

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

ЗАДАНИЕ 1. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

На основании справочных данных из КС для температурной зависимости давления насыщенного пара над жидкостью L определите:

- а) коэффициенты A и B в уравнении Клапейрона-Клаузиуса $\lg P = A - B/T$;
- б) теплоту испарения жидкости;
- в) температуру кипения при атмосферном давлении;
- г) давление насыщенного пара при температуре t .

В качестве примера - трихлоруксусная кислота
 CCl_3COOH

Сначала - составить таблицу для построения
зависимости $P = f(t, ^\circ\text{C})$

Данные из КС - таблица 24. Температура возгонки
или кипения некоторых веществ при давлении
ниже атмосферного или равном ему

№ п/п	Температура		$10^3/T,$ K^{-1}	 $P, \text{Па}$	$\lg(P, \text{Па})$
	 $t, ^\circ\text{C}$	$T = t + 273, \text{K}$			
1.	-	-		133	2,123
2.	76.0	349	2,865	667	2,824
3.	88.2	361,2	2,768	1333	3,124
4.	101.8	374.8	2,668	2666	3,425
5.	116.3	389.3	2,569	5333	3,726

...

Построение графика $\lg P = f(1000/T)$ Линейный
характер зависимости $\lg P = f(1/T)$
свидетельствует о выполнении основного
условия $\Delta H_{исп.} \neq f(T)$

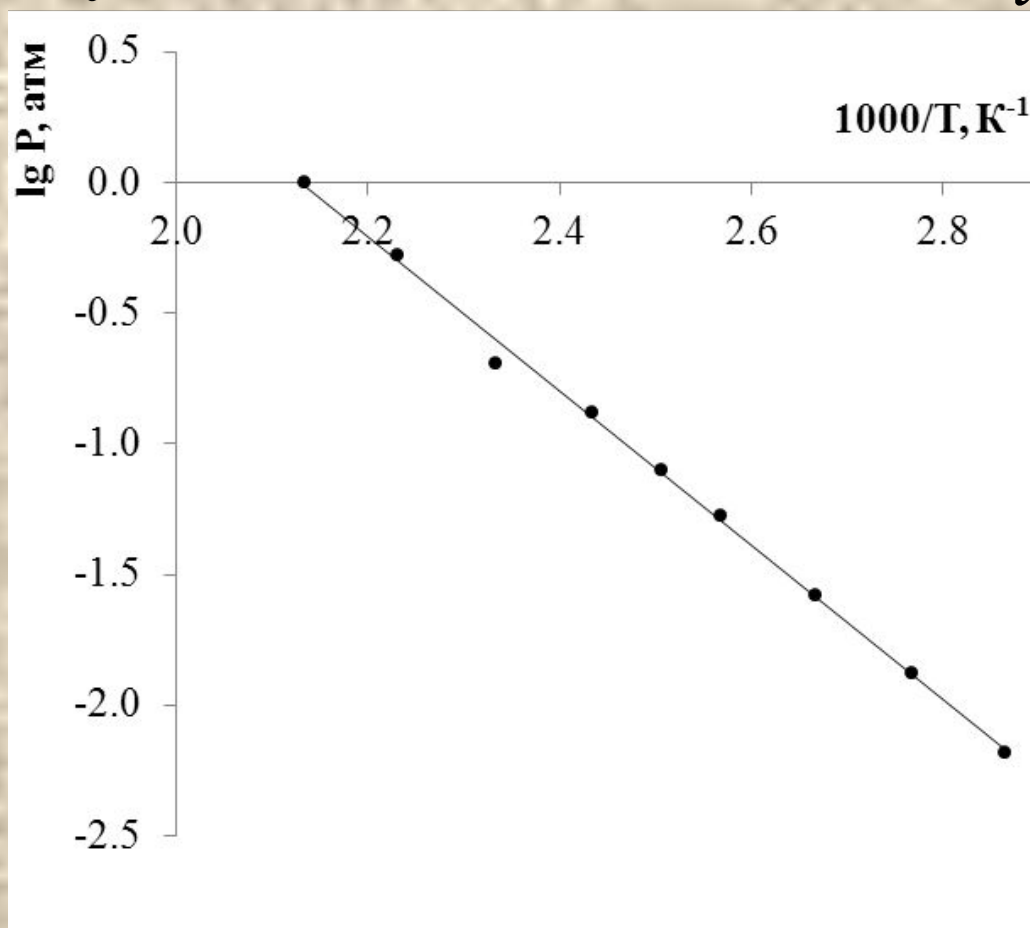
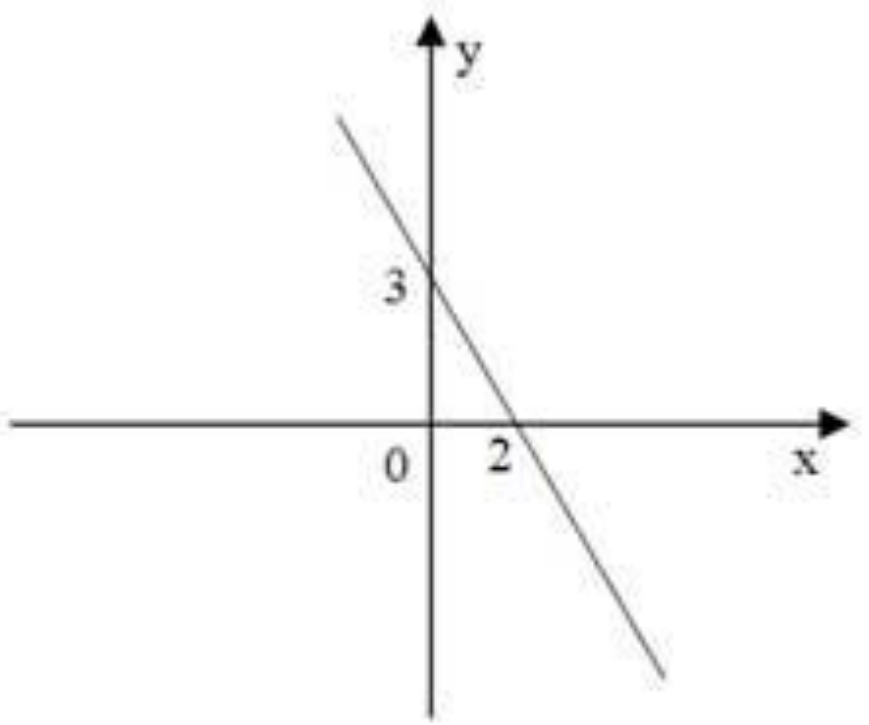


