

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут
Хімічних технологій та інженерії



Фізична хімія

Лекція 10

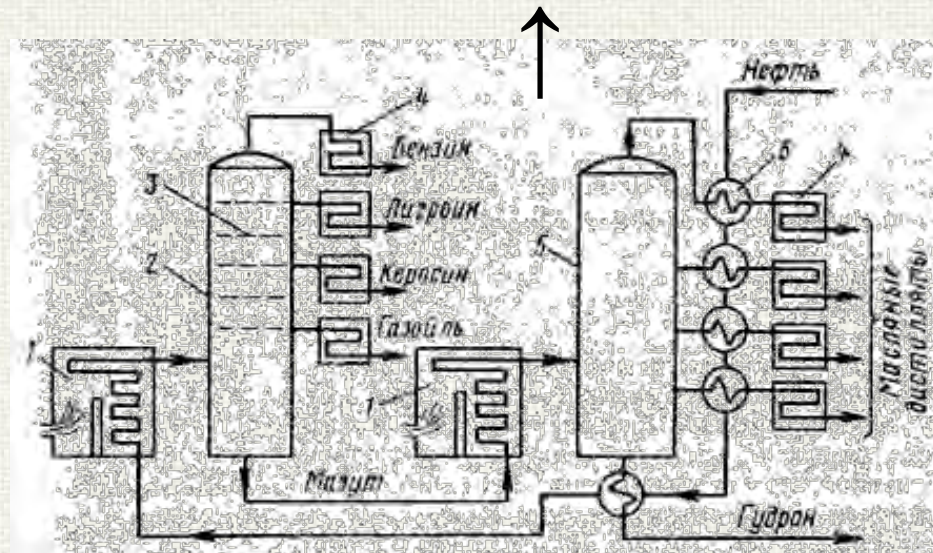
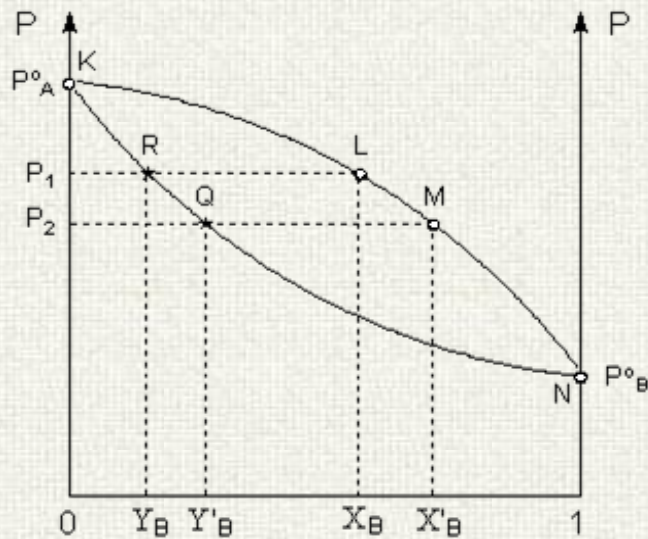
Діаграми стану двохкомпонентних систем. Розчини

Харків 2025

ЗМІСТ

1. Рівноваги у розчинах рідин
2. Загальний тиск пари над рідиною
3. Правило важеля
4. Склад рівноважної пари над розчином
5. 1-й і 2-й закони Коновалова. Закон Вревського
6. Перегонка подвійних рідких розчинів 1-го типу
7. Ректифікація суміші летких рідин
8. Перегонка подвійних рідких розчинів 2-го типу
9. Рівновага рідина - рідина.
10. Правило Алексеєва

Вихідні мотиви: алгоритм перегонки нафти



(remember) Загальний тиск пари над рідиною



Джон Дальтон
(1766 — 1844)

Закон Дальтона : Загальний тиск пари над рідкою сумішшю дорівнює сумі парціальних тисків компонентів :

$$P = \sum_{i=1}^n p_i = p_1 + p_2 + \cdots + p_n$$

З урахуванням $X_A^P + X_B^P = 1$, маємо:

$$P_{\text{заг}} = P_A + P_B = P_A^0 \cdot X_A^P + P_B^0 \cdot X_B^P$$

(remember):

Загальний тиск пари над рідиною

$$P_{\text{заг}} = P_B^0 \cdot X_B^P + P_A^0(1 - X_B^P) = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0)X_B^P$$

Рівняння свідчить, що загальний тиск змінюється лінійно із зміненням складу рідини X_B^P , але склад пари різниться від складу рідини, що знаходиться в рівновазі.

