

## **7. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.**

### **РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ**

Фазовыми диаграммами называют графическое изображение условий (температуры  $T$ , давления  $P$ , химического состава  $x$  и др.), при которых в равновесной термодинамической системе, состоящей из одного или нескольких компонентов, существуют однородные состояния вещества (фазы) с различающимися физико-химическими свойствами. Фазовая диаграмма показывает

- какие индивидуальные вещества, химические соединения, твердые, жидкие или газовые растворы образуют независимые компоненты системы,
- при каких условиях такие фазы и их гетерогенные смеси являются термодинамически устойчивыми,
- при каких значениях термодинамических переменных происходят фазовые превращения веществ.
- каково отношение количеств сосуществующих фаз, составляющих гетерогенную смесь веществ.

Такие сведения необходимы для решения многих научных и прикладных задач, поэтому фазовые диаграммы широко используются в химии, металлургии, материаловедении, геохимии и других областях науки и техники. Фазовые диаграммы изучают экспериментально или рассчитывают методами химической термодинамики по данным о термодинамических свойствах составляющих систему веществ. В руководстве представлены обе эти возможности изучения фазовых равновесий.

### **I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ**

Фазы представлены на фазовых диаграммах в виде областей, ограниченных кривыми или поверхностями, расположенными в пространстве независимых термодинамических переменных, обычно это  $T$ ,  $P$  и мольные доли компонентов  $x$ . Число координатных осей полной фазовой диаграммы системы с  $k$  компонентами равно  $k + 2$ . Для изображения многомерных фазовых диаграмм на плоскости пользуются их сечениями и проекциям, которые строятся при определенных ограничениях на независимые переменные. Рассматриваемые ниже  $(T, x)$ -диаграммы двухкомпонентных систем являются сечениями трехмерной  $(P, T, x)$ -диаграммы при постоянном давлении  $P$ . Если это давление выше, чем давления насыщенных паров веществ в системе, то в равновесии могут находиться только конденсированные фазы – жидкие или кристаллические. Свойства конденсированных фаз практически не зависят от давления вплоть до высоких значений  $P$ . Поэтому конкретное значение  $P$  при построении  $T, x$ -диаграмм обычно не указывается.

Теоретические основы построения фазовых диаграмм даны в работах Дж. В. Гиббса в 80-х годах XIX века. Им же сформулировано «правило фаз», часто применяющееся при экспериментальных исследованиях фазовых диаграмм:

*число сосуществующих фаз ( $p$ ) в системе из  $k$  компонентов с фиксированным числом переменных  $n$  не превышает сумму  $k + n$*

или: 
$$f = k - p + 2, \quad (1)$$

где  $f$  – число степеней свободы системы. В двухкомпонентной системе ( $k = 2$ ) в равновесии могут находиться четыре, три, две или одна фаза ( $p = 4, 3, 2, 1$ ). Если считать давление постоянным, то

$$f = k - p + 1; \quad (2)$$

при  $k = 2$  возможны  $p = 3, 2, 1$ .

#### Связь между энергией Гиббса системы и видом фазовой диаграммы.

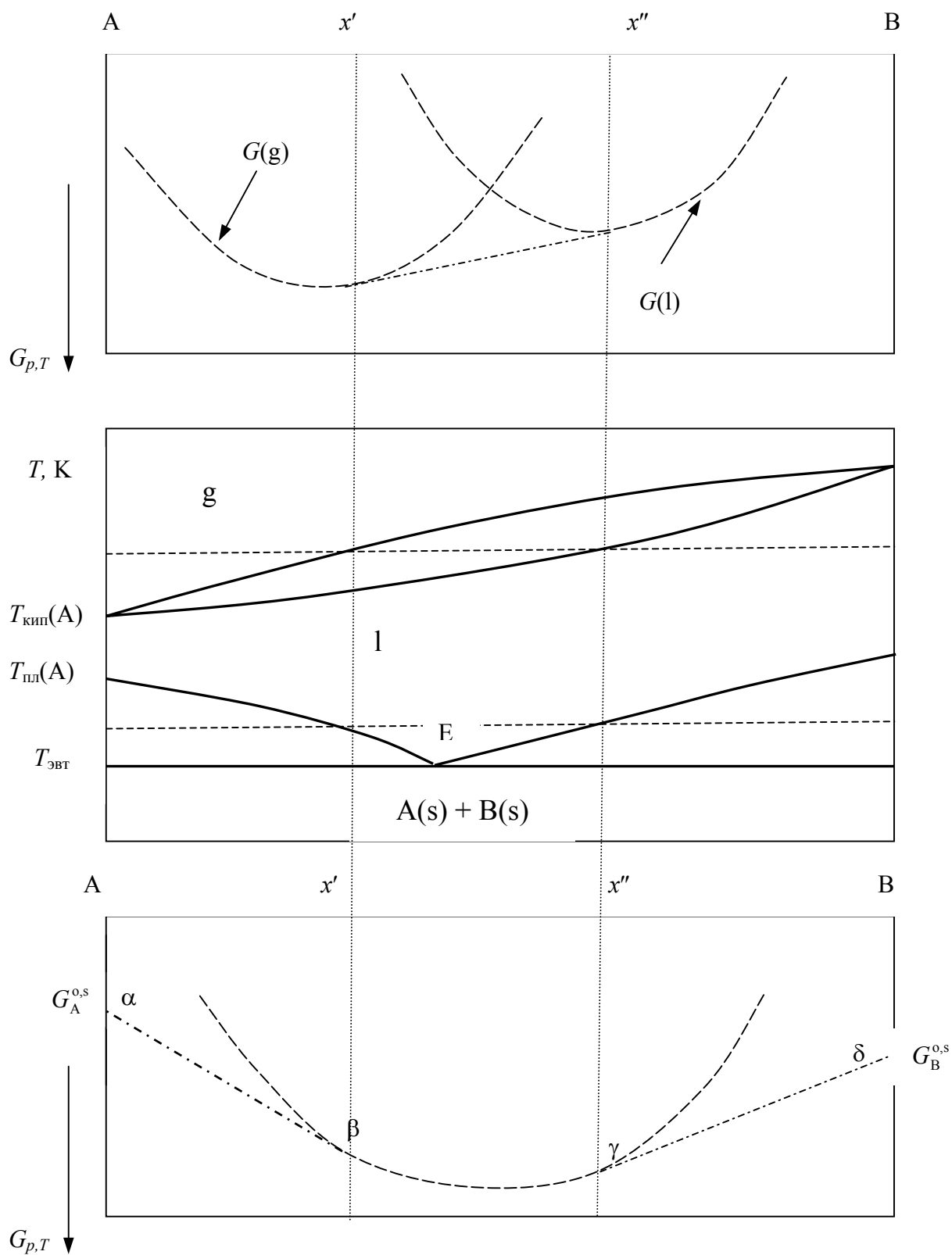
Вид ( $P, T, x$ )-диаграммы и ее сечений однозначно определяется энергиями Гиббса фаз, которые могут образовываться (при любых условиях) в рассматриваемой системе

