

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций (МТФ, 2-3 курс)
Тимакова Евгения Владимировна

ЛЕКЦИЯ 11

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ– ЖИДКОСТЬ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

ЛЕКЦИЯ 11

- Закон Рауля и отклонения от него.
- Диаграммы кипения жидкостей с различной взаимной растворимостью.
- Физико-химические основы перегонки растворов.

Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH – тепловой эффект процесса растворения и ΔS – изменение энтропии при растворении, то знак ΔG определяется соотношением между **энтропийным** ($T\Delta S$) и **энтальпийным** (ΔH) факторами. Знак и абсолютная величина ΔH зависят, в свою очередь, от соотношения энергий взаимодействия ε между однородными (ε_{AA} , ε_{BB}) и разнородными (ε_{AB}) частицами.

Если $\varepsilon_{AA} \approx \varepsilon_{BB} \approx \varepsilon_{AB}$, то смешение жидких компонентов A и B происходит без поглощения и выделения теплоты, т. е. $\Delta H = 0$. Но при этом $\Delta S > 0$, так как энтропия смеси больше суммы энтропий исходных жидкостей. В результате $\Delta G < 0$ и, следовательно, при любых соотношениях компонентов A и B наблюдается **полная взаимная растворимость** их друг в друге, что **обусловлено величиной энтропийного фактора**.

Если $\varepsilon_{AA} < \varepsilon_{AB}$ и $\varepsilon_{BB} < \varepsilon_{AB}$, то энергия, затрачиваемая на разрыв связей между однородными молекулами, меньше энергии, выделяющейся при образовании связей между разнородными молекулами, т. е. при растворении происходит выделение теплоты ($\Delta H < 0$). И хотя вследствие образования соединения AB **энтропия несколько уменьшается**, однако часто (а именно в случаях, когда $|\Delta H| > |T\Delta S|$) в результате получается, что $\Delta G < 0$, т. е. тоже наблюдается **полная взаимная растворимость жидкостей**, но она **обусловлена влиянием энтальпийного фактора**.

Напротив, если $\varepsilon_{AA} \gg \varepsilon_{AB}$ и $\varepsilon_{BB} \gg \varepsilon_{AB}$, то при растворении должно поглощаться очень большое количество теплоты ($\Delta H \gg 0$), причем $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$. В результате $\Delta G > 0$, т. е. **жидкости практически не растворимы друг в друге**. При попытке смешать их происходит расслоение и образуются две жидкие фазы.

Промежуточное положение между этими двумя предельными случаями занимают **системы с ограниченной взаимной растворимостью**. У них соотношение энтропийного и энтальпийного вкладов в величину ΔG меняется при изменении концентрации и температуры таким образом, что в определенной области температур и составов $\Delta G > 0$ и **наблюдается расслоение**, тогда как вне этой области $\Delta G < 0$ и смешиваемые жидкости образуют **гомогенный раствор**.

ЖИДКОСТИ С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

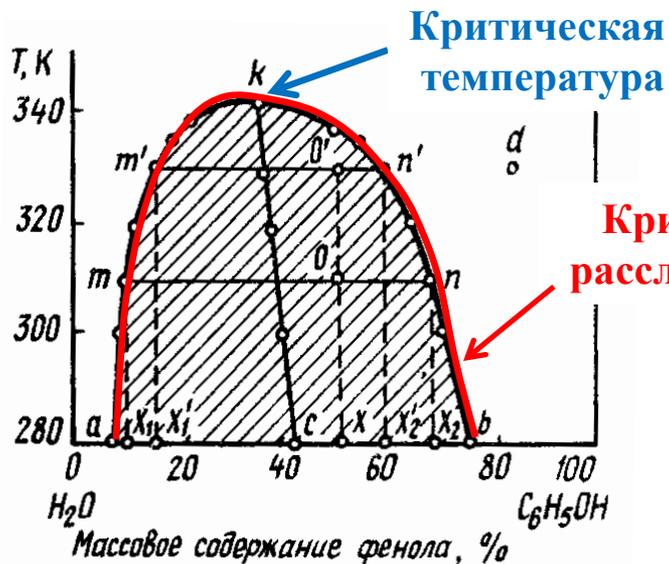


Диаграмма растворимости системы вода-фенол с верхней критической температурой растворения при $p = \text{const}$.

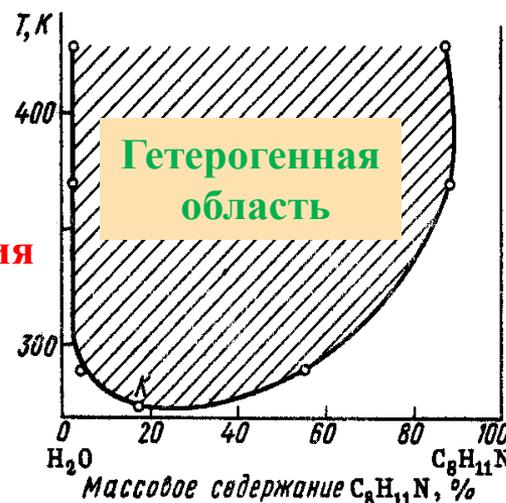


Диаграмма растворимости системы вода-2,4,6-триметилпиридин с нижней критической температурой растворения при $p = \text{const}$.