График – прямая
вида $y = a + bx$



Графически коэффициент **B** можно представить как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Он рассчитывается как отношение длины **противолежащего** катета к длине **прилежащего**.

При этом длины катетов выражаются в соответствии с величинами, отложенными по осям координат

A – отсекается по оси ординат при $x = 0$

$$\lg P = A' - \frac{B'}{T}$$

В этом выражении :

$$A' = \text{const}$$

$$B' = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{2.303 \cdot R}$$

Отсюда находим теплоту испарения
жидкости

После нахождения А и В становится известен вид температурной зависимости давления насыщенного пара для трихлоруксусной кислоты :

$$\lg P = 6,36 - 2983.1 / T$$

Полученное уравнение позволяет определить температуру кипения жидкости при заданном давлении

$$P_{\text{атм}} = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$$

$$\lg 1 = 6,36 - 2983.1 / T$$

$$\text{Откуда } T = 468,6 \text{ К}$$

Чтобы найти давление насыщенного пара при температуре **t**, подставляем нужную температуру в выражение

$$\lg P = 6,36 - 2983.1 / T$$

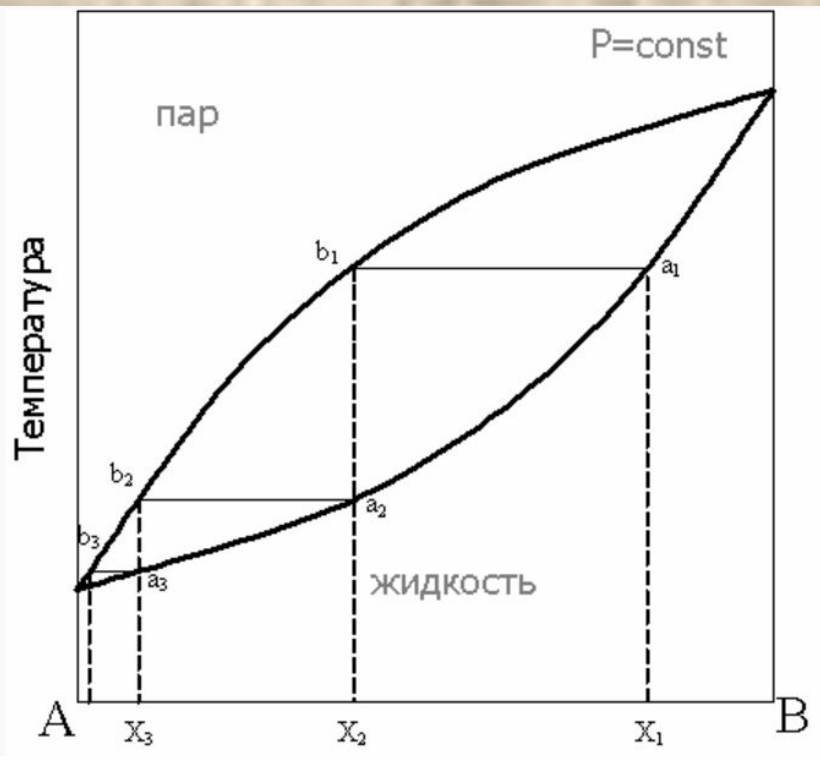
Теория растворов

- **закон Рауля –**

при $T = \text{const}$ парциальное давление насыщенного пара любого компонента идеального раствора (P_i) линейно возрастает с увеличением его мольной доли (X_i) в растворе

