4).

Аналогично этому удельная холодопроизводительность q_o определяется следующим образом:

$$q_o = h_5 - h_4. \quad (8-6)$$

Определение энталпии h_4 раствора после редукционного вентиля $PB I$ в конце процесса дросселирования лучше всего вести так, как это излагалось в § 6-3, при помощи h, c -диаграммы (см. рис. 6-8). Так же следует рассмотреть и процесс дросселирования бедного раствора в редукционном вентиле $PB II$.

Наконец, согласно § 6-6 теплота абсорбции может быть определена по уравнению (6-27) или по h, c -диаграмме так, как это показано на рис. 6-23. При исследовании процессов в абсорбционной холодильной

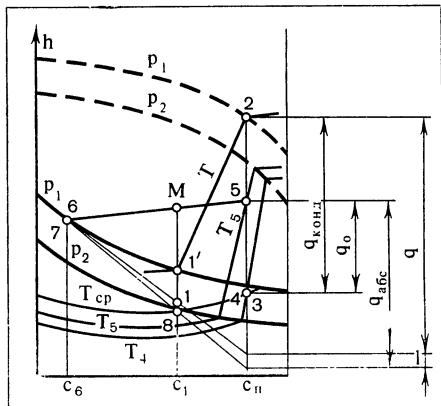


Рис. 8-5. Анализ процессов в абсорбционной холодильной установке.

установке часто имеет значение кратность циркуляции богатого раствора u , представляющая собой отношение

$$u = \frac{m_1}{D}. \quad (8-7)$$

Из уравнений материального баланса котла

$$m_1 = D + m_2 \quad (8-8)$$

и

$$c_1 m_1 = c_2 D + c_6 m_2 \quad (8-9)$$

найдем:

$$u = \frac{c_2 - c_6}{c_1 - c_6}. \quad (8-10)$$

Отсюда может быть вычислена удельная работа насоса, отнесенная к 1 кг пара. Полная работа насоса, как известно, может быть определена следующим образом (рис. 8-4):

$$L = m_1 (h_1 - h_s). \quad (8-11)$$

Поскольку $L = L/D$, то по уравнениям (8-11) и (8-10) будем иметь:

$$l = \frac{m_1}{D} (h_1 - h_s) = \frac{c_2 - c_6}{c_1 - c_6} (h_1 - h_s). \quad (8-12)$$

Все процессы, происходящие в абсорбционной холодильной установке, могут быть проанализированы в h, c -диаграмме. Такое исследование наиболее удобно провести в h, c -диаграмме, построенной для двух давлений цикла в абсорбционной холодильной установке — верхнего p_1 и нижнего p_2 . На рис. 8-5 проведено такое построение.

Пусть состояние богатого раствора, имеющего состав c_1 и энталпию h_1 , определяется точкой 1 в h, c -диаграмме. Поскольку этот

раствор получен в результате адиабатного сжатия в насосе H раствора, поступающего из абсорбера, его температура всегда несколько выше температуры окружающей среды $T_{ср}$.

Процесс подогрева богатого раствора до температуры кипения в h , c -диаграмме в соответствии с нанесенными на ней линиями кипения и конденсации для давления p_1 представлен вертикальным отрезком $1-1'$. Состояние пара, производимого в котле, зависит от ведения процесса парообразования. Как это будет ясно из дальнейшего, более выгодным является получение максимально чистого пара легкокипящего компонента, т. е. в случае водно-аммиачного раствора — пара аммиака. Предположим, поэтому, что процесс парообразования ведется наивыгоднейшим образом и тем самым пар растворя равновесен кипящему богатому раствору. Итак, допустим, что полученный в котле пар состояния 2 является сухим и лежит на одной изотерме с кипящим богатым раствором (точка $1'$). Следует заметить, что в ряде случаев пар несколько перегревают.

Выходящий из котла бедный раствор имеет состояние, характеризующееся в h , c -диаграмме точкой 6 .

Полученный в котле пар поступает в конденсатор и при $c_n=c_2=const$ охлаждается в пределе до температуры среды $T_{ср}$. Таким образом, получаем точку 3 , лежащую на изотерме среды.