Из второго закона термодинамики непосредственно следует, что при заданных  $P, T, x$  из всего множества возможных (виртуальных) фаз термодинамически устойчивыми являются фазы или их гетерогенные смеси, обеспечивающие минимальное значение энергии Гиббса всей системы. На рис.1 изображена схема такой «конкуренции» фаз в системе А-В. В центре расположена фазовая диаграмма, на которой представлены все образующиеся в системе фазы – пар (g), жидкость (l) и кристаллические вещества А(s) и В(s).

На нижнем графике схематично изображено положение линий энергий Гиббса жидкой и кристаллических фаз ( $s_A$  и  $s_B$ ) при температуре выше  $T_{эвт}$ , но ниже температур плавления компонентов  $T_{пл}(A)$  и  $T_{пл}(B)$ . На рис.1 видно, что в интервале составов  $x' < x < x''$  вне конкуренции находится фаза жидкости и индивидуальные компоненты при  $x = 0$  и  $x = 1$ . Однако при  $0 < x < x'$  и  $x'' > x > 1$  минимальное значение энергии Гиббса имеют не отдельные фазы, а их гетерогенные смеси а+l и b+l. Линия  $\alpha\beta\gamma\delta$  – это энергия Гиббса системы; она является *выпуклой функцией* состава  $x$  (функция называется выпуклой, если прямая, соединяющая две любые ее точки, располагается не ниже графика функции). Как видно, кривая энергии Гиббса системы состоит из участков, соответствующих энергиям Гиббса отдельных фаз и прямых линий, являющихся касательными к энергиям Гиббса этих термодинамически устойчивых фаз. Выпуклость функции всей системы, в соответствии со 2-м законом термодинамики, обеспечивает устойчивость ее состояний. На верхнем графике схематично показано положение линий энергий Гиббса жидкой (l) и паровой (g) фаз при температуре, промежуточной между температурами кипения компонентов  $T_{кип}(A)$  и  $T_{кип}(B)$ , и их выпуклая огибающая – энергия Гиббса всей системы. Как видно из рисунка., при

огибающая - энергия Гиббса всей системы. Как видно из рисунка., при составах  $0 < x < x'$  устойчив пар, а при  $x'' > x > 1$  - жидкость. В интервале составов  $x' < x < x''$  минимуму энергии Гиббса системы отвечает гетерогенная смесь из жидкого и газового растворов состава  $x'$  и  $x''$ .

Таким образом, из всего множества виртуальных фаз число фаз термодинамически устойчивых при каждом составе  $x$  соответствует упомянутому выше правилу фаз.



**Рис.1.** Взаимосвязь между энергией Гиббса двухкомпонентной системы и ее фазовой диаграммой.

### Построение кривой равновесия жидкость-пар

Определение условий сосуществования жидкости и пара в двухкомпонентной системе является основой расчета ряда технологических процессов, например, дистилляции жидких смесей. При расчетах равновесий жидкость – пар в двухкомпонентной системе строят трехмерные диаграммы «температура – давление – состав». Для практического использования наиболее удобными являются их плоские сечения:  $P$ - $x$  при фиксированной температуре, и  $T$ - $x$  при фиксированном давлении.

#### Диаграмма $P$ - $x(y)$

Сечение  $P$ - $x(y)$  ( $x$  – мольная доля компонента В системы А-В в жидкости,  $y$  – то же в паре,  $T = \text{const}$ ) можно построить по результатам измерений давления паров над растворами заданного состава или рассчитать из условий фазового равновесия. График представляет собой две линии, описывающие зависимость общего давления пара в двухкомпонентной системе от состава жидкости,  $P(x)$ , и от состава пара,  $P(y)$ , при постоянной температуре. (см. рис.2 и рис 3 - слева).

Рассмотрим простейшую систему, в которой «идеальный» газ, состоящий из атомов А и В, находится в равновесии с «идеальным» жидким раствором А-В. Из законов Рауля и Дальтона следует, что общее давление  $P$  над раствором является линейной функцией состава идеального раствора (рис. 2)

$$P = (1 - x)p_A^s + xp_B^s = p_A^s + x(p_B^s - p_A^s), \quad (3)$$

где  $p_A^s$  и  $p_B^s$  - давление насыщенного пара компонентов А и В.