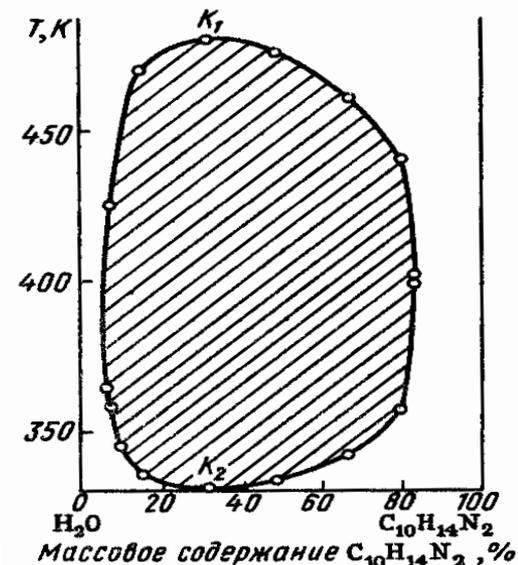


Диаграмма растворимости системы вода-никотин с верхней и нижней критическими температурами растворения при $p = \text{const}$.

Положение критической точки k на диаграмме определяется по правилу Алексеева: *середины нод (параллельны оси состава), расположенных между точками, изображающими составы равновесных жидких фаз при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки (прямая kc). Для большинства систем линия kc не перпендикулярна оси состава.*

I. РАВНОВЕСИЕ ПАР-
ЖИДКИЙ РАСТВОР В
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
СИСТЕМАХ С
НЕОГРАНИЧЕННОЙ
РАСТВОРИМОСТЬЮ
ЖИДКОСТЕЙ

ЗАКОН РАУЛЯ

Закона Рауля: *давление насыщенного пара вещества над раствором (p_i) равно его давлению над чистым компонентом при той же температуре (p_i°), умноженному на мольную долю этого компонента в растворе x_i .*

$$p_1 = p_1^\circ x_1$$

p_1° и p_1 – давление пара растворителя над чистым растворителем и над раствором, x_1 – молярная доля растворителя в растворе.

Для бинарного раствора: $p_1 = p_1^\circ x_1 = p_1^\circ(1 - x_2)$ или

$$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = x_2$$

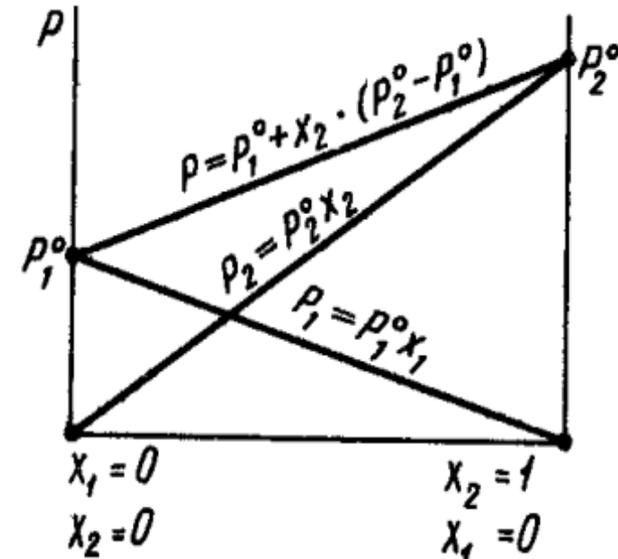
Вторая формулировка закона Рауля: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над бесконечно разбавленным раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, а пар обладает свойствами идеального газа, то закон Рауля будет справедлив как для растворителя, так и для растворенного вещества:

$$p_1 = p_1^\circ x_1 \quad p_2 = p_2^\circ x_2$$

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 = p_1^\circ x_1 + p_2^\circ x_2 = p_1^\circ x_1 + p_2^\circ(1 - x_1) = \\ &= p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_2 \end{aligned}$$

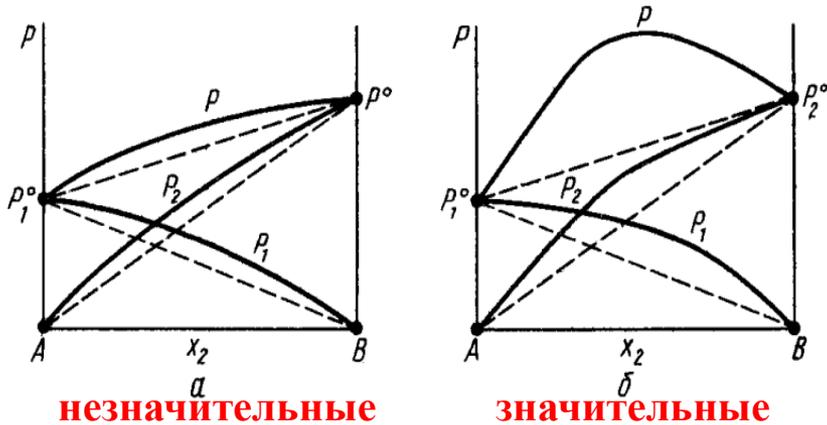
Из полученных уравнений следует, что парциальные давления пара растворителя и растворенного вещества, а также общее давление пара над идеальным раствором линейно зависят от состава раствора.



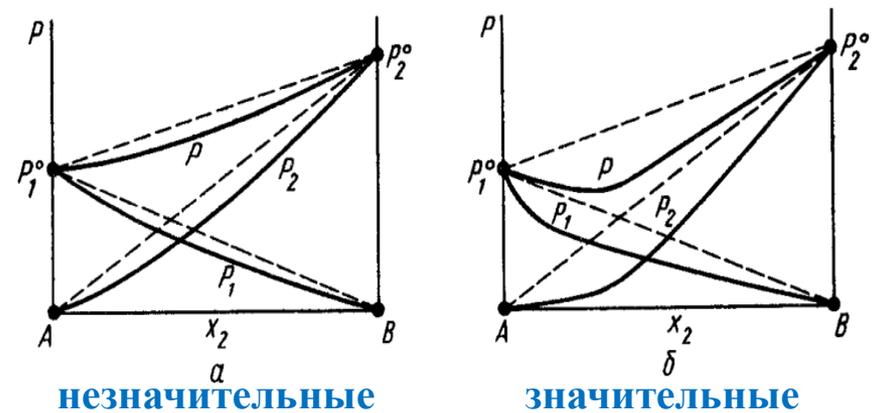
ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

Характер зависимости давления пара связан с межчастичными взаимодействиями в растворе.