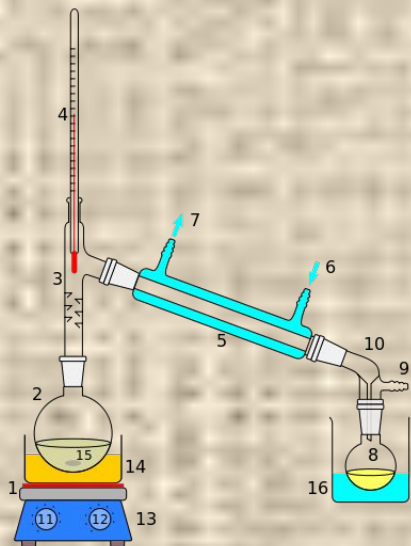
- **Первый закон Гиббса – Коновалова**

- пар по сравнению с жидким раствором, из которого он получен и с которым находится в равновесии, обогащен тем компонентом, прибавление которого к раствору понижает температуру кипения раствора при $P = \text{const}$ или повышает общее давление пара над раствором при $T = \text{const}$.

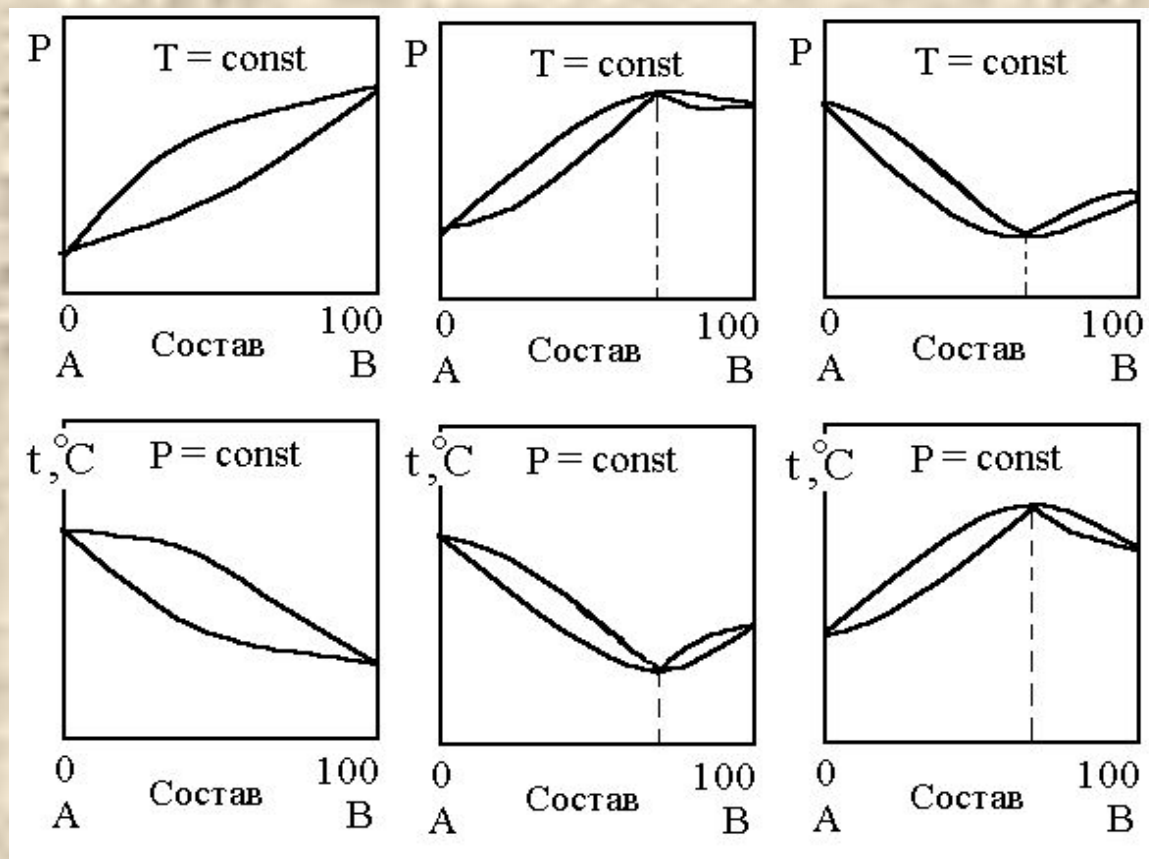


При нагревании исходной смеси состава X_1 кипение начнётся в точке a_1 . При этом состав первых порций пара соответствует точке b_1 . При конденсации этого пара образуется смесь состава X_2 , в которой доля компонента А выше, по сравнению с исходной смесью. Нагрев этой смеси приведёт к получению конденсата состава X_3 и так далее, вплоть до выделения чистого компонента А. Отметим, что при кипении смеси состава X_1 состав жидкости будет обогащаться компонентом В, соответственно температура кипящей жидкости будет повышаться до тех пор, пока в жидкости не останется только компонент В.