Состав пара  $y$  описывается выражениями

$$y = \frac{p_B}{P} = \frac{p_B^s x}{p_A^s(1 - x) + p_B^s x} = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (1 - y) = \frac{p_A}{P} = \frac{1 - x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (4)$$

где  $\alpha = \frac{p_B^s}{p_A^s}$  – коэффициент однократного разделения. Отношение мольных долей компонентов паровой фазы составляет

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{(1 - x)p_A^s}{xp_B^s}, \quad (5),$$

т.е. у идеальных растворов состав пара отличается от состава жидкости (при различающихся давлениях насыщенного пара компонентов), как и у неидеальных растворов. Если зависимость давления насыщенного пара  $i$ -го чистого вещества от температуры описать уравнением

$$\ln p_i^s = A_i - B_i / T. \quad (8)$$

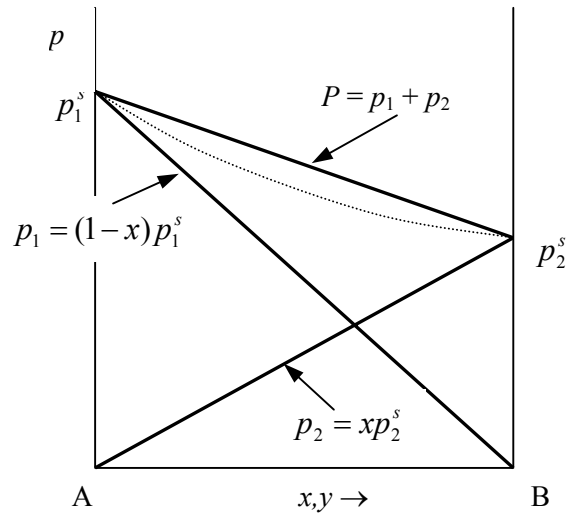
с параметрами  $A_i, B_i$ , то для идеальных растворов получается:

$$P(x) = (1-x) \exp(A_A - B_A / T) + x \exp(A_B - B_B / T), \quad (6)$$

$$P(y) = \frac{x}{y} \exp(A_B - B_A / T), \quad (7)$$

В случае неидеальных растворов вместо мольных долей  $x_i$  используют активности  $a_i$ .

Отличие состава пара от состава жидкости позволяет разделять компоненты системы с помощью процесса многократного перегонки раствора.



**Рис.2.** Зависимость общего и парциальных давлений пара над двухкомпонентным идеальным раствором от состава жидкости (сплошные линии) и общего давления от состава пара (пунктирная линия).

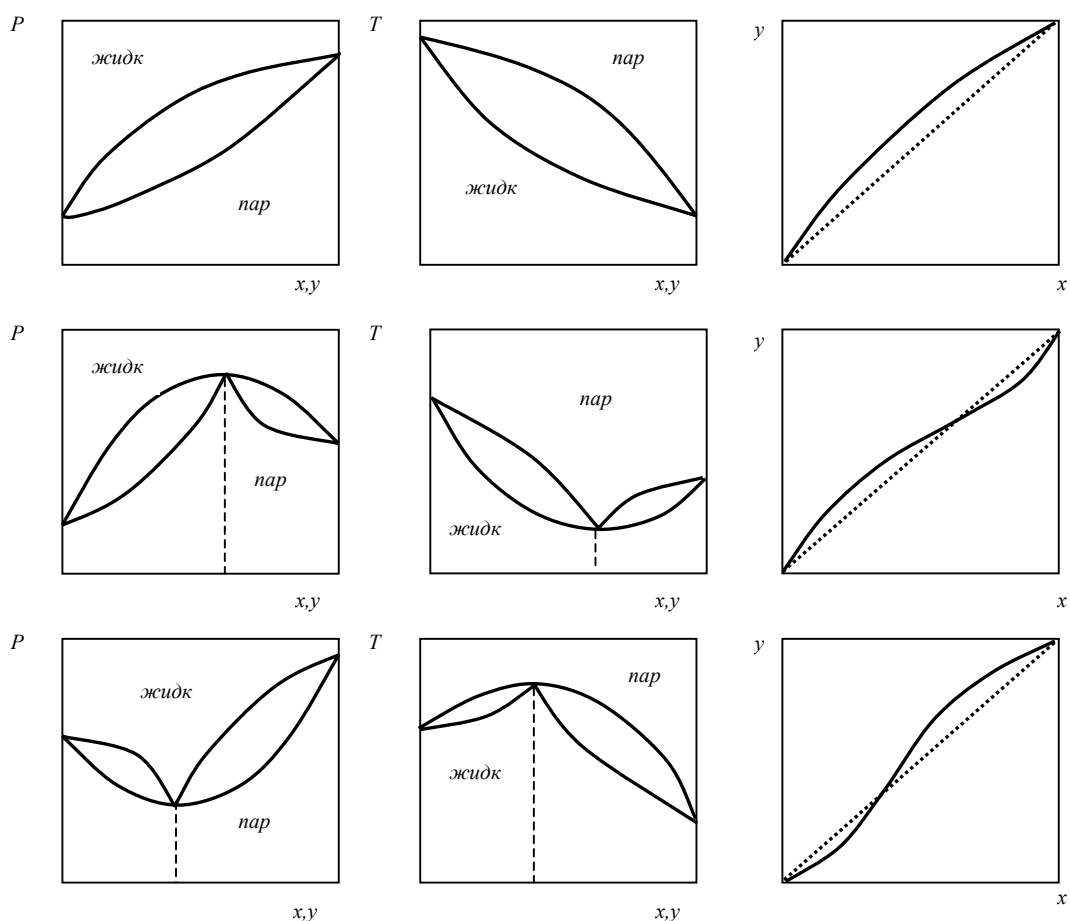
### Диаграмма $T$ - $x(y)$

Это сечение трехмерной  $P$ - $T$ - $x(y)$ -диаграммы также изображается двумя линиями, описывающими зависимости температуры равновесия жидкость–пар в двухкомпонентной системе от состава жидкости,  $T(x)$ , и от состава пара,  $T(y)$ , при постоянном давлении  $P$  (см. среднюю колонку графиков рис 3). Температура равновесия – это температура кипения двухкомпонентного раствора при выбранном фиксированном  $P$ . В случае идеальных жидких и газовых растворов для расчета состава жидкости и равновесного с ней пара при температуре кипения  $T_{\text{кип}}$  можно пользоваться следующими уравнениями:

$$x = \frac{P - p_A^s}{p_B^s - p_A^s} = \frac{P - \exp(A_A - B_A / T_{\text{кип}})}{\exp(A_B - B_B / T_{\text{кип}}) - \exp(A_A - B_A / T_{\text{кип}})}, \quad (9)$$

$$y = \frac{p_B}{P} = \frac{x \cdot \exp(A_B - B_B / T_{\text{кип}})}{P}. \quad (10)$$

Графики соответствующих зависимостей приведены в правой колонке на рис.3.