Парціальні тиски компонентів у парі мають вигляд

$$P_A = P_{\text{заг}} X_A^P \text{ та } P_B = P_{\text{заг}} X_B^P,$$

де X_A^P та X_B^P - мольні долі компонентів А і В в парі над сумішшю.

(remember):

Загальний тиск пари над рідиною

З вищенаведеного отримаємо:

$$X_B^П = (P_B^0 \cdot X_B^P) / (P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0)X_B^P), \text{ а } X_A^П = 1 - X_B^П$$

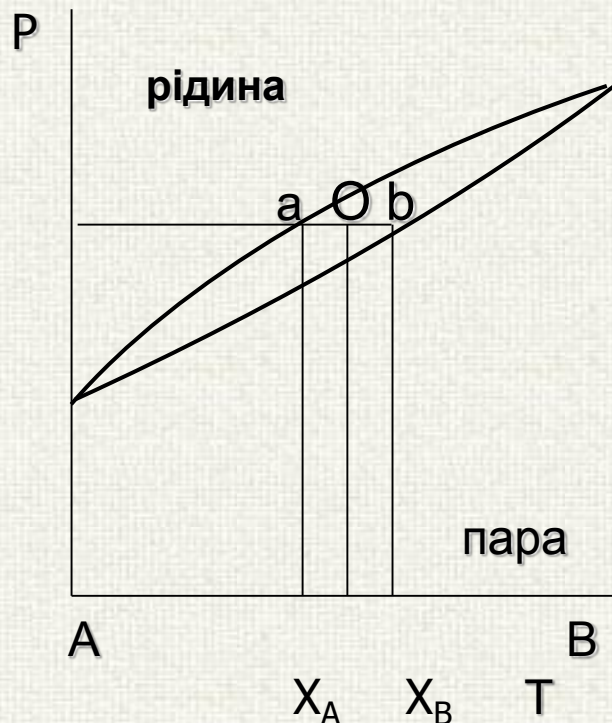
За допомогою одержаного рівняння можна зв'язати склад пари компонентів А і В зі складом рідини:

$$\begin{aligned} P_{\text{заг}} &= P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0)X_B^P = \\ &= P_A^0 + [(P_B^0 - P_A^0) P_A^0 X_B^П] / [P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) X_B^П] (*) \end{aligned}$$

При аналізі процесів розділення рідин методом дистиляції необхідно знати залежність між складом пари і складом рідини, тому обидві фазові діаграми поєднують в одну.

(remember):

Загальний тиск пари над рідиною



Верхня лінія носить назву **лінія рідини**, а нижня – **лінія пари**. Цими лініями площа діаграми розділена на три поля: верхнє поле – рідина, нижнє – пара.

Будь яка фігуративна точка відбиває склад двох фаз, що знаходяться у рівновазі рідина – пара. Склад цих фаз визначається координатами точок, що лежать на перетині ізобари, що проходить через фігуративну точку, та лініями рідини і пари.

Така ізобара носить назву **коннода** - це відрізок **ab**, який відбиває співіснування у фігуративній точці O в рівновазі двох фаз – рідини складу X_A , та пари складу X_B .

Склад рівноважної пари над розчином

Якщо розглядати співвідношення складу розчину і складу рівноважної пари, то можна довести, що в загальному випадку мольна частка компонента в розчині X_i не співпадає з мольною часткою компонента в парі Y_i .

$$Y_B = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{P_B}{P}$$

Підставимо сюди відоме рівняння (*) і одержимо:

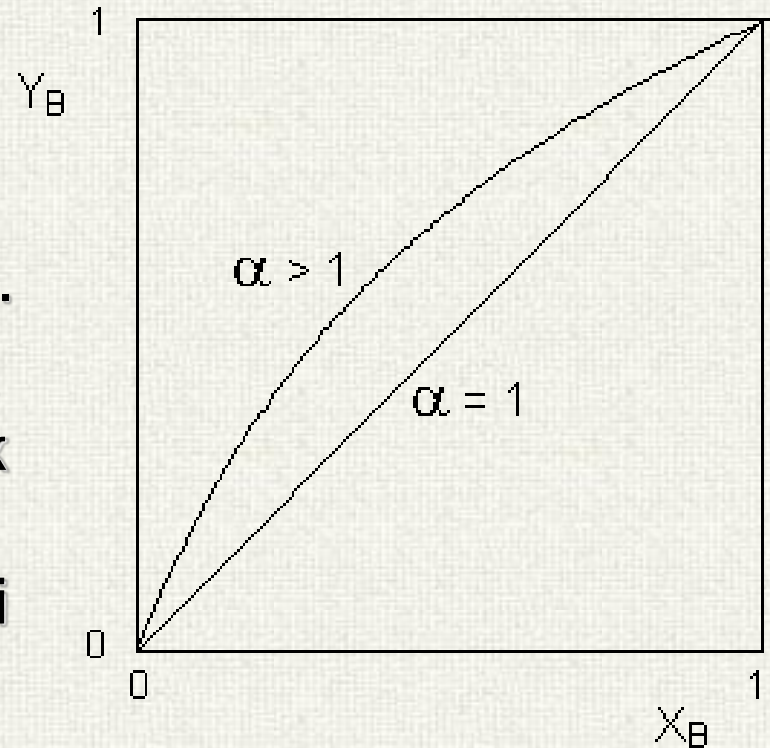
$$Y_B = \frac{P^{\circ}_B \cdot X_B}{P^{\circ}_A - (P^{\circ}_A - P^{\circ}_B)X_B}$$

Якщо поділити численник і знаменник правої частини на P°_A і ввести позначення $\alpha = \frac{P^{\circ}_B}{P^{\circ}_A}$, то одержимо остаточно:

$$Y_B = \frac{\alpha \cdot X_B}{1 - (1 - \alpha)X_B}$$

Склад рівноважної пари над розчином : аналіз результатів

- З рівняння видно, що $Y_B = X_B$ тільки за умови $\alpha = 1$, тобто при рівних тисках насиченої пари чистих компонентів А і В.
- Якщо $\alpha > 1$, то мольна частка компонента В у парі вища, ніж його мольна частка в розчині (і навпаки). Вигляд залежності складу рівноважної пари від складу розчину (рис.) на якісному рівні відбиває **перший закон Коновалова**



Залежність складу пари від складу розчину для ідеальних розчинів

Закони Коновалова

Закони Коновалова

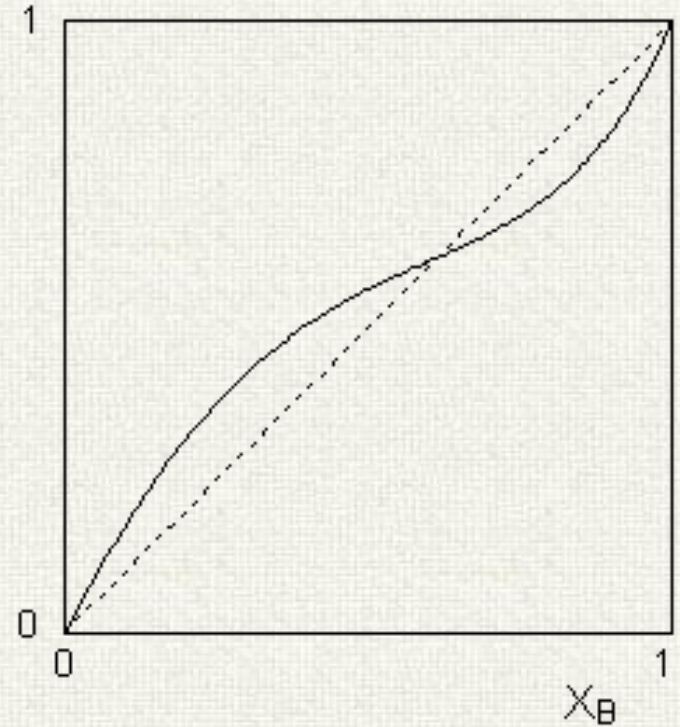
- Радянський хімік, академік АН СРСР, професор Петроградського технологічного інституту.
- **Закони Коновалова** викладені в його магістерській дисертації "Об упругости пара растворов" (1884). В докторській дисертації "Роль контактных действий в явлениях диссоциации" (1885) вперше введено поняття активної поверхні, яка має велике значення для розвитку теорії гетерогенного каталізу і хімічної кінетики.



