

О.Б. Разова,
Т.В. Челюскина,
Л.А. Серафимов

СОБЛЮДЕНИЕ ЗАКОНА ГИББСА – КОНОВАЛОВА В ОСОБЫХ ТОЧКАХ ДВУХФАЗНЫХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

УДК 66.048:548(045)

Выявлены причины несоблюдения закона Гиббса – Коновалова в точках бинарных азеотропов и чистых компонентов в случае трехкомпонентной смеси.

Уравнение Ван-дер-Ваальса, а также уравнение связи векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур, являющееся математическим выражением закона Гиббса-Коновалова, используются при исследовании процессов разделения и являются базовыми уравнениями при качественном исследовании этих процессов.

Вопрос о соблюдении закона Гиббса-Коновалова был рассмотрен в монографиях А.В. Сторонкина [1], а также И. Пригожина и Р. Дефэя [2]. Данное исследование посвящено вопросу соблюдения закона Гиббса-Коновалова в простых особых точках двухфазных трехкомпонентных систем.

Для трехкомпонентных смесей имеем уравнение связи векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур [3]:

$$-\Delta S \begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \end{vmatrix} \quad (1)$$

или в векторной форме

$$-\Delta S \cdot \overline{gradT} = G \cdot (\overline{Y} - \overline{X}), \quad (2)$$

где ΔS - дифференциальное изменение энтропии системы жидкость – пар при переходе dn молей жидкости в пар; $\overline{gradT}$ - градиент равновесной температуры; G - матрица вторых производных потенциала Гиббса по составу жидкой фазы; $(\overline{Y} - \overline{X})$ - вектор ноды жидкость – пар.

Эти уравнения справедливы при $P = const$.

Умножим обе части уравнения (2) на обратную матрицу G^{-1} :

$$(\overline{Y} - \overline{X}) = -G^{-1} \Delta S \overline{gradT} \quad (3)$$

Если уравнение (2) описывает отображение поля равновесных нод жидкость – пар, как некоторого множества, на поле градиентов, то уравнение (3) отвечает отображению поля градиентов на поле равновесных нод. Это свойство оператора лежит в основе законов Коновалова, в частности второго закона, математическое выражение которого для гомогенной жидкой системы имеет вид [4]:

$$\text{если } (\overline{Y} - \overline{X}) = 0, \text{ то } \overline{gradT} = 0; \quad (4)$$

$$\text{если } \overline{gradT} = 0, \text{ то } (\overline{Y} - \overline{X}) = 0 \quad (5)$$

Таким образом, если состав пара равен составу жидкости, то температура кипения достигает стационарной точки (максимума, минимума, минимакса). С другой стороны, если температура достигает стационарной точки, то составы равновесных фаз равны.

Эта закономерность справедлива для азеотропов при моно-, би-, и триазеотропии, то есть носит локальный характер и не зависит от числа n – компонентных азеотропов в системе.

Более общим понятием по сравнению с азеотропом является понятие особой точки. Особой точкой может быть азеотроп любой компонентности и точки чистых компонентов. Рассмотрим соблюдение закона Гиббса-Коновалова для граничных особых точек при числе компонентов больше двух. Граничная особая точка характеризуется тем, что для ряда компонентов реализуется равенство нулю их концентраций; для вершин концентрационного симплекса характерно равенство нулю концентраций всех компонентов, кроме одного.

Реализация закона Гиббса-Коновалова для случая многокомпонентных систем была рассмотрена в [1] с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса – Сторонкина. Однако в [1] не оговорено, подчиняются ли закону Гиббса-Коновалова граничные азеотропы.

Обычно различают аналитические экстремумы и топологические. В случае аналитических экстремумов реализуется равенство нулю всех частных производных функции. Топологические экстремумы характеризуются тем, что в окрестности особой точки существует множество производных (минимум две) функции по переменным состава, они не равны нулю, в особой точке производная функции не существует. Также в природе встречаются смешанные экстремумы, с одной стороны, относительно некоторых переменных, они являются аналитическими, с другой – топологическими [5].

Формулировка закона Гиббса-Коновалова в современном изложении предусматривает, что экстремум аналитический.