После конденсации происходит процесс дросселирования, в котором давление падает от p_1 до p_2 . В h , c -диаграмме точки начала и конца процесса — точки 3 и 4 совмещены, однако точка 4 соответствует положению линий кипения и конденсации при другом — низшем давлении цикла p_2 . Как видно из h , c -диаграммы, изотерма T_4 , на которой лежит точка 4 , располагается значительно ниже изотермы среды $T_{ср}$.

Затем происходит процесс отвода теплоты от охлаждаемого пространства, т. е. подвод теплоты к раствору в испарителе (процесс $4-5$) при $c_n=const$. Заканчивается этот процесс в точке 5 , температура в которой меньше или равна расчетной температуре охлаждаемого помещения T_o .

Влажный пар по выходе из испарителя (точка 5) поступает в абсорбер, смешиваясь с бедным раствором, который предварительно дросселируется (процесс $6-7$) в редукционном вентиле от давления p_1 до давления p_2 . Таким образом, точки 6 и 7 совмещаются.

Процесс абсорбции с отводом теплоты может быть подразделен на процесс адиабатного смешения и последующий процесс отвода тепла. Согласно правилу смешения точка M , определяющая результатирующее состояние растворов при их смешении, лежит на прямой смешения $5-7$. Естественно, точка M должна лежать также на линии постоянного состава $c_1=const$ исходного раствора. Затем следует отвод теплоты в абсорбере, в результате которого температура раствора снижается до температуры среды. Таким образом, состояние богатого раствора по выходе из абсорбера будет определяться точкой 8 , лежащей на изотерме среды $T_{ср}$ и на линии постоянного состава $c_1=const$. Ясно, что эта

точка должна располагаться или на самой линии кипения при давлении p_2 , или ниже ее.

Процесс адиабатного сжатия 8—1 в насосе является совершенно очевидным.

Итак, в h, c -диаграмме на рис. 8-5 нанесены все узловые точки процессов, происходящих в абсорбционной холодильной установке. При наличии этих точек можно теперь в одной диаграмме найти все необходимые для расчета установки теплоты q , $q_{\text{конд}}$, q_0 и $q_{\text{абс}}$, а также работу l .

Как следует из § 6-5, количество теплоты, необходимое для получения 1 кг пара в котле, определяется в h, c -диаграмме отрезком ординаты от точки 2 до точки пересечения прямой, проходящей через точки 6 и 1, с линией постоянного состава $c_p = \text{const}$.

Теплота конденсации $q_{\text{конд}}$ по уравнению (8-5) равна отрезку ординаты 2—3.

Удельная холодопроизводительность q_0 в соответствии с уравнением (8-6) определяется отрезком ординаты 5—4.

Теплота абсорбции $q_{\text{абс}}$, как следует из § 6-6, определяется в h, c -диаграмме отрезком ординаты от точки 5 до точки пересечения прямой, проходящей через точки 7 и 8, с линией постоянного состава $c_p = \text{const}$.

Удельная работа l , затрачиваемая в насосе, также может быть определена в h, c -диаграмме; по уравнению (8-12) величина l в h, c -диаграмме соответствует отрезку линии постоянного состава $c_p = \text{const}$, который отсекается прямыми, проходящими из точки 6 через точки 1 и 8.

При анализе процессов, происходящих в абсорбционной холодильной установке в h, c -диаграмме, можно заметить, что по мере увеличения концентрации c_p , т. е. по мере смещения точки 2 вправо, можно получить большую холодопроизводительность. Поэтому во многих случаях для получения пара, более богатого легкокипящим компонентом, целесообразно дополнить котел небольшой концентрационной ректификационной колонной (см. § 7-3).

Другим существенным улучшением абсорбционной холодильной установки может явиться регенерация теплоты в ряде процессов. Так, например, показатели работы установки повышаются, если использовать сравнительно холодный раствор, выходящий из испарителя, для дополнительного охлаждения в соответствующем противоточном теплообменнике конденсата, выходящего из конденсатора. В этом случае температура раствора перед редукционным вентилем РВI может стать меньше температуры среды и соответственно можно получить более высокую холодопроизводительность установки.