Коновалов Дмитро Петрович
(1856 – 1929)

Перший закон Коновалова

- **Перший закон Коновалова:**
Рівноважна пара порівняно з рідиною відносно збагачена тим компонентом, додавання якого до рідини підвищує загальний тиск пари над розчином (або, що те ж саме, знижує температуру кипіння розчину при деякому сталому тиску).
- Перший **закон Коновалова** застосовують до ідеальних і неідеальних розчинів. Якщо відхилення від першого закону Рауля невеликі, то залежність складу пари від складу розчину має вигляд
для $\alpha > 1$, а якщо відхилення від ідеального великі, на залежності загального тиску пари від складу розчину може з'явитись екстремум (максимум або мінімум для позитивних і негативних відхилень, відповідно). В цьому випадку залежність складу пари від складу розчину має більш складний вигляд (рис.)



Залежність складу пари від складу розчину для систем, що мають екстремум на залежності загального тиску пари від складу розчину.

Другий закон Коновалова

- Аналогічна ситуація може мати місце і для близьких до ідеального розчину систем, в яких компоненти розчину мають близькі температури кипіння (тиск насиченої пари над чистим компонентом).

Таку ситуацію описує **другий закон Коновалова**:

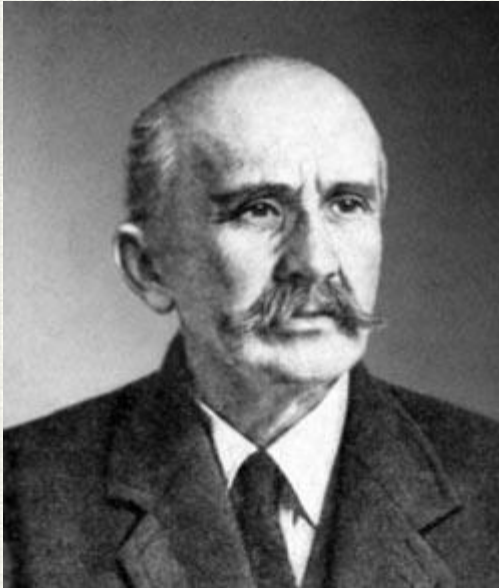
Точки екстремума на залежності загального тиску пари від складу розчину відповідають розчинам, склад рівноважної пари над якими співпадає зі складом розчину.

Такі розчини називають **нероздільно киплячими** або **азеотропними сумішами**.

Методи ректифікації азеотропних сумішей ґрунтуються на застосуванні законів М. С. Вревського

Закони Вревського

Закони Вревського



Михайло Степанович Вревський

(1871 – 1929 рр.)

Чл.-кор. АН СРСР

Термодинамічна теорія подвійних систем типу розчин – пара разом з законами Д. П. Коновалова ґрунтується на законах М. С. Вревського (1911), які в кількісній формі висвітлюють вплив теплот випаровування компонентів на зміну складу пари розчинів з температурою. Ці закони широко застосовуються при розробці технологічних процесів розділення рідких сумішей, очищення речовин та особливо азеотропної ректифікації.

Закони Вревського

Перший закон : При підвищенні температури і тиску збагачення пари, у порівнянні з рідиною, відбувається за тим компонентом, молярна теплота розчинення якого вище.

- **Другий закон :** В азеотропній суміші з максимумом на залежності загального тиску від складу при підвищенні температури зростає концентрація компонента з більшою парціальною мольною теплотою випаровування, а в азеотропній суміші з мінімумом - зростає концентрація компонента з меншою парціальною мольною теплотою випаровування.
- **Третій закон :** При зміні температури в системах, для яких на залежності загального тиску від складу існує максимум, склад пари, що знаходиться в рівновазі з розчином постійного складу, і склад азеотропної суміші змінюються в одному напрямку; якщо ж залежність має мінімум, то при зміні температури склад пари і склад азеотропної суміші змінюються в протилежних напрямках.