**Рис.3.** Диаграммы состав – давление пара, состав - температура кипения, состав пара - состав жидкости различных типов систем

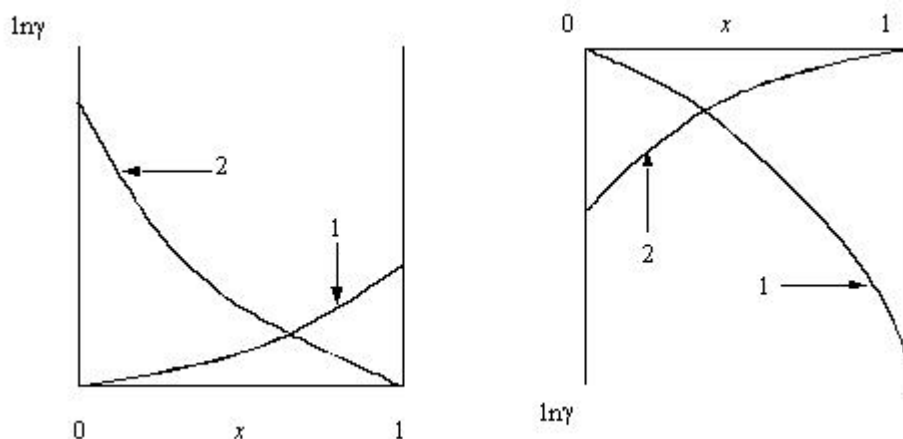
Большинство газовых растворов можно считать идеальными, в то время как конденсированная фаза, как правило, проявляет отклонения от идеального поведения. Эти отклонения можно описать с помощью взаимосвязанных термодинамических функций – активностей ( $a_i$ ), коэффициентов активностей ( $\gamma_i$ ) или избыточных функций – энергии Гиббса и химических потенциалов компонентов ( $G^{\text{ex}}$ ,  $\mu_i^{\text{ex}}$ ):

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right) = \frac{p_i}{p_i^s}, \quad \gamma_i = \exp\left(\frac{\mu_i^{\text{ex}}}{RT}\right) = \frac{a_i}{x_i} = \frac{p_i}{x_i p_i^s} = \frac{p_i}{p_i^{\text{id}}}, \quad G^{\text{ex}} = RT((1-x) \ln \gamma_1 + x \ln \gamma_2),$$

где  $p_i^{\text{id}}$  – давление насыщенного пара  $i$ -го компонента над идеальным раствором того же состава  $x$ . Коэффициенты активности могут быть рассчитаны по результатам измерений общего давления пара над смесью летучих веществ, если известен состав газовой фазы. Для двухкомпонентного раствора:

$$\gamma_A = \frac{P(1-y)}{p_A^s(1-x)}, \quad \gamma_B = \frac{P \cdot y}{p_B^s x}. \quad (11)$$

Типичные зависимости логарифмов коэффициентов активности от состава жидкой фазы представлены на рис.4.



**Рис.4.** Типичные зависимости коэффициентов активности компонентов р-ра от концентрации в двухкомпонентном растворе.

При  $\gamma > 1$  говорят, что система имеет положительные, а при  $\gamma < 1$  – отрицательные отклонения от идеальности. В случае значительных отклонений от идеального поведения на кривых фазовых равновесий возможно появление экстремумов, положение которых определяется свойствами компонентов ( $p_i^s$ ) и значениями параметров взаимодействия  $a_i$ . Положительным отклонениям соответствует максимум, отрицательным – минимум на кривой равновесия жидкость-пар. Растворы, отвечающие по составу экстремальным точкам, называют *азеотропами* (нераздельно кипящими). В точке азеотропа состав жидкости совпадает с составом пара (второй закон Коновалова), при кипении состав и температура кипения азеотропа постоянны, а изменение внешнего давления приводит к изменению состава азеотропа. При подсчете числа степеней свободы в азеотропной точке надо учитывать условие равенства составов паровой и жидкой фазы, поэтому  $f = 2 - 2 + 1 - 1 = 0$ , т.е. при заданном внешнем давлении система инвариантна. При наличии экстремальных точек полное разделение смеси перегонкой.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа включает построение фазовой диаграммы «температура кипения – состав пара – состав жидкости» при постоянном давлении на основании опытных данных, расчет коэффициентов активности компонентов и параметров взаимодействия компонентов жидкой фазы, расчет  $P$ - $x$ -диаграммы двухкомпонентной системы при фиксированной температуре. В качестве объектов исследования рассматривают системы: 1) хлороформ – гексан, 2) хлороформ – ацетон, 3) бензол – метилэтилкетон, 4) изопропанол – циклогексан, 5) этилацетат – циклогексан, 6) метилэтилкетон – циклогексан.

В сухих и чистых колбах с притертыми пробками емкостью 20 мл готовят 11 жидкостей. Для этого смешивают компоненты в следующих объемных пропорциях:

9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 (т.е. с шагом в 10 об.%).