Путем регенерации теплоты можно также уменьшить расход теплоты в котле. Для этого в противоточном теплообменнике выходящий из насоса богатый раствор подогревается за счет теплоты, забираемой от бедного раствора. В связи с таким подогревом богатого раствора, естественно, уменьшается теплота q .

Тепловой коэффициент абсорбционной холодильной установки. Экономичность абсорбционной холодильной установки оценивают как отношение удельной холодопроизводительности q_o к затрате теплоты в котле q^* . Это отношение называют тепловым коэффициентом:

$$E = \frac{q_o}{q}. \quad (8-13)$$

Тепловой коэффициент не следует смешивать с холодильным коэффициентом ε компрессионных установок, в которых для получения холодильного эффекта затрачивается не теплота, а работа:

$$\varepsilon = \frac{q_o}{l}. \quad (8-14)$$

Если бы все процессы в абсорбционной и компрессионной холодильных машинах были обратимыми, то между E и ε существовала бы простая связь. Действительно, в идеальной компрессионной машине, работающей по обратному циклу Карно, между температурой охлаждаемого помещения T_o и температурой среды T_{cp}

$$\varepsilon_{id} = \frac{q_o}{l} = \frac{T_o}{T_{cp} - T_o}. \quad (8-15)$$

В то же время работу l , потребную для осуществления этого цикла, можно получить, затрачивая теплоту q при температуре T , равной температуре в котле абсорбционной машины. Количество теплоты, необходимое для этой цели, определяется по его эксергии:

$$q = \frac{l}{\eta_k} = \frac{l}{1 - \frac{T_{cp}}{T}}. \quad (8-16)$$

Поскольку идеальный тепловой коэффициент

$$E_{id} = \frac{q_o}{q} = \frac{q_o}{l} \frac{l}{q}, \quad (8-17)$$

получим:

$$E_{id} = \varepsilon_{id} \left(1 - \frac{T_{cp}}{T}\right) = \frac{T_o}{T_{cp} - T_o} \left(1 - \frac{T_{cp}}{T}\right). \quad (8-18)$$

Действительные значения E в силу необратимости реальных процессов в абсорбционных холодильных установках существенно меньше

* Затрата работы на привод насоса для перекачки жидкого раствора обычно невелика и в приближенных расчетах не учитывается.

$E_{\text{ид}}$. Однако во многих случаях при наличии дешевой теплоты сравнительно низкого потенциала применение абсорбционных холодильных установок бесспорно целесообразно.

Заметим, что термодинамически совершенно невыгодным является электрообогрев котла абсорбционной холодильной установки. Применение электрообогрева в абсорбционных холодильных шкафах для домашнего обихода оправдано лишь с точки зрения упрощения эксплуатации установки.

Рабочие тела абсорбционных холодильных установок. Как уже указывалось, наиболее распространенным рабочим телом в абсорбционных холодильных установках является водно-аммиачный раствор. Применяется также и ряд других растворов.

Рабочие тела абсорбционных холодильных установок должны обладать следующими термодинамическими свойствами:

1. Термическая стойкость во всем рабочем интервале температур.

2. Малая летучесть высококипящего компонента. Желательно иметь высококипящий компонент практически нелетучим. В этом случае отпадает необходимость в ректификации пара, выходящего из котла.

3. Минимальное значение кратности циркуляции (8-10)

$$u = \frac{c_2 - c_6}{c_1 - c_6}.$$

4. Раствор должен быть гомогенным, а также не быть азеотропным

5. Желательно иметь раствор с малой теплотой растворения.