Последовательные перегонки в промышленных условиях объединены в один автоматизированный процесс в **дефлегмационных** и **ректификационных** колоннах.

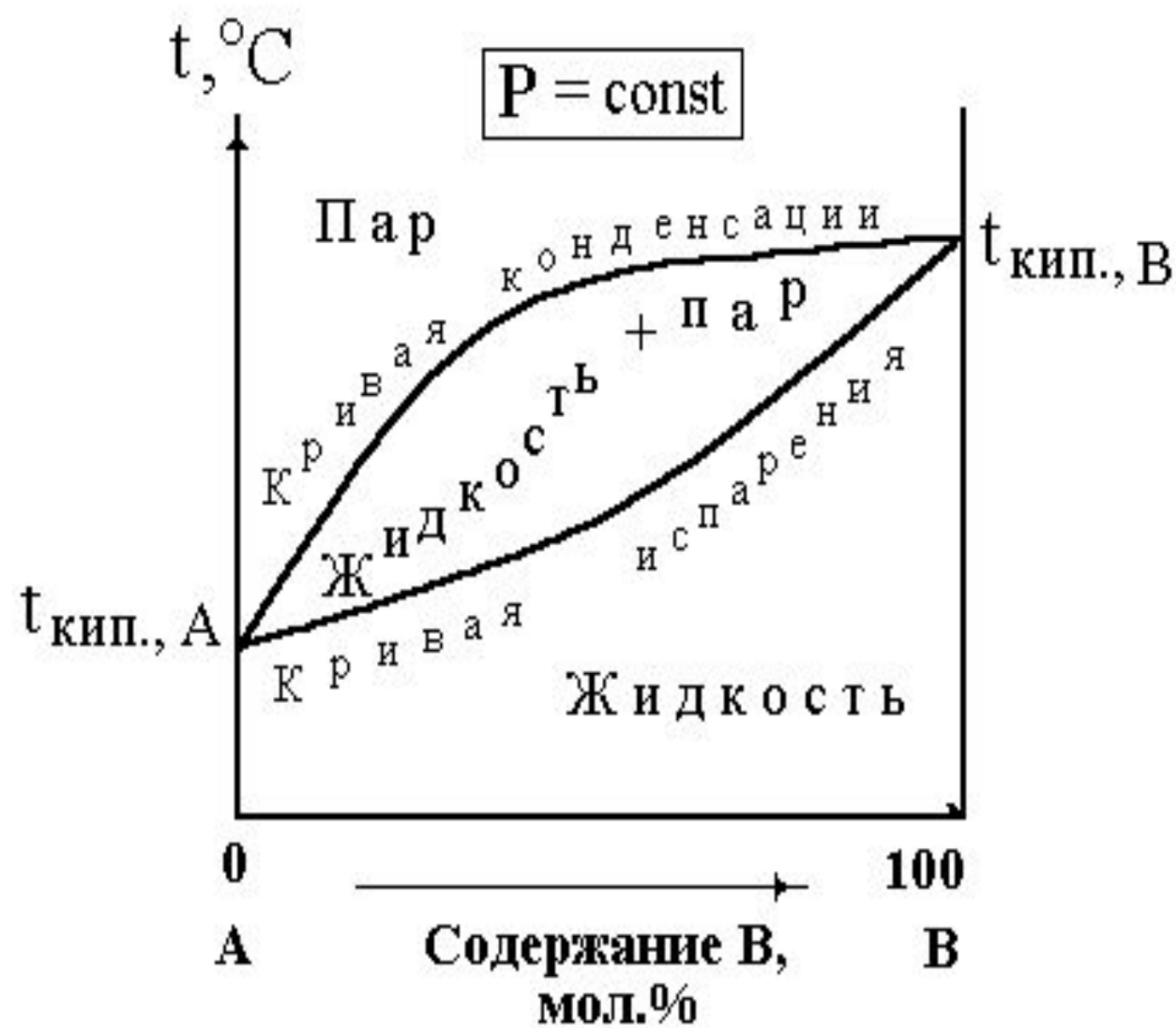


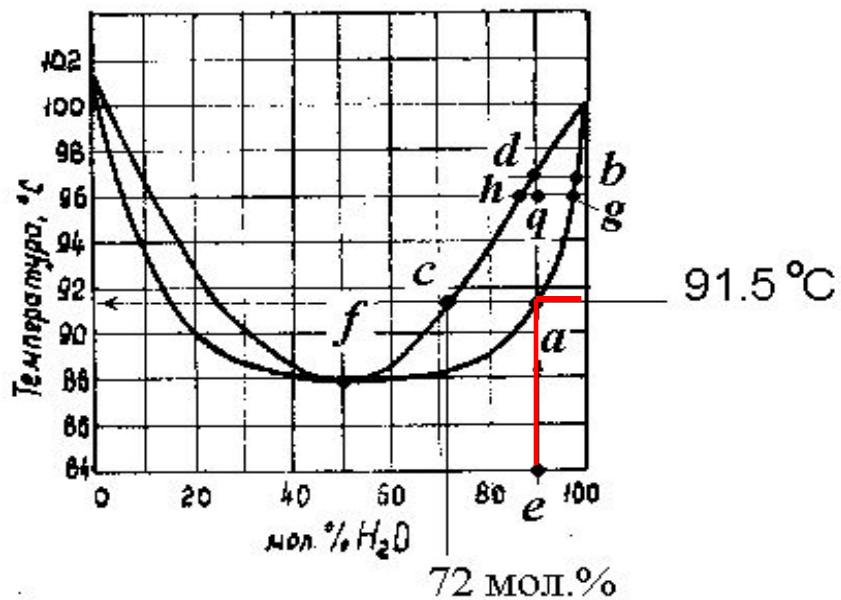
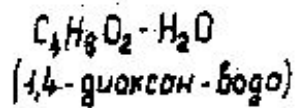
Второй закон Гиббса - Коновалова : Точкам максимума или минимума на диаграммах «давление насыщенного пара – состав» или «температура кипения состав» соответствуют растворы, состав которых одинаков с составом равновесного с ними пара. Такие растворы называются азеотропными.



ЗАДАНИЕ 2. ДИАГРАММЫ «ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ - СОСТАВ»

- Используя диаграммы «температура кипения – состав» при давлении $P = 1,01325 \cdot 10^5$ Па, определите:
- Число фаз и состав фаз в системах составов X_1 и X_2 при температурах t_1, t_2, t_3, t_4
- Число степеней свободы в системах составов X_1 и X_2 при температурах t_1, t_2, t_3, t_4 .
- При какой температуре закипит жидкость состава X_1 и каков будет состав пара в равновесии с кипящей жидкостью?