Положительные отклонения



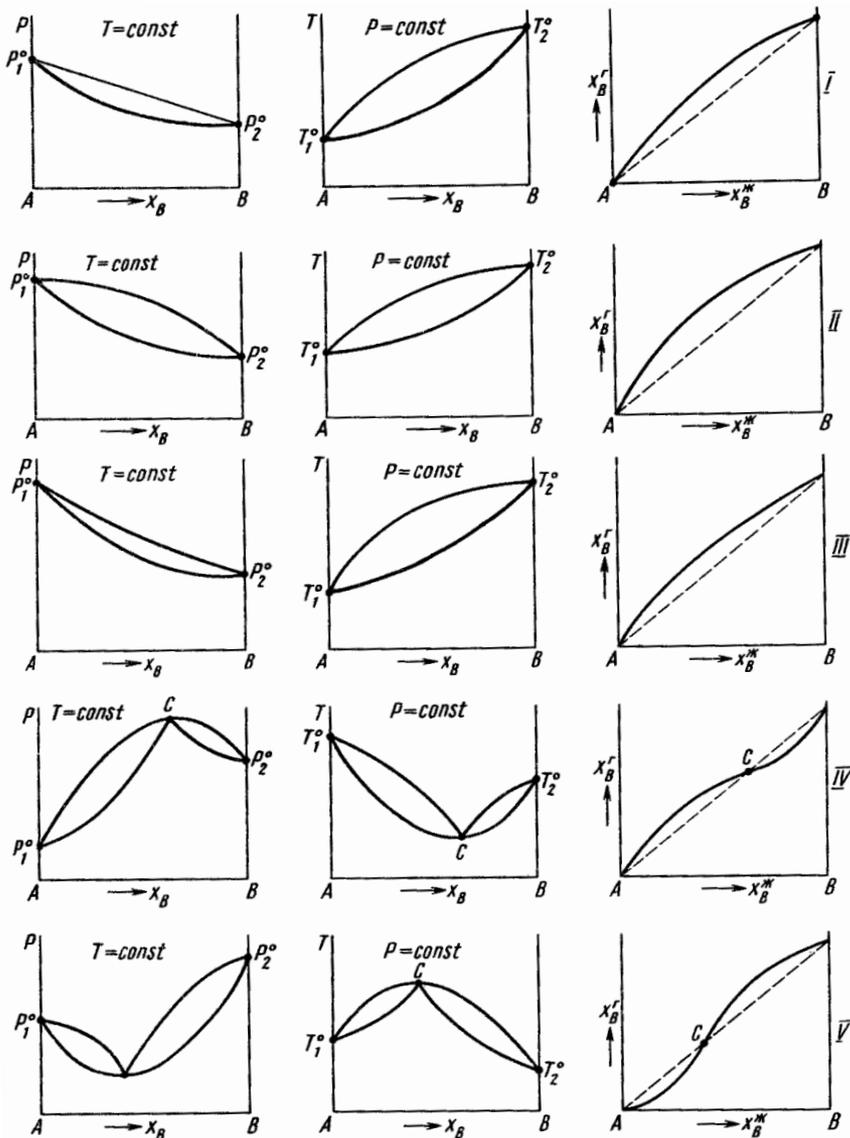
Отрицательные отклонения



Если в растворе энергии взаимодействия между однородными молекулами *больше*, чем между разнородными, то образование раствора обычно сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$) и увеличением объема ($V_{\text{р-ра}} > V_A + V_B$). Это облегчает процесс испарения, и экспериментально определенные значения *давления пара* оказываются *выше* рассчитанных по закону Рауля – раствор проявляет *положительные отклонения* от закона Рауля. В этом случае температура кипения в этих системах ниже, чем в идеальных.

Если в растворе энергии взаимодействия между однородными молекулами *меньше*, чем между разнородными, то образование раствора обычно сопровождается выделением тепла ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема ($V_{\text{р-ра}} < V_A + V_B$). Это затрудняет процесс испарения, и экспериментально определенные значения *давления пара* оказываются *ниже* рассчитанных по закону Рауля – раствор проявляет *отрицательные отклонения* от закона Рауля. Температура кипения в этих системах выше, чем в идеальных.

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ ПАР-ЖИДКИЙ РАСТВОР



I – идеальный раствор;

II – реальный раствор с незначительным положительным отклонением от идеальности;

III – реальный раствор с незначительным отрицательным отклонением от идеальности;