Таблица 8-1

Основные показатели абсорбционной установки при различных рабочих тела

Основные показатели	Легокипящий компонент				
	NH ₃	NH ₃	NH ₃	CH ₃ NH ₂	CH ₃ OH
	Высококипящий или практически нелетучий компонент				
	H ₂ O	LiNO ₃	NH ₄ CNS	H ₂ O	LiBr
$p_1 \cdot 10^{-5}$ Па	11,9	11,9	11,9	4,32	0,281
$p_2 \cdot 10^{-5}$ Па	2,4	2,4	2,4	0,70	0,013
$(p_1 - p_2) \cdot 10^{-5}$ Па	9,5	9,5	9,5	3,62	0,205
$c_1, \%$	41,6	44,3	40,4	44,0	48,5
$c_6, \%$	33,8	38,0	33,3	30,0	40,0
$c_1 - c_6, \%$	7,8	6,3	7,1	14,0	8,5
$u, \text{ кг}/\text{кг}$	8,5	9,84	9,4	5,0	7,06
$q_0, \text{ кДж}/\text{кг} \text{ пара}$	1126	1126	1126	722	1116
$D, \text{ кг пара}/1000 \text{ кДж}$	0,889	0,889	0,889	1,39	0,898
$T, \text{ К}$	84,8	80,0	82,5	80,0	84,0
$E_{\text{ид}} \text{ при } T_0 = 258 \text{ К,}$ $T_{\text{ср}} = 303 \text{ К}$	0,872	0,81	0,845	0,81	0,866

Те или иные рабочие вещества для абсорбционных холодильных установок обычно характеризуют следующими основными показателя-

ми работы установки: рабочими давлениями p_1 и p_2 , количеством циркулирующего пара и самого раствора при данной холодопроизводительности (обычно условной, равной 1000 кДж), удельным расходом энергии на перекачку раствора в насосе и, наконец, тепловым коэффициентом, определяющим расход теплоты (табл. 8-1).

Количество циркулирующего пара раствора, обеспечивающее холодопроизводительность в 1000 кДж, может быть найдено из выражения

$$D = \frac{1000}{q_o}. \quad (8-19)$$

Отсюда по (8-7) количество богатого раствора на 1000 кДж холодопроизводительности будет равно:

$$m_1 = uD = \frac{c_2 - c_6}{c_1 - c_6} \frac{1000}{q_o}. \quad (8-20)$$

Окончательный выбор рабочих веществ абсорбционных холодильных установок должен производиться с учетом многих факторов. Наряду с указанными выше важным свойством раствора, применяемого как рабочее тело для абсорбционных холодильных установок, является предельная разность температур, которая может быть достигнута при абсорбции. Эта разность определяется характером h , c -диаграммы (см. рис. 8-5). Кроме того, необходимо учитывать, что абсорбционная холодильная установка термодинамически несовершенна, вследствие чего реальные потери в элементах установки (например, перепады температур, необходимые для теплообменных устройств, гидравлические сопротивления и т. п.) будут приводить к существенному ухудшению ее характеристик. Разумеется, в конечном итоге необходимо учитывать стоимость установки и оптимизировать ее на основании технико-экономических показателей.

Список литературы

1. Lewis G. N., Rendall M. Thermodynamics. N. Y.—T.—L.: Mc Grow Hill, 1961.
2. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.—Л.: Госхимиздат, 1952.
3. Шпильрайн Э. Э., Каган Д. Н., Кречетова Г. А. Калорические свойства жидких бинарных систем щелочных металлов при высоких температурах. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. — ТФЦ, 1978, № 4.
4. Hildebrand J. H., Scott R. L. The Solubility of Nonelectrolytes. N. Y.: Dover, 1964.
5. Юм-Розери В., Рейнор Г. Структура металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959.
6. Шпильрайн Э. Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977.
7. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1974.
8. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
9. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
10. Куанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966.

Предметный указатель

- Газовой эффузии метод разделения растворов 264
Газовые растворы (смеси) 41
Гельмгольца энергия 23, 102
— виды изотерм 103
Генри закон 79
— коэффициент 78, 115
Гетероазеотропная точка 180
Гиббса — Дальтона уравнение 139
Гиббса — Дюгема уравнение 17
Гиббса энергия 23, 24, 90, 104
— парциальная 24
Главная прямая 258
Давление парциальное 41
Дальтона закон 41
Дебая — Гюккеля теория 87
— уравнение 88
Дефлегматор 238
Дефлекция 237
— противоточная 238
— прямоточная 238
— теплота 240
Диаграммы калорические 192
— парообразования в идеальных бинарных растворах 156, 158—160, 162
— неидеальных растворах 165, 166, 168, 169
— растворимости твердых тел в жидкостях 131
Диссоциации константа 84
Дистилляция 225, 228
— непрерывная 242
— периодическая 228
— с дефлекцией 237
— процесс в диаграмме энталпия — состав 239
— фракционная 234
Дифференциальная теплота парообразования 204, 219
— смешения 58
Дросселирования процесс 211
— анализ в диаграмме энталпия — состав 212
— — — — — энтропия — состав 212
Зависимость от концентрации избыточного объема регулярного раствора 65
— летучести компонента смеси идеальных газов 50
— — — компонентов бинарного раствора при распадении раствора на две равновесно сосуществующие фазы 109
— мольного объема смеси идеальных газов 43
— мольных объемов раствора 67
— удельного объема смеси идеальных газов 44
— химического потенциала смеси идеальных газов 49
— энергии Гиббса 106