Докажем, что в случае граничных особых точек имеет место не аналитический, а смешанный (если азеотроп находится на стороне концентрационного симплекса), и топологический (если рассматривается вершина концентрационного симплекса) экстремумы. То есть по нескольким (или по всем, в случае топологических экстремумов) направлениям частные производные температуры по составу не равны нулю, а имеют вполне определенное конечное значение.

Преобразуем уравнение (1):

$$-\Delta S \left| \frac{\partial T}{\partial x_1} \right| = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x_1(k_1 - 1) \\ x_2(k_2 - 1) \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$-\Delta S \left| \frac{\partial T}{\partial x_1} \right| = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x_1 \begin{pmatrix} k_1 - 1 & 0 \\ 0 & k_2 - 1 \end{pmatrix} \end{vmatrix}$$

или в векторной форме:

$$-\Delta S \cdot \overline{gradT} = G \cdot \overline{X} \cdot (K_i - 1) \quad (7)$$

где $\overline{X}$ - вектор состава жидкой фазы; $(K_i - 1)$ - диагональная матрица; k_i - коэффициент распределения i -го компонента, $k_i = \frac{y_i}{x_i}$.

Предположим, особая точка лежит на стороне концентрационного треугольника 1 – 3, то есть $x_2^0 \rightarrow 0$, $K_1^0 = 1$.

Воспользуемся теоремой Сторонкина [1], тогда:

$$x_2^0 \rightarrow 0 \begin{cases} x_2^0 g_{22} = RT \\ x_2^0 g_{21} = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Учитывая вышеизложенное, для стороны 1 – 3 получаем:

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_1} = 0, \quad (9)$$

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_2} = RT(K_2^0 - 1). \quad (10)$$

Анализируя (9) и (10), видим, что действительно на стороне 1 – 3 экстремум смешанный, относительно x_1 - функция аналитическая, так как производная температуры по составу равна 0; относительно x_2 - функция топологическая, производная температуры по составу равна конкретной величине.

Если поменять переменные и взять вместо стороны 1 – 3 другие стороны рассматриваемого концентрационного треугольника, можно показать, что в любом случае функция для бинарных азеотропов является смешанной.

Следовательно, закон Гиббса-Коновалова, как его обычно излагают, не соблюдается для любого из бинарных азеотропов, а соблюдается только для тройных азеотропов.

Для того чтобы продемонстрировать качественное различие аналитических и топологических экстремумов, приведем расположение изотермо – изобар в окрестности бинарных азеотропов, как показано на рис. 1.

Если дополнить эти картины зеркальным отражением, можно установить, что это смешанные экстремумы и минимаксы; они представлены на рис. 2.

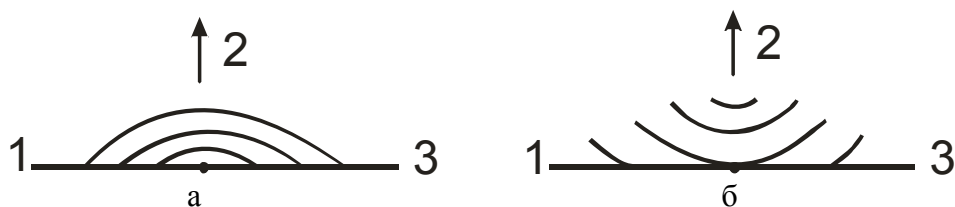


Рис.1. Изотермо-изобары в окрестности: а – особой точки типа узел, б – особой точки типа седло.

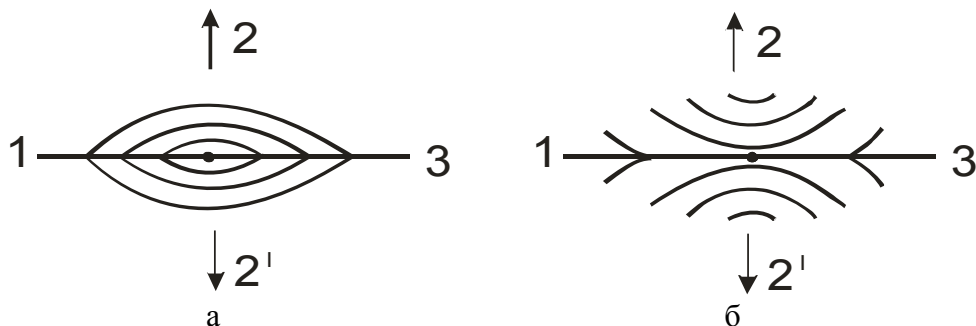


Рис.2. Смешанные экстремумы и минимаксы: а – особая точка типа узел, б – особая точка типа седло.