В две колбы помещают индивидуальные компоненты. Так как при построении фазовых диаграмм по оси ординат откладывают мольные доли, необходимо провести пересчет от объемных долей к мольным по формуле:

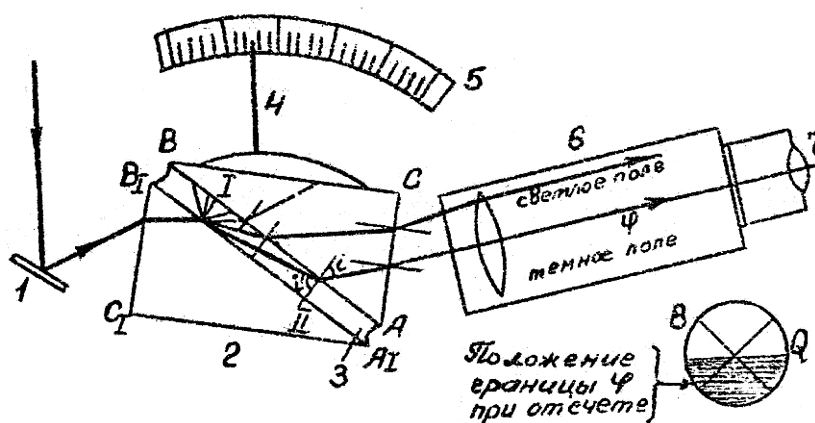
$$x = \frac{1}{\frac{M_1}{M_2} \frac{d_2}{d_1} \frac{1}{V} + \left[ 1 - \frac{M_1}{M_2} \frac{d_2}{d_1} \right]},$$

где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го компонента,  $d_i$  – плотность чистой жидкости при температуре опыта  $T$ . Составы приготовленных смесей заносятся в соответствующие столбцы таблицы 1 результатов. Далее проводятся измерения показателя преломления приготовленных смесей. Эти данные используются в качестве калибровочных при определении состава паровой фазы. При этом предполагают, что показатель преломления смеси линейно зависит от объемной доли второго компонента раствора.

Определение показателя преломления ( $n$ ) проводится в рефрактометре Аббе, схема которого изображена на рис.5. Для получения сопоставимых данных при каждом определении  $n$  следует добиваться такого взаимного расположения призм I, II и оси трубы, чтобы граница светлого и темного поля проходила все время через перекрестие, имеющиеся в зрительной трубе. Шкала проградуирована, поэтому перемещающийся указатель сразу же дает значение показателя преломления испытуемой жидкости. Полученные значения заносятся в таблицу результатов. Далее, используя стандартное программное обеспечение (например, EXCELL, ORIGIN и т.п.) строится график зависимости  $n = f(V_2)$ , с помощью метода наименьших квадратов определяются параметры регрессии (см. *Статистическая обработка данных эксперимента*). В дальнейшем с ее помощью рассчитывается состав паровой фазы.

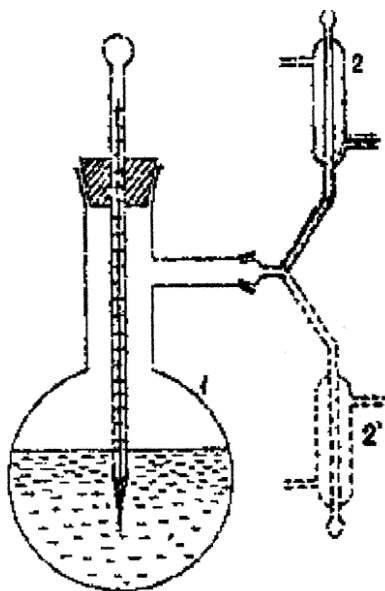
После построения калибровочной кривой можно приступать к измерению температур кипения смесей. Для этого используется прибор, изображенный на рис.6. Он состоит из колбы 1, термометра 2 и холодильника 3. В укрепленную на штативе колбу вливают 10-15 мл одной из приготовленных смесей. Во избежание перегрева жидкости в сосуд добавляют немного мелких кусочков фарфора или стеклянные капилляры (запаянным концом вверх). Капилляры должны занимать вертикальное или наклонное положение. Затем горло колбы закрывается пробкой с термометром, причем шарик термометра должен быть погружен в жидкость. К колбе присоединяется холодильник с проточной водой, а под колбу подводится печь. После того, как температура закипевшей жидкости перестает изменяться, холодильник переводят в положение 2'. В заранее приготовленную пробирку отбирают 5-8 капель конденсата,

после чего пробирку закрывают пробкой, а холодильник возвращают в прежнее положение. Кипячение продолжается еще несколько минут, еще раз фиксируется температура кипения, полученные значения  $T_{\text{кип.нач.}}$ ,  $T_{\text{кип.кон.}}$  заносятся в таблицу результатов. Различие в значениях  $T_{\text{кип.}}$  не должно превышать 1 градус. Опыты повторяют с остальными смесями. Состав паровой фазы определяют по калибровочной кривой, измеряя показатели преломления конденсатов.



**Рис.5.** Схема рефрактометра Аббе:

1 – зеркало, 2 – система призм, 3 – тонкий слой жидкости между призмами, 4 – указатель, 5 – шкала, 6 – оптическая труба, 7 – окуляр, 8 – расположение границы между светлым и темным полем при отсчете показателя преломления.



**Рис.6.** Прибор для отбора проб паровой фазы: 1 – колба с раствором, 2, 2' – холодильник

На основании полученных данных строится график «температура кипения – состав пара – состав жидкости» при постоянном давлении, равном атмосферному. Необходимые для расчетов параметры уравнения Антуана для индивидуальных веществ приведены в таблице в конце руководства.

### III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента заносятся в таблицу 1 и наносятся на график в виде  $T, x$ -диаграммы изученной двухкомпонентной системы.

**Таблица 1.** Координаты кривых фазового равновесия «жидкость-пар».

Состав жидкой фазы по 2-му компоненту		Температура кипения, °C			Показатель преломления		Состав пара
Об. %	Мол. %	до отбора	после отбора	средняя	исх.р-р	конденсат	

Расчет коэффициентов активности проводится по формулам (11), приведенным в теоретическом введении. Полученные значения  $\ln \gamma_A$  и  $\ln \gamma_B$  заносятся в таблицу 2 и наносятся на график. Обратите внимание, что численные значения коэффициентов активности определены при различных температурах (температурах кипения смесей), поэтому, строго говоря, алгебраические операции с ними корректны только в том случае, когда принимается гипотеза о независимости значений коэффициентов активности от температуры.