- Как будет изменяться состав жидкой и газообразной фазы по мере повышения температуры исходной жидкости?
- Соотношение между количеством жидкой фазы и газообразной фазы и каково количество молей веществ в фазах при температуре t_B для системы состава X_1 , если исходная масса смеси равна 22 кг?
- Какие вещества и в каком количестве можно получить при ректификации 22 кг жидкости состава X_1 ?
- Каким будет состав первых капель жидкости при конденсации пара состава X_1 ?
- Парциальные давления компонентов в смеси состава X_1 при температуре кипения, если раствор считать идеальным.
- Подчиняется ли система состава X_1 при температуре кипения закону Рауля и объясните причины отклонения от идеального раствора?

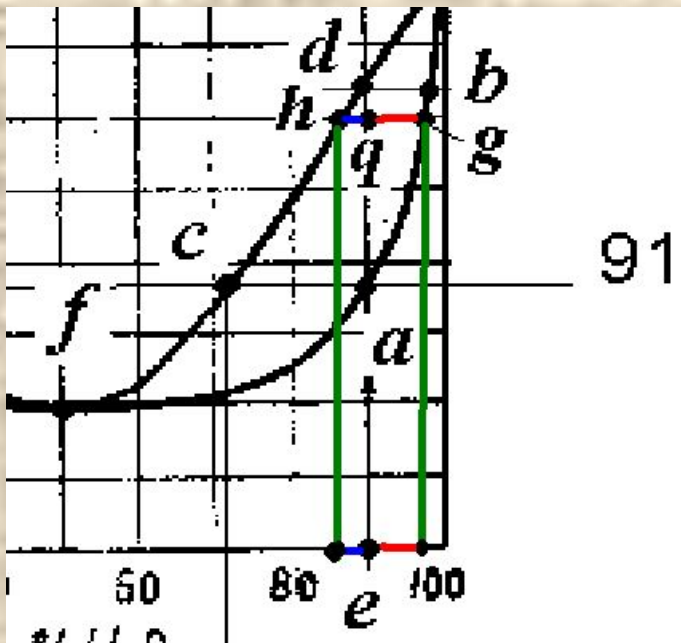




Чтобы найти $T_{\text{кип}}$ нужно провести перпендикуляр из точки на оси абсцисс соответствующей исходному составу жидкости до пересечения с кривой испарения, откуда далее провести перпендикуляр на ось ординат. Жидкость, содержащая 90 мол.% H_2O и 10 мол.% 1,4-диоксана при атмосферном давлении закипит при температуре $\sim 91.5^\circ C$.