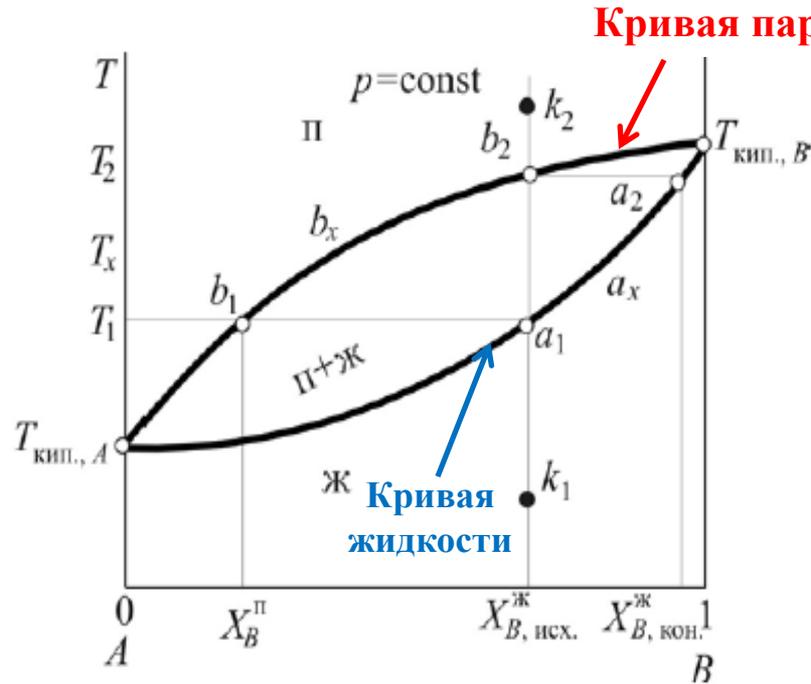
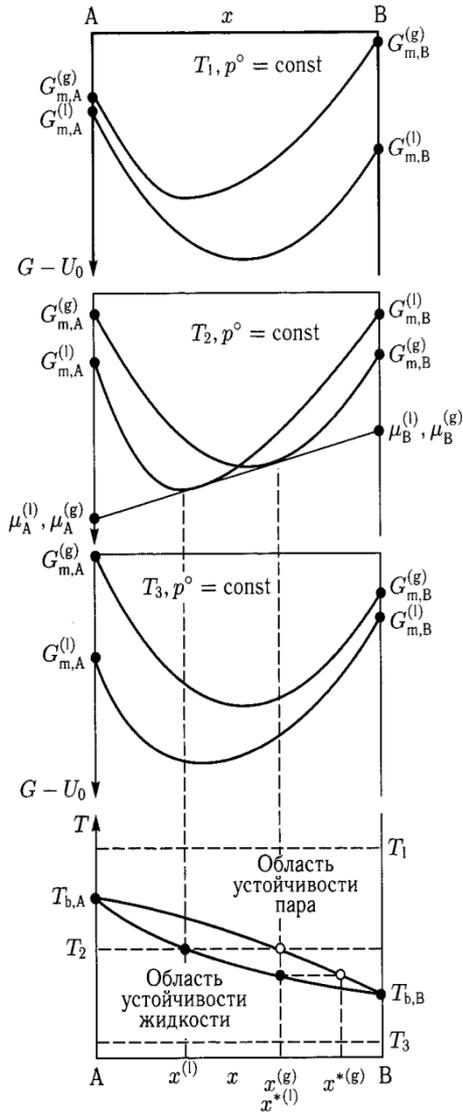
IV – реальный раствор со значительным положительным отклонением от идеальности;

V – реальный раствор со значительным отрицательным отклонением от идеальности.

У многих изученных смесей положительные или отрицательные отклонения от закона Рауля настолько велики, что на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора появляется экстремальная точка (максимум или минимум соответственно). Диаграммы состав – температура кипения представляют собой как бы искаженное зеркальное изображение диаграмм состав – давление пара: высокому давлению пара соответствует низкая температура кипения, минимуму на кривой давления пара – максимум на кривой температура кипения и т.д.

СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ГИББСА-КОНОВАЛОВА



Кривая пара

Если нагревать гомогенную жидкую систему, исходный состав которой характеризуется точкой k_1 , то кипение жидкости начнется при температуре T_1 , соответствующей точке a_1 ; точка b_1 показывает **состав первых пузырьков пара**.

Если охлаждать пар, исходный состав которого характеризуется точкой k_2 , то его конденсация начнется при температуре T_2 , соответствующей точке b_2 ; точка a_2 характеризует **состав первых капель жидкости**.

Первый закон Гиббса-Коновалова: пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, обогащен тем компонентом, добавление которого к жидкости повышает давление пара или понижает температуру кипения жидкости.

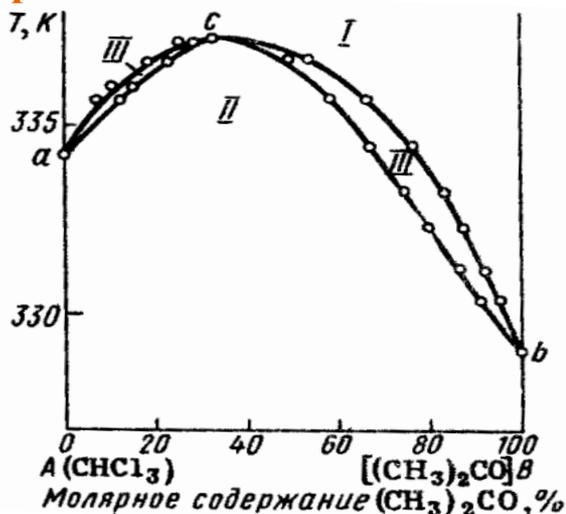
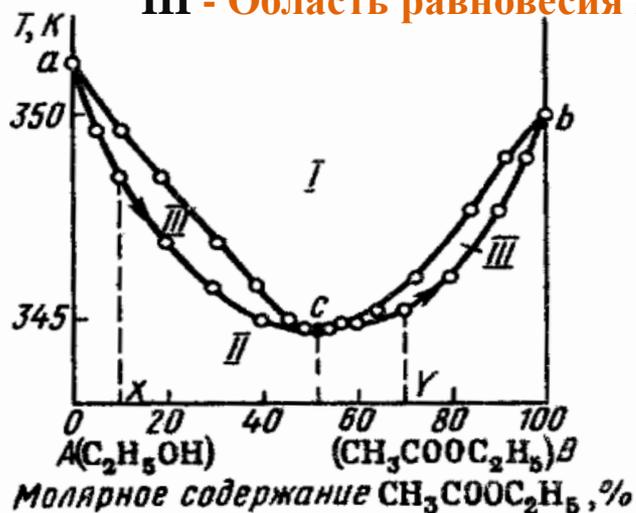
СИСТЕМЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ АЗЕОТРОПНЫЕ РАСТВОРЫ. ВТОРОЙ ЗАКОН ГИББСА–КОНОВАЛОВА

Реальные растворы со значительным положительным или отрицательным отклонением от идеальности способны образовывать **азеотропные смеси (азеотропы)** – растворы при испарении которых получается пар того же состава, что и исходная жидкая смесь ($x_{(п)} = x_{(ж)}$).