**Таблица 2.** Коэффициенты активности компонентов раствора.

Состав жидкой фазы, $x$	$\ln \gamma_A$	$\ln \gamma_B$

#### Расчет параметров термодинамической модели раствора

Для нахождения неизвестных параметров можно использовать различные термодинамические свойства, поскольку они связаны между собой термодинамическими соотношениями<sup>1</sup>:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad H = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,n},$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_i \neq n_j}, \quad \mu_A = G - x \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_{p,T_j}, \quad \mu_B = G + (1-x) \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_{p,T_j}. \quad (12)$$

При аналитическом выражении термодинамических свойств растворов отличия неидеальных растворов от идеальных выражается в том, что термодинамических соотношениях появляются дополнительные слагаемые или множители, содержащие так называемые «параметры взаимодействия компонентов». Например, значение единственного параметра взаи-

<sup>1</sup> При выводе этих формул использовано свойство характеристичности энергии Гиббса

модействия  $a_{00}$  в «регулярном» растворе можно определить с помощью любой из перечисленных ниже функций. Энергия Гиббса образования (смешения компонентов) такого раствора при  $T = \text{const}$  описывается выражением

$$\begin{aligned}\Delta_f G(x, T) &= \Delta_{\text{mix}} G(x, T) = \\ &= RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + RT((1-x)\ln \gamma_A + x\ln \gamma_B) =, \\ &= RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + x(1-x)a_{00}\end{aligned}\quad (13)$$

относительный химический потенциал и коэффициент активности компонента А

$$\Delta\mu_A(x, T) = RT\ln(1-x) + x^2 a_{00}, \quad \gamma_A = \exp\{x^2 a_{00} / RT\}, \quad (14)$$

относительный химический потенциал и коэффициент активности компонента В

$$\Delta\mu_B(x, T) = RT\ln x + (1-x)^2 a_{00}, \quad \gamma_B = \exp\{(1-x)^2 a_{00} / RT\}. \quad (15)$$

Обычно значения параметров взаимодействия подбирают так, чтобы удалось описать все имеющиеся данные в пределах погрешностей их определения. Если какие-либо данные описать не удастся, модель усложняется, т.е. увеличивается число варьируемых параметров  $a_i$ . Если несколько моделей позволяют описывать экспериментальные данные одинаково хорошо, выбирают ту, которая содержит меньшее число параметров.

#### Расчет равновесия жидкости и пара.

Условия равновесия записываются через абсолютные значения функций Гиббса, в то время как экспериментально определяются относительные значения, известные с точностью до постоянной величины. При расчетах равновесий термодинамические потенциалы разных фаз системы сравниваются между собой, такое сопоставление корректно только тогда, когда функции имеют единый уровень отсчета для всех участвующих в расчете фаз. Например, если в системе образуются пар и жидкость, удобно за уровень отсчета выбрать смесь жидких компонентов. Тогда образование пара из жидких компонентов можно представить как последовательность двух процессов – испарения компонентов и смешение газов. Энергия Гиббса переход из жидкого состояния в идеальный газ (пар) описывается выражением:

$$\Delta G_i^{l \rightarrow g} = \Delta_v H_i - T\Delta_v S_i = -RT\ln(p_i^s), \quad (16)$$

а энергия Гиббса смешения взятых в соответствующих количествах идеальных газов составит:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} G(g) &= \\ (1-x)\Delta\mu_A + x\Delta\mu_B &= (1-x)RT\ln p_A + xRT\ln p_B = RT\{(1-x)\ln(1-x)P + x\ln xP\} = \\ &= RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x + \ln P\} = -T\cdot S_{\text{id}} + RT\ln P.\end{aligned}\quad (17)$$

Суммирование энергий Гиббса двух этих стадии процесса приводит к выражению для энергии Гиббса образования пара из жидких компонентов:

$$G(v) - (1-x)\mu_A^{o,l} - x\mu_B^{o,l} = RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} + RT(\ln P - (1-x)\ln p_A^s - x\ln p_B^s). \quad (18)$$

Так как за уровень отсчета свойств фаз выбраны взаимно растворимые жидкие компоненты, то относительно них энергия Гиббса идеального жидкого раствора:

$$G(l) - (1-x)\mu_A^{o,l} - x\mu_B^{o,l} = RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\}. \quad (19)$$

Практическое использование этих выражений при расчете равновесия жидкость-пар в системе бензол-хлорбензол разобрано в Примере 1.

### Пример 1.

Рассчитайте  $P$ - $x$ -диаграмму ( $T = 350$  K) двухкомпонентной системы бензол – хлорбензол. Известно, что компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, образуют идеальный раствор. Давления насыщенных паров в интервале температур описываются уравнениями Антуана:

$$\lg p_{C_6H_6} \text{ (bar)} = 4.72853 - 1660.652/(T - 1.461), \quad T \text{ (K)}$$