- Зависимость от концентрации энタルпии смеси идеальных газов 46
 — — — энтропии смеси идеальных газов 47
 — — — для регулярного раствора с большой отрицательной избыточной энтропией 66
 — — температуры идеальной растворимости 126
 — — — растворимости газов в жидкостях 124
 — состава кубового остатка от количества полученного дистиллята 232
 — — — — определение состава дистиллята 232
- Затвердевание гомогенного раствора 185
- Зона несмесимости 145, 178, 187
- Идеальных газов смеси 41, 60
- Избыточная энталпия компонента в растворе 58
- Избыточные объемы 63, 71
 — функции 63, 74
 — химические потенциалы 73, 74
 — энталпии 65, 72, 74
 — энтропии 64, 72, 74
- Изобарно-изотермические процессы в диаграмме энталпии — состав 210
- Изобарно-изоэнталпийный процесс в диаграмме энталпии — состав 210
- Изобарный процесс 209
 — — при постоянной концентрации 210
- Интегральная мольная теплота смешения 58
 — — — идеальных смесей или растворов 60
 — теплота парообразования 202
- Интегральные теплоты растворения некоторых веществ в воде 69
- Ионная сила 88
- Калорические диаграммы для областей фазовых переходов 192
 — — энталпия — состав 192
 — — — максимально кипящий азеотропный раствор 198
 — — — минимально кипящий азеотропный раствор 197
 — — — парообразования идеального раствора 194, 196
 — — — — неидеального раствора 196
 — — — плавление раствора с конгруэнтно плавящимся химическим соединением 202
 — — — раствор, практически несмесимый в жидкой фазе 201
 — — — раствор с областью несмеси-
- мости 199
 — — энтропия — состав 200
 — — — парообразование 201
 — — — раствор с областью несмесимости в жидкой фазе 201
- Кенемана цикл 265, 271
- Кипения линия 155
- Колонна концентрационная 244
 — укрепляющая 244
- отгонная 255
 — сдвоенная 258
- Компонент 8
- Конгруэнтное плавление 190
 — — T, x -диаграмма
- Конденсации линия 155
- Конденсация обратная 173—175
- Коновалова второй закон 168
- Константа взаимодействия 50
- Концентрация 11
 — массовая 11
 — мольная 11
 — молярная 12
- Коэффициент сжимаемости газа 32
- Криоскопическая постоянная 189
- Криоскопия 189
- Критическая кривая 173
 — область в растворах 171
 — — бинарный раствор 172
 — — — в p, x -диаграмме 172
 — температура растворения 144
 — — — нижняя 146
 — — — и верхняя 146
 — точка растворения 143
- Критическое давление растворения 143
- Кричевского — Казарновского уравнение, анализ 120
 — — — в расчетах растворимостей 115
 — — — состояния газовых смесей 53
- Куб выпарной 214
- Лабильное состояние 99
- Летучесть 30
 — воды 36
 — газа 31
 — — зависимость от давления 33
 — углекислого газа, кислорода, водорода 35
 — жидкостей и твердых тел 35
 — компонента раствора 37, 79, 108
 — компонентов бинарной идеальной смеси 61
 — — — неидеальной смеси 61
 — — и давление насыщения в идеальном и слабо неидеальном растворах 165
 — — разбавленных растворов 79
 — коэффициент 30
 — при анализе фазовых равновесий 108