По мере кипения составы жидкости и пара будут обогащаться водой: жидкость по линии ab , а пар - по линии cd . (Первый закон Гиббса-Коновалова)

Правило рычага - отношение масс (количеств вещества) равновесных сосуществующих фаз обратно пропорционально отношению длин отрезков, на которые фигуративная точка делит ноду, причем длины отрезков должны быть выражены в масс. %



$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{пара}}} = \frac{\text{длина отрезка } hq}{\text{длина отрезка } qg}$$

ЗАДАНИЕ 3. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ «ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ - СОСТАВ»

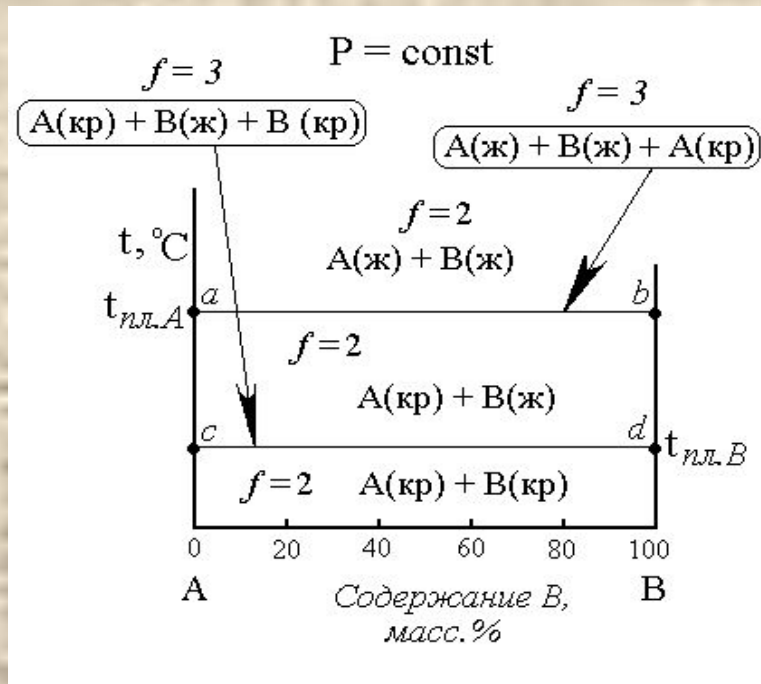


Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы веществ взаимно не растворимых ни в жидком, ни в твёрдом состояниях

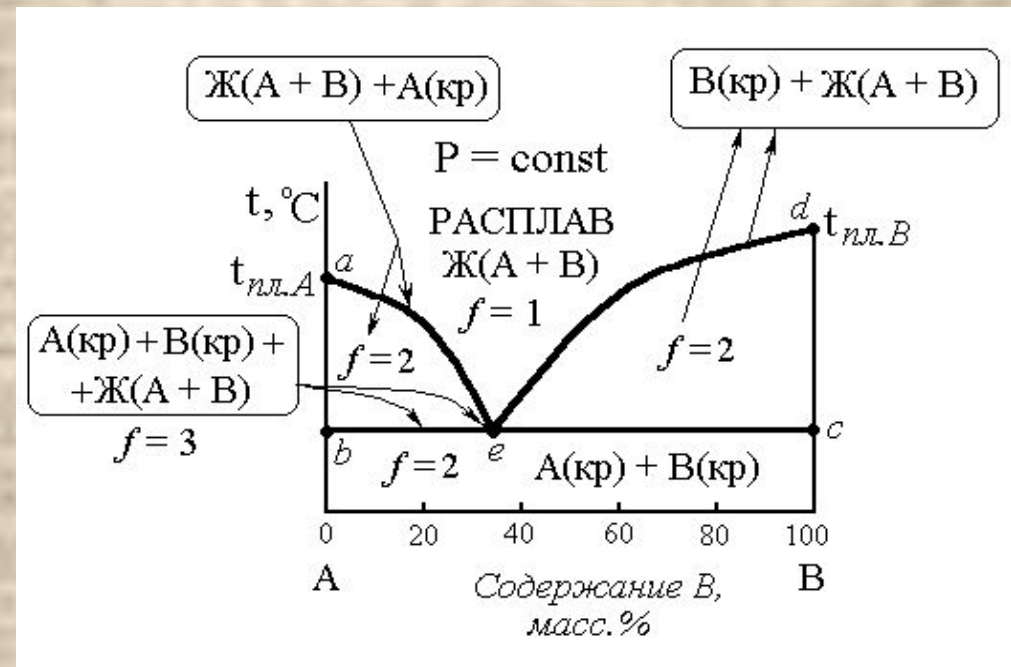
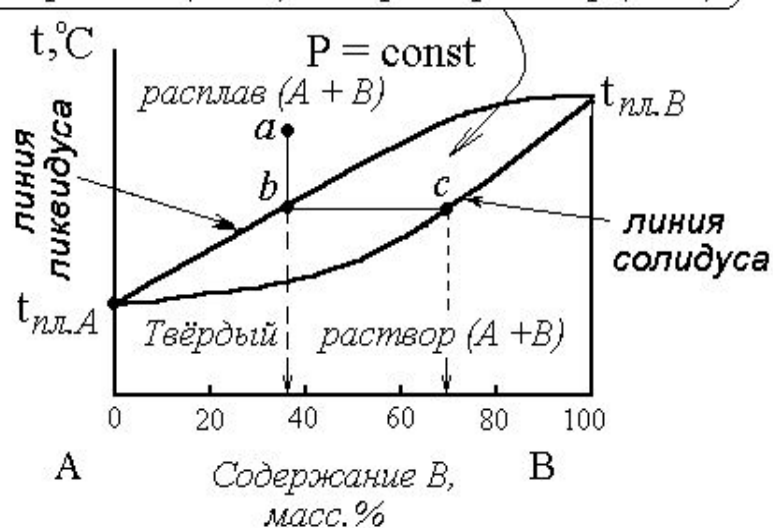