I - Область пара

II - Область жидкости

III - Область равновесия пара и жидкости



В реальных растворах азеотропная смесь имеет самую низкую или самую высокую точку кипения. При изменении внешнего давления изменяется не только температура кипения, но и состав азеотропного раствора. Это указывает на то, что азеотропная смесь не является химическим соединением.

Для реальных растворов справедлив **первый закон Гиббса-Коновалова**.

Второй закон Гиббса-Коновалова: в азеотропных смесях, изображенных на диаграммах состояния экстремальными точками (максимум или минимум), составы жидкости и пара совпадают. $f = 1 - 2 + 1 = 0$

Третий закон Гиббса-Коновалова: в изобарических или изотермических условиях состав обеих фаз меняется в одном направлении.

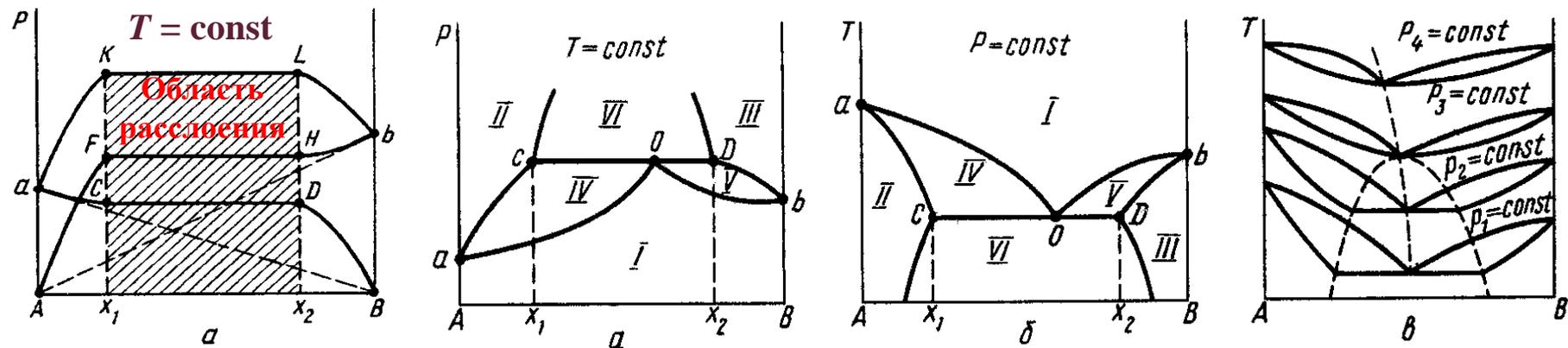
II. РАВНОВЕСИЕ ПАР–ЖИДКИЙ РАСТВОР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ ЖИДКОСТЕЙ

Равновесные системы с ограниченной растворимостью одной жидкости в другой (при температуре ниже или выше критической) состоят из трех фаз: раствор A в B , раствор B в A и пар. Пар будет содержать оба компонента и находиться в равновесии с каждой из жидких фаз. Так как общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений компонентов, то при равновесии над обоими жидкими слоями общее давление пара также одинаково.

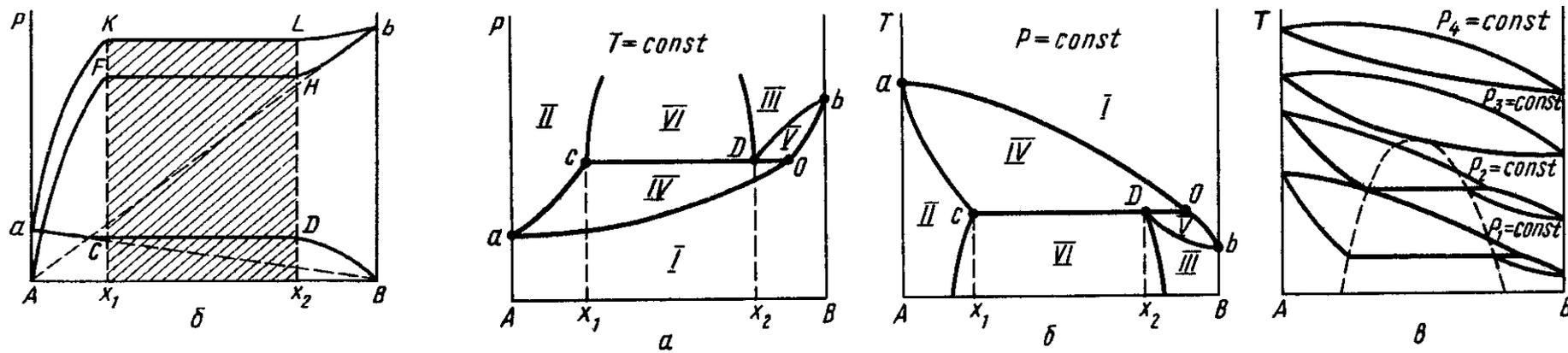
В расслаивающихся равновесных системах с изменением состава системы составы равновесных фаз не изменяются. Следовательно, при постоянной температуре с изменением состава расслаивающейся системы парциальные давления отдельных компонентов и общее давление пара сохраняются постоянными.