Рис.3. Аналитические экстремумы и минимаксы: а – особая точка типа узел, б – особая точка типа седло.

Сравним с аналитическими экстремумами и минимаксами, изображенными на рисунке 3. В случае, когда особая точка соответствует вершине концентрационного треугольника, докажем, что экстремум будет топологический, то есть две частные производные температуры по составу не будут равны нулю.

Пусть рассматриваемая нами особая точка – чистый компонент 3. Тогда в уравнение (6) следует подставить следующие условия:

$$\begin{aligned} x_1^0 \rightarrow 0 & \begin{cases} x_1^0 g_{11} = RT \\ x_1^0 g_{12} = 0 \end{cases}, \\ x_2^0 \rightarrow 0 & \begin{cases} x_2^0 g_{22} = RT \\ x_2^0 g_{21} = 0 \end{cases}. \end{aligned}$$

После подстановки получим следующие результаты:

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_1} = RT(K_1^0 - 1), \quad (11)$$

$$\Delta S \frac{\partial T}{\partial x_2} = RT(K_2^0 - 1) \quad (12)$$

Выражения (11) и (12) подтверждают, что закон Гиббса – Коновалова в современном изложении в случае вершин концентрационного симплекса также не соблюдается, т.к. действительно частные производные температуры по составу не равны нулю.

Посмотрим, что сказано по поводу применимости закона Гиббса – Коновалова в [2]:

«При рассмотрении многовариантных систем необходимо помнить, что значение давления в данной точке можно считать экстремальным лишь в том случае, когда оно является экстремальным по отношению ко всем возможным изотермическим равновесным смещениям, проходящим через эту точку. Например, поверхность, изображенная на рисунке 4, имеет экстремальное значение в точке М,

но не в точках M_1 , M_2 и M_3 . Последние точки соответствуют безразличным состояниям систем $A - B$, $B - C$, и $C - A$. Давление в этих точках экстремально только по отношению к изотермически равновесным смещениям в соответствующих двойных системах, но не по отношению ко всем возможным изотермическим

равновесным смещениям. Например, M_1 не является экстремумом по отношению к смещению в направлении к точке M .

Хотя состояние M_1 является пределом, к которому стремится тройная система, когда количество компонента C стремится к нулю, теорема Гиббса-Коновалова неприменима к предельным случаям такого рода».

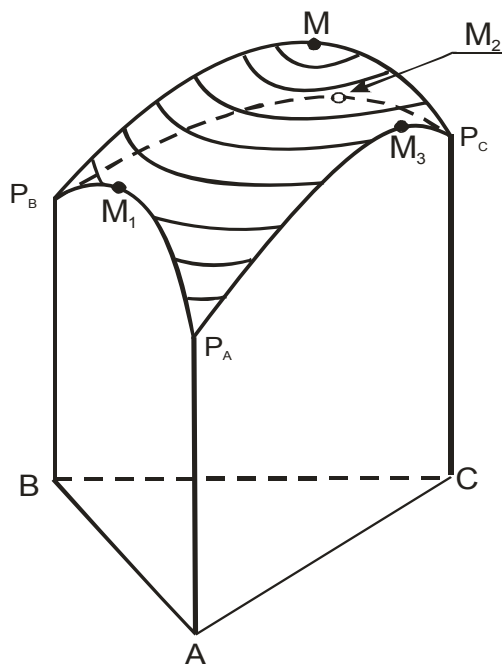


Рис.4. Изотермическая поверхность давления пара тройной жидкой смеси $A-B-C$ с азеотропной точкой M .