$$\lg p_{C_6H_5Cl} \text{ (bar)} = 4.11083 - 1435.675/(T - 55.124)$$

*Решение:*

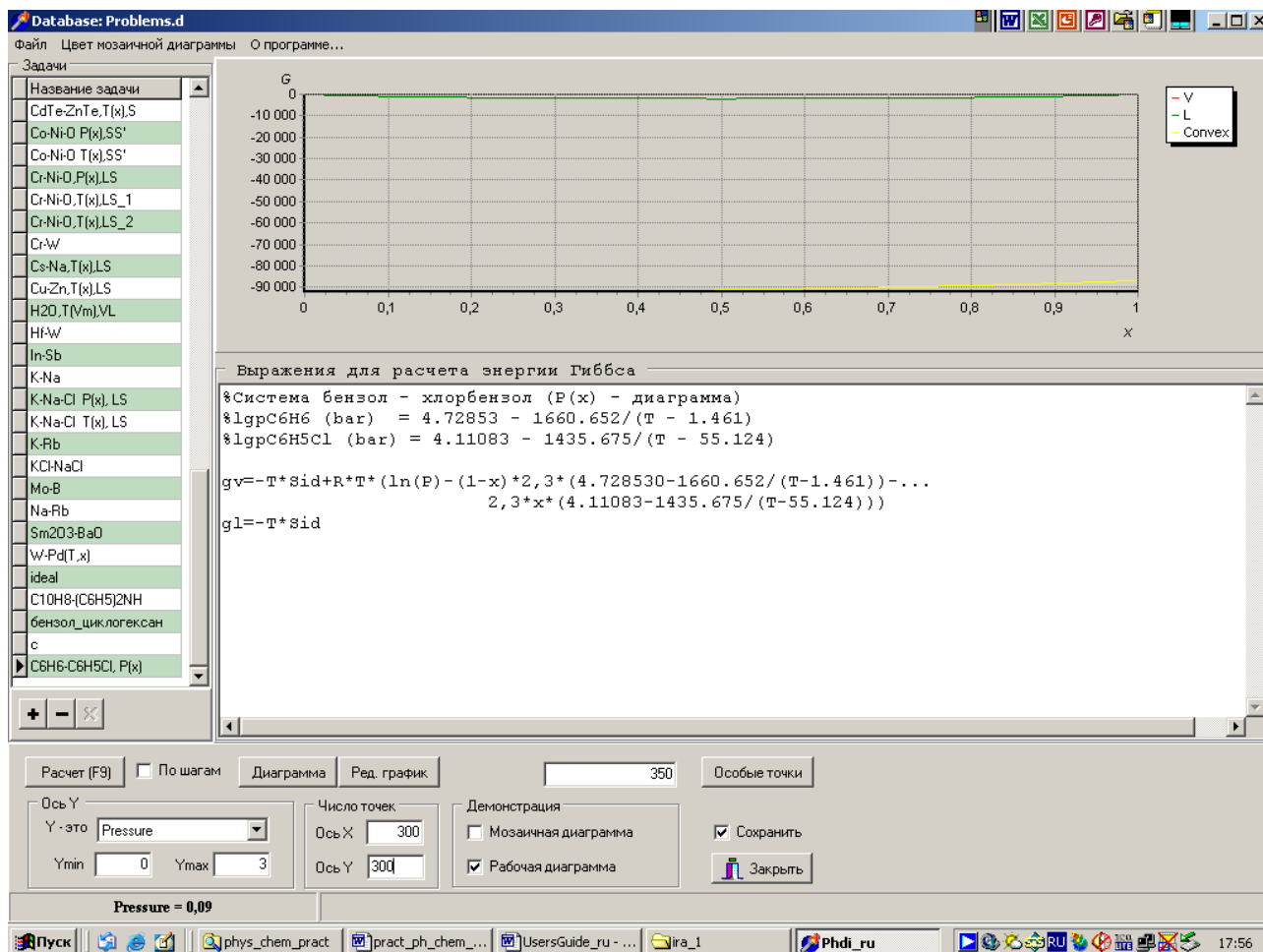
Воспользуемся для расчета программой PhDi. Энергии Гиббса пара, отсчитанная относительно жидких компонентов записываются в виде:

$$G(v) - (1-x)\mu_A^{o,l} - x\mu_B^{o,l} = RT\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\} + \\ + RT\{\ln P - 2.3\cdot(1-x)\cdot(4.72853 - 1660.652/(T - 1.461)) - 2.3\cdot x\cdot(4.11083 - 1435.675/(T - 55.124))\}.$$

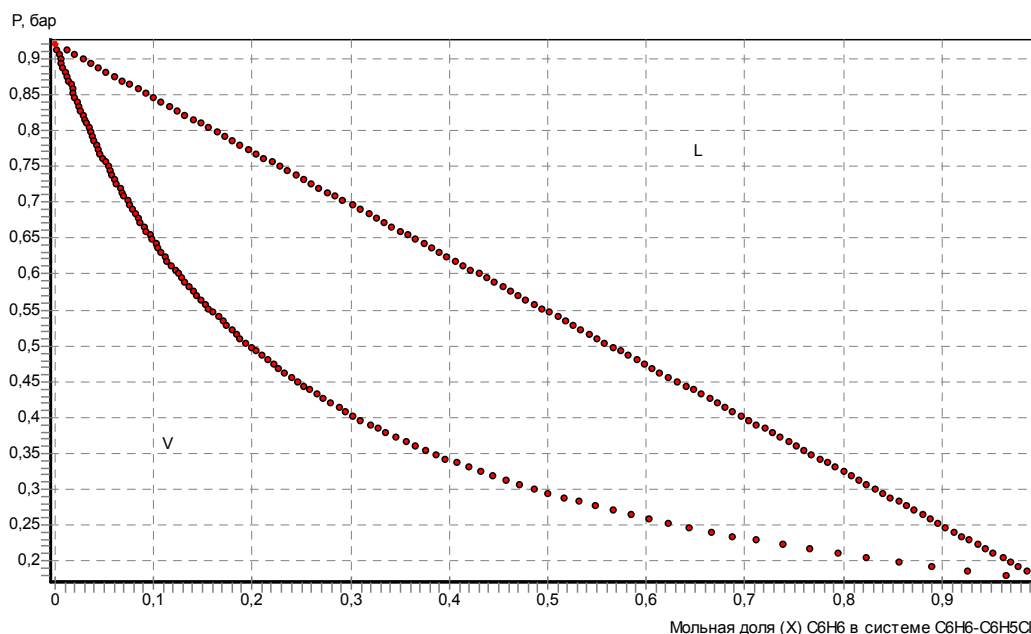
Для жидкой фазы энергия Гиббса, отсчитанная относительно индивидуальных жидких компонентов записывается следующим образом

$$G(l) - (1-x)\mu_A^{o,l} - x\mu_B^{o,l} = RT\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\}$$

Далее открываем рабочее окно программы PhDi, вводим название системы в окно «Название задачи», в окно «Выражения для расчета энергии Гиббса» вводим функции  $G(l)$  и  $G(g)$ , отсчитанные относительно жидких компонентов (т.е. выражения, стоящие в правых частях двух последних уравнений). Обозначаем произведение  $RT\{(1-x)\cdot\ln(1-x) + x\cdot\ln x\}$  как  $-T\cdot Sid$ . Выбираем координаты, в которых строится график ( $Y$  – это давление), интервал давлений ( $0 \div 2$  K), температура (350 K), устанавливаем число точек (300 по оси  $X$  и столько же - по оси  $Y$ ) и кнопкой F9 запускаем программу. Рабочее окно программы приведено ниже.