ДВА ТИПА СИСТЕМ ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

I. Общее давление пара над растворами любого состава больше давлений паров чистых компонентов при той же температуре $p_1^\circ < p > p_2^\circ$. Системы с достаточно близкими давлениями насыщенных паров чистых компонентов и относительно малой взаимной растворимостью жидкостей.



II. Общее давление пара над растворами любого состава лежит между давлениями паров чистых компонентов при той же температуре $p_1^\circ < p < p_2^\circ$. Системы с резко отличающимися давлениями насыщенных паров чистых компонентов и относительно большой взаимной растворимостью жидкостей.



Вид диаграмм кипения изменяется с изменением внешнего давления.

I – область пара; *II* – область первого раствора; *III* – область второго раствора;

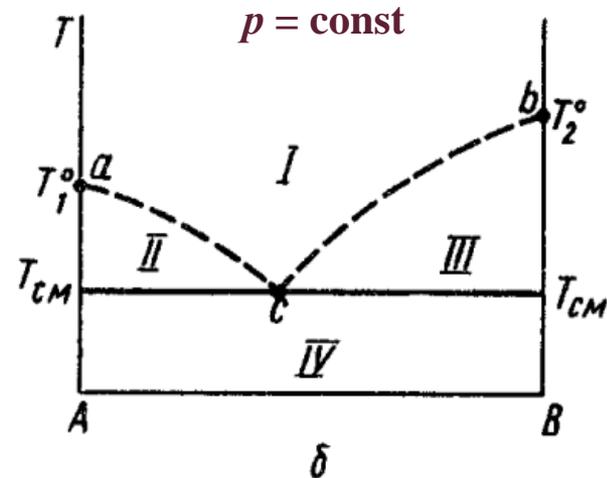
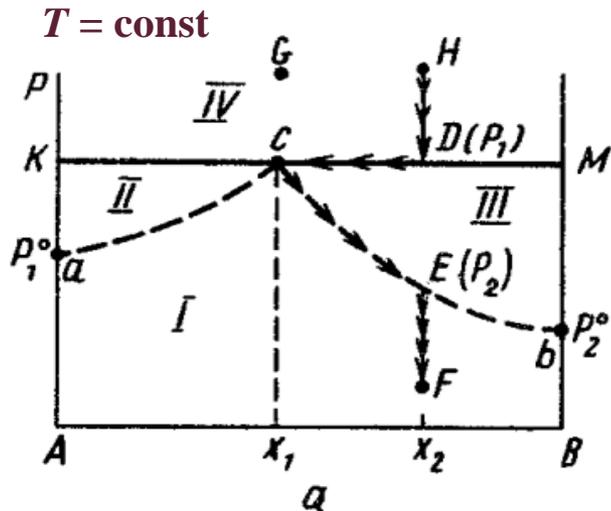
IV – область пара и первого раствора; *V* – область пара и второго раствора; *VI* – область двух растворов.

III. РАВНОВЕСИЕ ПАР–ЖИДКИЙ РАСТВОР В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ ЖИДКОСТЕЙ

В системах, состоящих из взаимно нерастворимых жидкостей, испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой, и давление пара каждого компонента при данной температуре сохраняется при любых соотношениях жидкостей.

Температура кипения смеси из двух взаимно нерастворимых жидкостей ниже температур кипения чистых компонентов, так как общее давление паров (p) над системой выше давления пара каждого из компонентов в отдельности (p_1° и p_2°) и равно $p = p_1^{\circ} + p_2^{\circ} = \text{const}(T)$.

ДИАГРАММА ИСПАРЕНИЯ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ



I – перегретый пар пара; *II* – жидкий компонент *A* и пар; *III* – жидкий компонент *B* и пар;
IV – две жидкие фазы (практически чистые компоненты *A* и *B*).

Кривые $p_1^{\circ}c$ и $p_2^{\circ}c$ являются геометрическим местом точек росы, а линия KcM – линией начала кипения или конца конденсации.

Точки, лежащие на кривых ac и bc , характеризуют температуры начала конденсации пара и его состав.

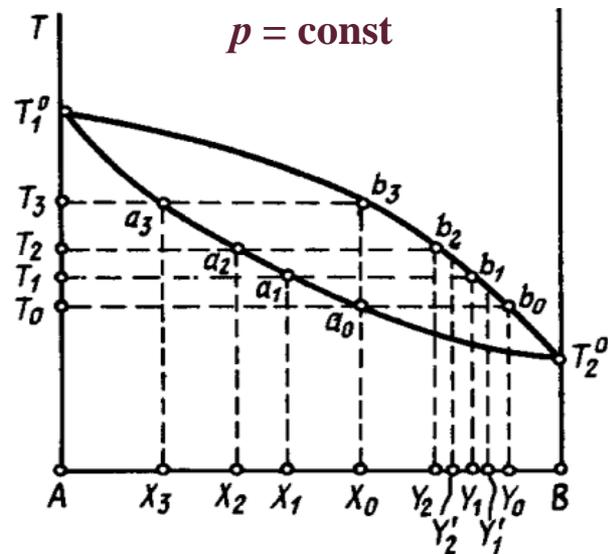
Испарение и конденсация смесей, обогащенных компонентом *A* или *B*, характеризуются наличием некоторого интервала давлений (температур), в котором сосуществует чистый жидкий компонент (*A* или *B*) и паровая смесь.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕГОНКИ РАСТВОРОВ

Различием в составах пара и жидкости, из которой получен пар, пользуются для разделения жидких смесей метод перегонки. Различают **простую** и **фракционную** перегонку. **Простая перегонка** заключается в непрерывном нагревании жидкой смеси с отводом образующегося пара и его конденсации. *Таким образом исходную смесь можно разделить на две жидкости, одна из которых относительно богаче компонентом А, а другая компонентом В.* **Простая перегонка** более или менее эффективна при резком различии температур кипения компонентов.