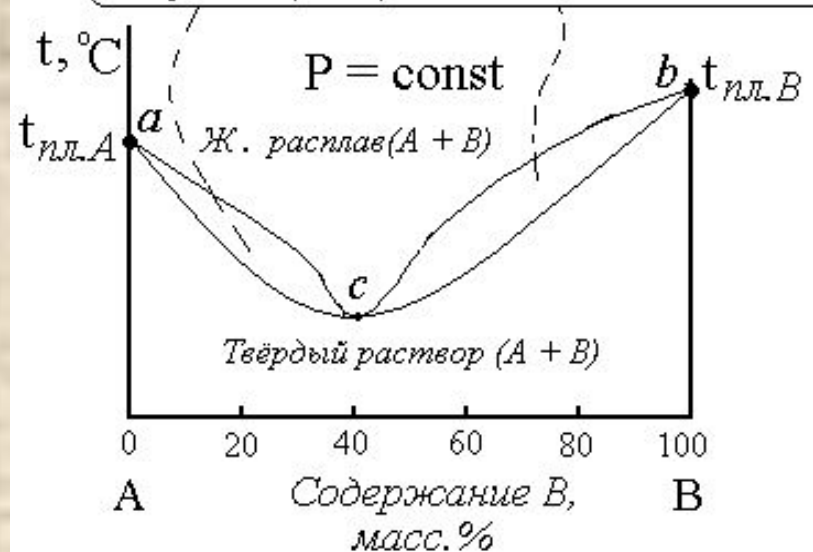
Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы веществ, неограниченно взаимно растворимых в жидком состоянии и не растворимых в твёрдом состоянии - **эвтектика**. Расплав насыщен сразу по двум компонентам - из жидкой фазы одновременно кристаллизуются две твёрдые фазы - кристаллы вещества А и кристаллы вещества В. В этом состоянии система не имеет степеней свободы

Ж. расплав (A + B) + Твёрдый раствор (A + B)



Диаграммы плавкости двухкомпонентной системы веществ неограниченно взаимно растворимых и в жидком, и в твёрдом состояниях

Ж. расплав (A + B) + Твёрдый раствор (A + B)



Точка c – в равновесии находятся две фазы – расплав и твёрдый раствор, каждая из них содержит два компонента, причем состав (концентрации компонентов) в жидкой и твёрдой фазах одинаковы