- соотношение при взаимном растворении веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, в предположении идеальности раствора 142
- — — растворение газа в жидкости в предположении идеальности раствора 141
- Линия кипения 155
- конденсации 155
- ликвидуса 184
- Лоренца способ 50
- Максвелла правило 110
- Максимально кипящий раствор 169
- Максимум растворимости 121
- Материальный баланс 205
- Метастабильное состояние 99
- Метод отрезков 20
 - определение парциальных величин 19
- Минимально кипящий раствор 169
- Молярность 12, 84
- Неконгруэнтное плавление 191
 - T , x -диаграмма 190
- Непрерывного парообразования процесс 214, 217
 - анализ в диаграмме энталпия — состав 216, 217
 - — — дифференциальная теплота 218, 219
- Непрерывной конденсации процесс 220
 - — — анализ в диаграмме энталпия — состав 220
 - — — дифференциальная теплота 221
- Нерастворимость взаимная практически полная 179, 181
- Несмесимости зона 145, 178, 187
 - область 145, 178, 187
- Неустойчивое состояние 99
- Обобщенный график сжимаемости для газов 55
- Обратная конденсация 173, 174, 175
 - парообразование 173
- Объем приведенный 41
- Ограниченнная взаимная растворимость газов 142
 - — — жидкостей 144
- Основные показатели абсорбционной установки при различных рабочих телах 278
- Остаток кубовый 229
- Отгонная колонна 255
 - анализ работы в диаграмме энталпия — состав 257
- Относительно устойчивое состояние 99
- Параметры состояния термодинамические 9
- Парообразование, идеальный раствор 156—158
- и плавление в бинарных растворах 151
- обратное 173
- раствора при различных температурах 172
- Парообразования линия 155
- Паросиловые установки 265
- Парциальная теплота смешения 58
- Парциальные величины 13
 - мольные объемы 14
 - объемы компонентов в разбавленном бинарном растворе 76
 - удельные объемы 14
 - энтропии компонентов в разбавленном бинарном растворе 76
- Плавление в предположении идеальности твердого и жидкого растворов в T , x -диаграмме 184
 - гетерогенного твердого раствора в T , x -диаграмме 186
 - конгруэнтное 190
 - неконгруэнтное 191
 - практически полностью несмесимого твердого раствора в T , x -диаграмме 187
- Полюс ректификации 248
 - влияние положения на число теоретических тарелок 251
- Потенциал избыточный 63
 - смешения 63
- Потери работоспособности 213
- Потребление теплоты при дистилляции 234
- Правила комбинирования 50
- Правило прямолинейного диаметра 145
 - смешения 207
 - фаз Гиббса 92
- Пределы разделения раствора в ректификационной установке с укрепляющей колонной 254
- Применение водного раствора с практически нелетучим растворенным веществом 268
 - раствора в качестве рабочего тела обычного паросилового цикла 266
 - растворов в теплосиловых и холодильных установках 265
- Проводимость раствор электролита 83
- Простейшая абсорбционная холодильная установка 272
 - — — анализ процессов в диаграмме энталпия — состав 274
- Процесс дистилляции с дефлекмацией 237
 - изобарно-изотермический в диаграмме энталпия — состав 210