Для разделения смесей с получением чистых компонентов применяется **фракционная перегонка**, которая проводится обычно при постоянном давлении. **Фракционная перегонка** состоит из последовательного проведения нескольких операций: **1)** нагревание исходной жидкой смеси до кипения для получения некоторого количества пара; **2)** конденсация полученного пара; **3)** испарение конденсата для получения пара нового состава.

ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ, НЕ ОБРАЗУЮЩИХ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ



Для разделения исходную **смесь состава X_0** нагревают при постоянном давлении до температуры кипения T_0 (точка a_0), при этом получается первый пузырек пара (точка b_0) состава Y_0 . Пар по сравнению с исходной жидкостью более богат легколетучим компонентом B , а раствор обогащается компонентом A и его температура кипения при подводе теплоты возрастает до T_1 (точка a_1). В процессе перегонки состав жидкого раствора изменяется от X_0 до X_1 , а состав пара – от Y_0 до Y_1 . Если весь полученный пар сконденсировать, то **конденсат (первая фракция) будет иметь состав Y_1' , промежуточный между Y_0 и Y_1 .**

При кипении оставшейся жидкости (точка a_1) **состава X_1** образуется первый пузырек пара (точка b_1) состава Y_1 , также обогащенного легколетучим компонентом B . При изменении состава жидкого раствора от X_1 до X_2 состав пара изменяется от Y_1 до Y_2 . При конденсации этого пара получается конденсат (**вторая фракция**) **состава Y_2'** . При дальнейшем нагревании оставшейся жидкости **аналогично можно получить третью, четвертую и т.д. фракции**. При нагревании исходной смеси состава X_0 последняя капля жидкости (точка a_3) состава X_3 исчезнет при температуре T_3 . Равновесный с ней пар (точка b_3) имеет состав X_0 . Если каждую из полученных фракций подвергнуть аналогичной перегонке, то получится набор новых фракций, обогащенных легколетучим компонентом B . Сходные по составу фракции можно объединить и подвергнуть дальнейшему фракционированию до тех пор, пока конденсат не будет представлять собой практически чистый компонент B , а перегоняемая жидкость – чистый компонент A .

РЕКТИФИКАЦИЯ

На практике смеси обычно разделяют путем **непрерывной фракционной перегонки**, называемой **ректификацией**, в ректификационных колоннах периодического или непрерывного действия. Широкое применение находят тарельчатые колонны и колонны с насадками. В ректификационных колоннах процессы испарения жидкости и конденсации пара осуществляются без выделения отдельных фракций.

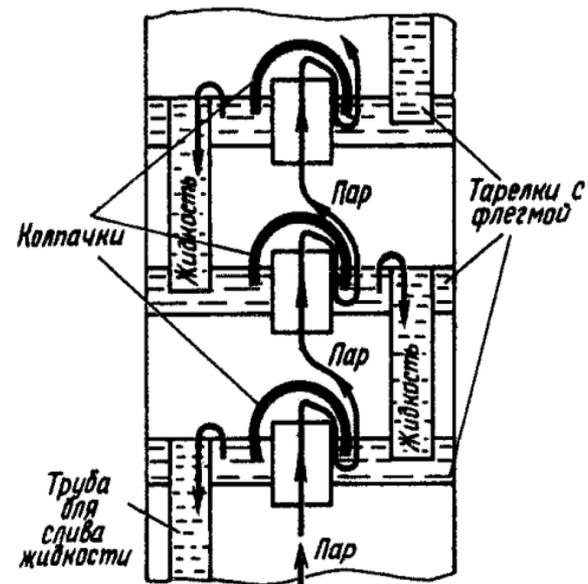


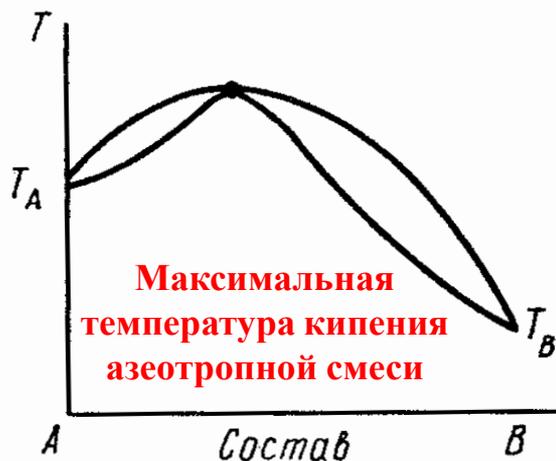
Схема тарельчатой ректификационной колонны

В тарельчатой колонне пар, движущийся вверх по колонне, контактирует с жидкостью (флегмой), находящейся на тарелках. В результате пар, поступающий на данную тарелку, несколько охлаждается и частично конденсируется, а жидкость несколько нагревается и частично испаряется. При движении пара вверх по колонне и контакте его с флегмой на тарелках пар теряет менее летучий компонент (высококипящий) и обогащается более летучим компонентом (легкокипящим). Жидкость постепенно обогащается высококипящим компонентом и по мере накопления ее на тарелках стекает вниз по переливным трубам. При достаточном числе тарелок достигается почти полное разделение смеси и **выходящий из колонны пар (конденсат)** представляет собой практически чистый легколетучий компонент, а **оставшаяся жидкость (кубовый остаток)** – труднолетучий компонент.