Результат расчета представлен на следующем рисунке



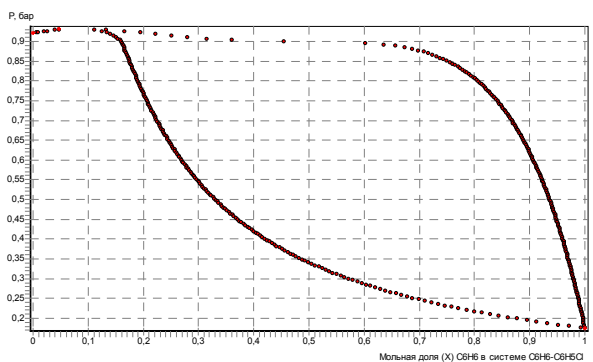
Если бы раствор компонентов нельзя было описать в рамках идеальной модели, то потребовались бы более сложные зависимости, изменилось бы выражение для энергии Гиббса жидкой фазы и вид фазовой диаграммы. Например, если бы эти же два вещества образовывали

атермальный раствор с параметром взаимодействия, равным 16.5 или –16.5, то энергии Гиббса жидкой фазы записывались бы в рабочем окне программы следующим образом:

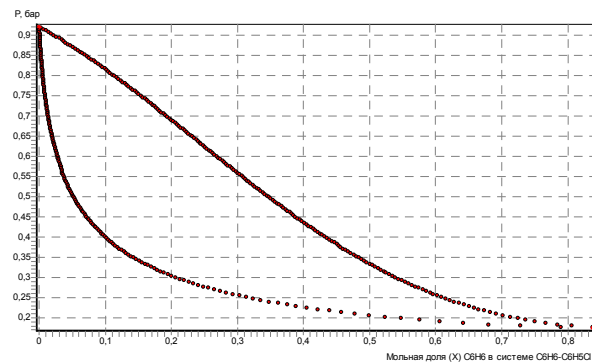
$$gl = -T \cdot S_{id} + x \cdot (1 - x) \cdot 16.5 \cdot T \quad \text{или} \quad gl = -T \cdot S_{id} - x \cdot (1 - x) \cdot 16.5 \cdot T.$$

Рассчитанные фазовые диаграммы приведены ниже:

$$a_{01} = 16.5$$



$$a_{01} = -16.5$$



Таким образом, вид фазовой диаграммы существенно зависит от типа межчастичных взаимодействий, численными характеристиками которых являются параметры взаимодействия.

#### IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Далее, в зависимости от задания преподавателя, определяются параметры взаимодействия  $a_i$  и рассчитываются  $T$ - $x$  и  $P$ - $x$  диаграмма исследованной системы. Так как все предлагаемые в практикуме смеси образуют растворы, по свойствам незначительно отличающиеся от идеальных, для их описания достаточно проверить, подчиняются ли они модели регулярных растворов. Для этого необходимо заполнить вспомогательную таблицу

$x$	$\gamma_A$	$\mu_A^{ex}$	$\mu_A^{ex}/x^2$	$\gamma_B$	$\mu_B^{ex}$	$\mu_B^{ex}/(1-x)^2$
	$a_{00} = \frac{\sum_1^k \mu_A^{ex} / x^2}{k}$			$a_{00} = \frac{\sum_1^k \mu_B^{ex} / (1-x)^2}{k}$		

где  $k$  – число точек, использованных при расчете.

При расчете параметров взаимодействия следует использовать данные для составов в интервале 0.25÷0.75, так как коэффициенты активности вблизи чистых компонентов определяются с относительно большой ошибкой. Результаты расчета приводятся в виде графиков  $T$ - $x$  и  $P$ - $x$ -диаграмм исследуемой системы. На  $T$ - $x$ -диаграмму следует нанести экспериментально полученные точки фазовых кривых.

## VI. ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕСЯ ПРИ РАСЧЕТАХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Физические свойства индивидуальных веществ и параметры уравнения Антуана

$$\lg(p/\text{мм. рт. ст.}) = A - (B / (T + C))$$

для давления насыщенных паров

Вещество	M	d	n <sub>D</sub>	T <sub>кип</sub>	A	B	C
Хлороформ	119.39	1.489	1.4457	61.0	6.90328	1163.00	227.0
Гексан	86.17	0.660	1.3754	68.7	6.87773	1171.53	224.37
Бензол	78.11	0.879	1.5017	80.0	6.91210	1214.61	221.20
Ацетон	58.08	0.792	1.3591	56.0	7.19038	1233.40	230.00
Этанол	46.07	0.789	1.3610	80.0	8.24169	1652.60	230.0
Изопропиловый спирт	60.90	0.785	1.3776	82.0	8.78200	2097.97	269.70
CCl <sub>4</sub>	153.84	1.595	1.4610	76.7	6.93390	1245.00	230.00

Параметры уравнения Антуана  $\lg(p/\text{бар}) = A - (B / (T + C))$

для давления насыщенных паров индивидуальных веществ

(по данным NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Вещество	Формула	A	B	C	T, K
хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	4.20772	1233.129	-40.953	215.0 ÷ 334.4
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.00266	1171.530	-48.784	286.18 ÷ 342.69
циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3.17125	780.637	-107.29	315.70 ÷ 353.90
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4.72583	1660.652	-1.461	333.4 ÷ 373.4
метилэтилкетон	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.98940	1150.207	-63.904	314.5 ÷ 370.5
Ацетон	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	4.42448	1312.253	-32.445	259.16 ÷ 507.60
этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.22809	1245.702	-55.189	288.73 ÷ 348.98