- Процесс изобарно-изоэнталпийный в диаграмме энталпия — состав 210
 — изобарный 209
 — — при постоянной концентрации 210
 Прямая смешения 207
 Прямые сечений 248
 — — диаграмма энталпия — состав для укрепляющей колонны 248
 Псевдокритические давления 54
 — температуры 54
 Работа разделения теоретическая 225
 Рабочие тела абсорбционных холодильных установок 278
 Равновесие жидкость — пар в бинарных растворах с областью несмесимости 177
 — — — в неидеальных растворах 164
 — — — в растворе с нелетучим компонентом 162
 — — — для идеального раствора 151
 — — — диаграммы 178, 179
 — твердое тело — жидкость 181
 Равновесия критерии для закрытых систем 89
 Разделение растворов 225
 — — методом абсорбции 262
 — — — газовой эфузии 264
 — — — центрифугирования 264
 — — при дистилляции 228
 Распределения закон 148
 — коэффициент 148, 149
 Растворение третьего компонента в гетерогенном бинарном растворе 147
 Растворения критическая температура 144
 — — — нижняя 146
 — — — и верхняя 146
 — — точка 143
 — критическое давление 143
 Растворенного вещества баланс 206
 Растворенное вещество 9
 Растворимость 112
 — веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии 140
 — газов в жидкостях 112, 114
 — — — с высокой упругостью пара 117
 — — — с малой упругостью пара 116
 — газовых смесей в жидкостях 118
 — жидкостей и твердых тел в газах (парах) 135
 — идеальная 113, 122
 — ограниченная 143
 — твердых тел в жидкостях 128
 Растворитель 9
 Растворы 8
- Растворы бедные 214
 — бесконечно разбавленные 74
 — богатые 214
 — гетерогенные 180, 181
 — гомогенные 62
 — — жидкые 62
 — — твердые 62
 — разбавленные 74, 128
 — реальные твердых тел в жидкостях 131, 132
 — регулярные 62, 63
 — электролитов 82
 Рауля закон 60
 Реальных газов смеси 49
 Редлиха — Квонга уравнение 52
 Ректификационная установка с концентрационной колонной 243
 — — — расход теплоты 253
 — — со сдвоенной колонной 258
 Ректификация 243
 — азеотропная 262
 — исследование в укрепляющей колонне 246
 — полюс 248
 — теплота 253
 — экстрактивная 262
 Рычага правило 145, 157
 Свойства термодинамические 9
 — — интенсивные 9
 — — экстенсивные 9
 Сдвоенная колонна 258
 — — диаграмма энталпия — состав 260
 — — ректификация, когда свежий раствор подается выше оптимального сечения 260
 — — — — — ниже оптимального сечения 260
 Сжимаемости коэффициент 32, 54
 Сила ионная 88
 Смеси идеальных газов 41
 — реальных газов 49
 Смешение 205
 — адиабатное 205
 — — в диаграмме энталпия — состав: 207
 — в потоке 205
 — правило 207
 — с подводом теплоты 208
 Солидус линия 184
 Соотношение летучестей при взаимном растворении веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, в предположении идеальности раствора 142
 — — — растворения газа в жидкости:

- в предположении идеальности раствора 141
Состав раствора 11
Состояние термодинамическое 9
— лабильное 99
— метастабильное 99
— неустойчивое 99
— равновесное 10
— стандартное 39, 81, 85
— стационарное 10
— устойчивого равновесия 99
Степень диссоциации 83
— сухости мольная 199
Тарелки 244
— колпачковые 245
— сетчатые 245
— теоретические 249
— определение минимального количества для укрепляющей колонны 252
Температура Бойля 33
Тепловой коэффициент абсорбционной холодильной установки 277
— идеальный 277
Теплота дефлегмации 240
— и конденсации в диаграмме энталпии — состав 241
— отбираемая при конденсации дистиллята 236
— — — — приближенный метод определения 236
— парообразования 202
— дифференциальная 204
— интегральная 202
— потребляемая при дистилляции 236
— — — — приближенный метод определения 236
— потребная для дистилляции с дефлегмацией в диаграмме энталпии — состав 243
— процесса ректификации в укрепляющей колонне 252
— разделения раствора минимальная 227
— смешения дифференциальная 58
— — интегральная 58
— — парциальная 58
— — фазовых переходов 192
Термодинамическая система 7
— гетерогенная 7
— гомогенная 7
— закрытая 7
— изолированная 7
— открытая 7
Термодиффузионный метод разделения растворов 262
Термохимический цикл 265
Укрепляющая концентрационная колонна 244
Условия устойчивости для многокомпонентных систем 99
Устойчивого равновесия состояние 99
Фаза 7
— равновесие 89
— — условия 89
Флегма 238
Фугитивность 30
Функции избыточные 63, 74
— объемы 63, 71
— химические потенциалы 73, 74
— энталпии 65, 72, 74
— энтропии 64, 72, 74
Химический потенциал 23
Холодильные абсорбционные установки 272
Холодильный коэффициент 277
Холодопроизводительность удельная 273:
Центрифugирования метод разделения растворов 264
Цикл Кенемана 265, 271
Число тарелок концентрационной колонны ректификационной установки 249
— — — определение 249, 250
Чистое вещество 8
Шредера уравнение 130
Эбуллиоскопическая постоянная растворителя 164
Эбуллиоскопия 164
Эвтектическая точка 186
Эксергия теплоты 227
Экстрактивная и азеотропная дистилляция или ректификация 262
Электролитов растворы 82
— сильные 82, 85
— слабые 82, 84
Электропроводность эквивалентная 82:
Энергетический баланс 206
Энергия Гельмгольца 23, 102
— виды изотерм 103
— Гиббса 23, 24, 90, 104
— парциальная 24
Энталпия избыточная 58
— образования 58
Энтропия смешения 47
Эффузии газовой метод 264