РАЗДЕЛЕНИЕ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХ АЗЕОТРОПНУЮ СМЕСЬ

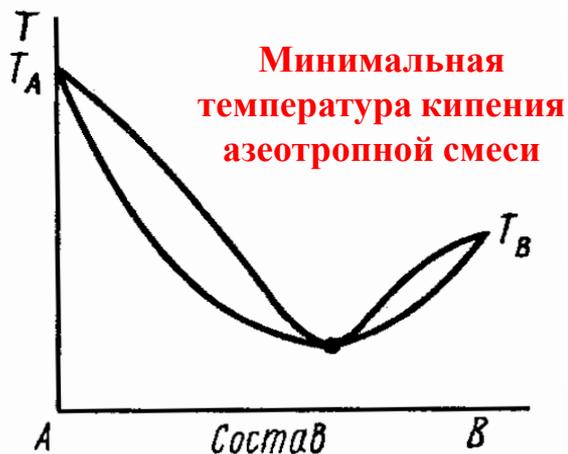
Независимо от состава исходного раствора его нельзя разделить на два чистых компонента методом перегонки.

В таких системах любую смесь, кроме азеотропной, методом фракционной перегонки можно разделить на один из чистых компонентов и азеотропную смесь.



Конденсат, дистиллят (пар) - чистый компонент, которым была обогащена исходная жидкая смесь по сравнению с азеотропным раствором.

Кубовый остаток (жидкость) – азеотропная смесь.



Конденсат, дистиллят (пар) - азеотропная смесь.

Кубовый остаток (жидкость) - чистый компонент, которым была обогащена исходная жидкая смесь по сравнению с азеотропным раствором.

Для разделения применяются специальные методы, связанные с изменением температуры и давления или с использованием третьего компонента, образующего **гетероазеотроп** с одним из компонентов азеотропной смеси.

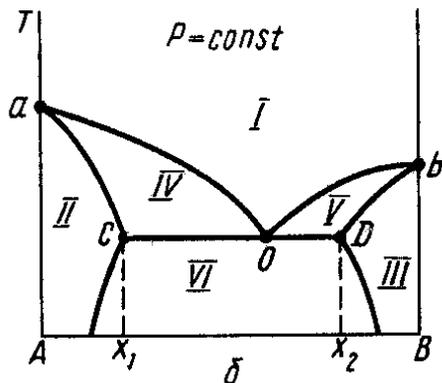
Азеотроп: пиридин (57 %) – вода, $T_{\text{кип}} = 365 \text{ K}$.

Гетероазеотроп: бензол – вода, $T_{\text{кип}} = 342 \text{ K}$.

При перегонке: чистый пиридин и гетероазеотроп (дистиллят).

РАЗДЕЛЕНИЕ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ ЖИДКОСТЕЙ

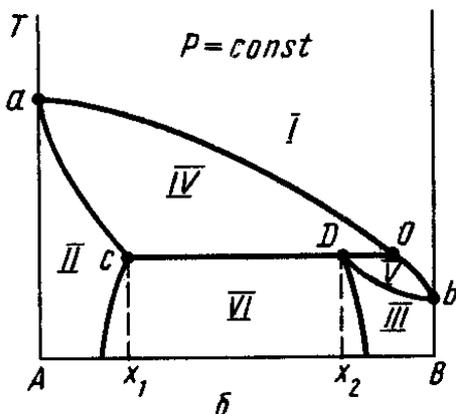
I тип. $p_1^\circ < p > p_2^\circ$.



Методом фракционной перегонки можно разделить на **гетероазеотроп** и один из чистых компонентов. **Гетероазеотроп** – гетерогенная жидкая система (точка O), состоящая из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, общий состав которой совпадает с составом пара, находящегося в равновесии с двумя жидкими фазами (точки C и D).

В системах с гетероазеотропом пар имеет состав, промежуточный между составами равновесных с ним жидких фаз. Гетероазеотропная смесь имеет наимизшую температуру кипения по сравнению с температурами кипения смесей любого другого состава, и ее нельзя разделить методом перегонки на чистые компоненты.

II тип. $p_1^\circ < p < p_2^\circ$.



Гетероазеотропы не образуются. Методом фракционной перегонки можно разделить на два чистых компонента.

Системы характеризуются тем, что состав пара (точка O), равновесного с жидкими растворами (точки C и D), не является промежуточным между составами жидких фаз.

В системах во всем интервале концентраций пар богаче жидких растворов компонентом B, имеющим более низкую температуру кипения при заданном давлении. В таких системах температура равновесной трехфазной системы не является самой низкой температурой, при которой существует равновесие пар-жидкость.

ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Многие вещества при нагревании разлагаются при температурах более низких, чем их температуры кипения. Перегонку таких веществ проводят в вакууме или совместно с жидкостью, с которой они не смешиваются. На практике широко применяется **перегонка с водяным паром** – перегонка совместно с водой практически нерастворимых в ней различных веществ, особенно органических соединений. *Этот метод основан на том, что системы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых компонентов.*

При перегонке двух взаимно нерастворимых жидкостей их относительные массовые количества (g_1/g_2) в конденсате определяются давлениями насыщенных паров (p_1° и p_2°) при данной температуре и молекулярными массами (M_1 и M_2). Так как в паре, равновесном с двумя взаимно нерастворимыми жидкостями:

$$x_1/x_2 = p_1^\circ/p_2^\circ = n_1/n_2, \text{ где } n_1 = g_1/M_1, n_2 = g_2/M_2, \text{ то } g_1/g_2 = (p_1^\circ/p_2^\circ)(M_1/M_2)$$

“1” относится к воде.

Соотношение g_1/g_2 характеризует количество водяного пара, необходимое для перегонки единицы массы перегоняемого вещества, и **называется расходным коэффициентом водяного пара**. Этот коэффициент тем меньше, чем выше давление насыщенного пара перегоняемого вещества и чем больше его молекулярная масса.