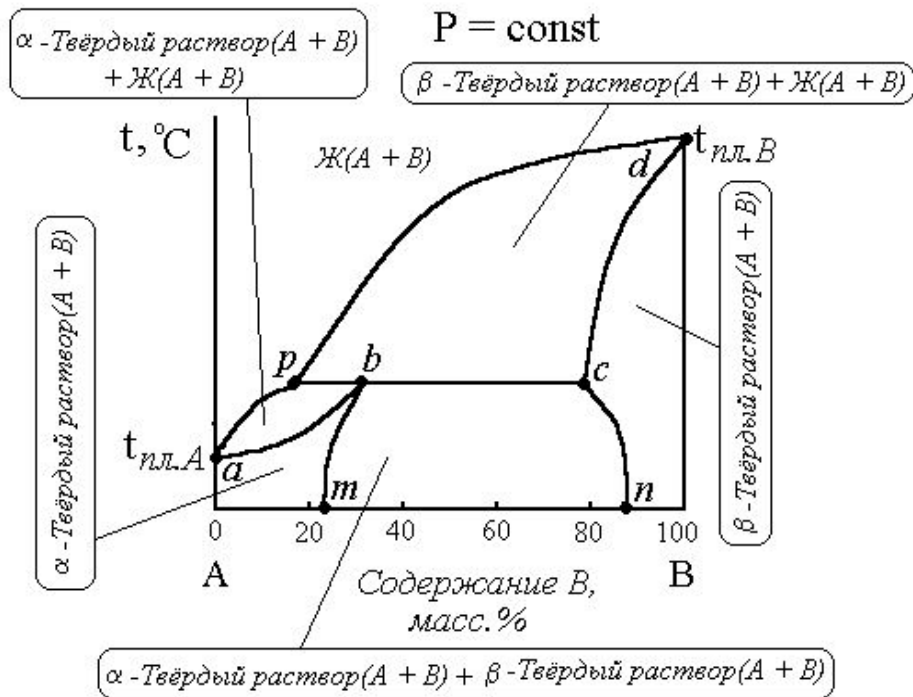


Диаграмма плавкости
двухкомпонентной системы веществ,
неограниченно взаимно растворимых
в жидком состоянии и ограниченно в
твёрдом

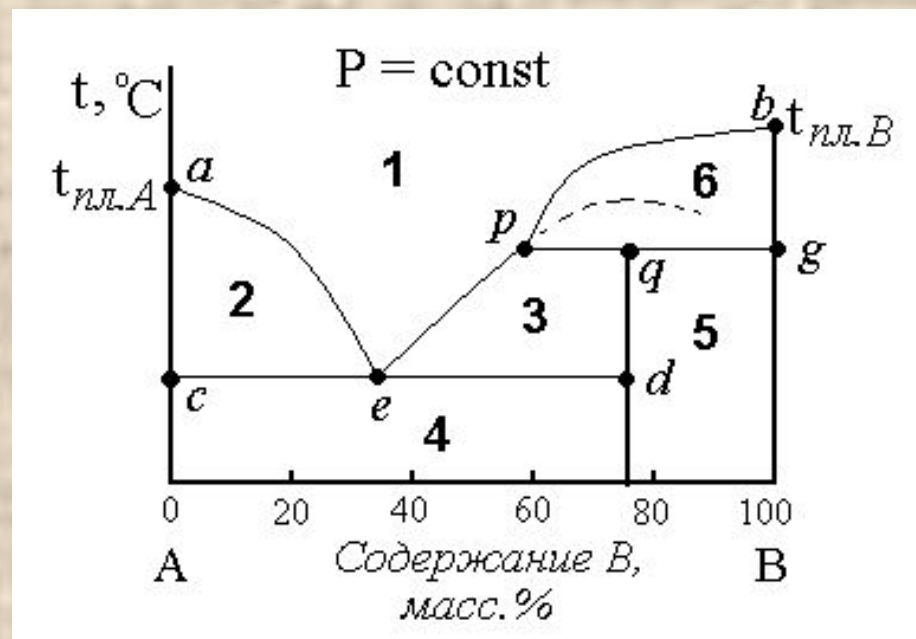
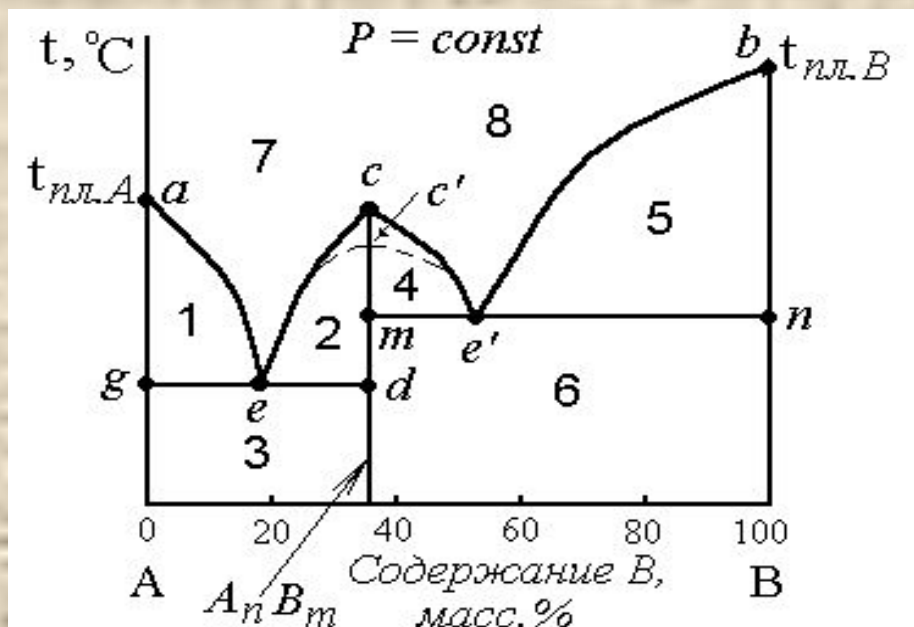


Диаграмма плавкости
двухкомпонентной системы
веществ, образующих
устойчивые химические
соединения

- Диаграммы плавкости для
веществ образующих
неустойчивые химические
соединения, плавящиеся
инконгруэнтно (с разложением)