Оглавление

Предисловие	5
Глава первая	
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	
1-1. Термодинамические системы	7
1-2. Термодинамическое состояние и свойства системы	9
1-3. Определение состава раствора	11
1-4. Парциальные величины	13
1-5. Химический потенциал	22
1-6. Летучесть	28
1-7. Активность	39
Глава вторая	
ГОМОГЕННЫЕ РАСТВОРЫ	
2-1. Газовые растворы (смеси)	41
2-2. Жидкие и твердые гомогенные рас- творы	62
2-3. Разбавленные растворы	74
2-4. Растворы электролитов	82
Глава третья	
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ	
3-1. Общие условия фазового равновесия	89
3-2. Условия устойчивости для много- компонентных систем	99
3-3. Использование летучести при ана- лизе фазовых равновесий	108
Глава четвертая	
РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ	
4-1. Растворимость газов в жидкостях	112
4-2. Растворимость твердых тел в жид- костях	128

4-3. Растворимость жидкостей и твердых тел в газах (парах)	135
4-4. Взаимная растворимость веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии	140
4-5. Растворение третьего компонента в гетерогенном бинарном растворе. Закон распределения	147

Глава пятая**ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ПЛАВЛЕНИЕ
В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ**

5-1. Равновесие жидкость — пар для идеального раствора	151
5-2. Равновесие жидкость — пар в неидеальных растворах	164
5-3. Критическая область в растворах	171
5-4. Равновесие жидкость — пар в бинарных растворах с областью несмесимости	177
5-5. Равновесие твердое тело — жидкость	181
5-6. Калорические диаграммы для областей фазовых переходов. Теплоты фазовых переходов	192

Глава шестая**ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ**

6-1. Процесс смешения	205
6-2. Изобарный процесс	209
6-3. Процесс дросселирования	211
6-4. Обратимый адиабатный процесс	213
6-5. Процессы непрерывного парообразования и конденсации	214
6-6. Процесс абсорбции	221

Глава седьмая**ДИСТИЛЛЯЦИЯ И РЕКТИФИКАЦИЯ**

7-1. Теоретическая работа разделения	225
7-2. Дистилляция	228
7-3. Ректификация	243
7-4. Некоторые другие методы разделения растворов	262

Глава восьмая**ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРОВ
В ТЕПЛОСИЛОВЫХ
И ХОЛОДИЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ**

8-1. Паросиловые установки	265
8-2. Абсорбционные холодильные установки	272

Список литературы**Предметный указатель**

280
281

ВЛАДИМИР АЛЕКСЕЕВИЧ КИРИЛЛИН
АЛЕКСАНДР ЕФИМОВИЧ ШЕИНДЛИН
ЭВАЛЬД ЭМИЛЬЕВИЧ ШПИЛЬРАЙН

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Редактор Д. Н. Каган

Редактор издательства Н. М. Пеунова

Оформление художника В. Н. Хомякова

Художественный редактор В. А. Гозак-Хозак

Технический редактор Н. Н. Хотулева

Корректор И. А. Володяева

ИБ № 987

Сдано в набор 25.09.79 Подписано в печать 08.04.80

Т-07135 Формат 70×90¹/16 Бумага типографская № 1

Гарн. шрифта литературная Печать высокая Усл.

печ. л. 21,06 Уч.-изд. л. 18,34+1 вкл. 1,60 Тираж

3000 экз. Заказ 298 Цена 1 р. 80 к.

Издательство «Энергия», 113114,
Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 10 Союзполиграф-
прома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли. 113114, Москва, М-114, Шлюзовая
наб., 10.