Авторы считают, что закон Гиббса-Коновалова применим лишь к абсолютным аналитическим экстремумам, то есть, что тройной азеотроп, в отличие от бинарного, - это абсолютный экстремум, поэтому он и подчиняется закону Гиббса – Коновалова. Однако это не так. Достаточно указать, что, в зависимости от знаков характеристических корней, в тройных системах реализуются как узлы, так и седла.

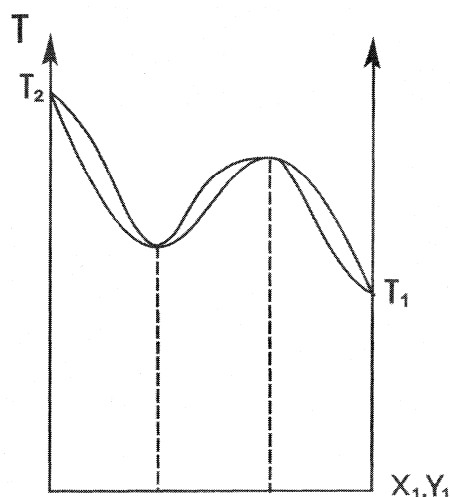
В первом случае реализуются азеотропы с минимумом или максимумом температуры кипения. Действительно, если имеет место моноазеотропия, то есть на каждой стороне концентрационного симплекса может быть не больше одной особой точки, то тройной азеотроп здесь является абсолютным экстремумом.

Если же имеет место биазеотропия или

триазеотропия, то тройные азеотропы (и бинарные в бинарных смесях) не являются абсолютными экстремумами [7], [8].

В случае седловинных азеотропов (знаки характеристических корней различны), их температура не имеет ни минимума, ни максимума, а реализуется минимакс. Эти азеотропы были открыты в 1945 году Эвелом Р., Велчем Л. [9], а также аспирантом Н.И. Гельперина Н.Г. Крохиным [10]. Сейчас известно много таких азеотропов [11], они, не являясь абсолютными экстремумами, подчиняются закону Гиббса – Коновалова.

Рассмотрим пример бинарной смеси, где азеотропы возникли из внутреннего тангенциального азеотропа [6]. Зависимость температуры кипения от состава для таких систем приведена на рисунке 5.

Рис.5. Диаграмма $T = f(x_1, y_1)$

Из диаграммы видно, что минимум выше температуры кипения чистого легкокипящего компонента, а максимум ниже температуры кипения чистого тяжелокипящего компонента. Следовательно, экстремумы носят локальный характер. В связи с этим, объяснения, приведенные И. Пригожиным и Р. Дефзем, несостоятельны, так как не носят общего характера.

Таким образом, закон Гиббса – Коновалова в современном изложении не распространяется на топологические и смешанные экстремумы, каковыми являются в случае трехкомпонентных систем точки бинарных азеотропов и чистых компонентов. Однако закон Гиббса – Коновалова применим к тройным, в том числе и к седловидным, азеотропам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, ч.1 и 2, 448 с.
2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика.- Н.: Наука, 1966, 510 с.
3. Серафимов Л.А. //ТОХТ.– 1987.-т. 21, № 1.- с.74.
4. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. //ТОХТ.– 1999.-т. 33, № 6.- с. 622-628.
5. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗОВ.- М.: Гос. издательство физико-математической литературы, 1962, 608 с.
6. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико–химические основы дистилляции и ректификации.- Л.: «Химия», 1975, 116 с.
7. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах. Дис. ... канд. хим. наук.- М.:МИТХТ, 1992.
8. Челюскина Т.В. Термодинамико – топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами. Дис. ...канд. тех. наук.- М.: МИТХТ, 2001.
9. Свентославский В. Азеотропия и полиазеотропия, пер. с англ., под ред. Серафимова Л.А.- Л.: «Химия», 1968.
10. Крохин Н.Г. Изыскание оптимальных режимов дистилляции и ректификации жидких смесей. Дис. ... канд. тех. наук.- М.: МИТХТ, 1947.
11. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Справочник «Азеотропные смеси». Л.: «Химия», 1971, 1406 с.