

ЭЛЕМЕНТЫ МНОЖЕСТВА ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова, научный сотрудник,

В.В. Илларионов, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: illarionovvv@inbox.ru

Исследованы все возможные элементы множества бинарных систем: идеальных, зеотропных, моно-, би- и триаэотропных, гомо- и гетерогенных. Подсчитано общее количество возможных типов диаграмм бинарных систем.

All the possible elements of the set of binary systems (ideal, zeotropic, mono-, bi-, triazeotropic, homo- and heterogeneous) were explored. The overall amount of the possible types of diagrams of binary systems was calculated.

Ключевые слова: азеотропия, термодинамика гетерофазного равновесия, расслаивание, бинарные системы.

Key words: azeotropy, thermodynamics of heterophase balance, equilibrium, stratifying, binary systems.

В настоящее время известны тысячи бинарных систем, которые различаются по характеру отклонения от идеального поведения (положительные, отрицательные, смешанные), гомогенные и гетерогенные (с одной или двумя областями расслаивания [1]), зеотропные и азеотропные (моно-, би- [2–5] и триаэотропные [6]).

Для бинарных систем, по-видимому, первая классификация диаграмм фазового равновесия была предложена В.А. Свентославским [7]. Эта классификация основана на отклонении от закона Рауля в целом во всем диапазоне концентраций рассматриваемой диаграммы. В настоящее время для бинарных систем классической принято считать классификацию, основанную на топологических свойствах, как частный случай многокомпонентных смесей.

Классификация тройных систем, предложенная В.А. Свентославским, также основывалась на анализе отклонений бинарных составляющих от закона Рауля. В настоящее время известно три классификации систем, основанных на топологических закономерностях, выражаемых правилом азеотропии. Это классификация Ю.В. Гурикова [8], классификация В.Т. Жарова [9], и классификация, предложенная в [10] и подробно описанная в [11]. Все они отличаются обозначением того или иного типа или включением антиподов [9]. Наиболее компактной и теоретически обоснованной является классификация трехкомпонентных смесей, предложенная в [11]. Данная классификация является исчерпывающей и содержит типы, упущенные в работах Шрейнемакера, Гурикова, работах японских исследователей и Дохерти [12]. Попытки В.М. Платонова и сотрудников сократить классификацию [11] по причине того, что часть диаграмм не воспроизводится с помощью уравнения Вильсона, потерпели неудачу и привели к ошибочным статьям, где была представлена сокращенная классификация [13–15].

Возможности классифицировать диаграммы векторных полей нод смесей, содержащих более

трех компонентов, рассмотрены в [9, 10, 16–19], однако, число таких диаграмм слишком велико.

Подробный анализ существующих на сегодняшний день классификаций представлен в [12, 20].

Системы с любым числом компонентов, с различными характерами отклонений от идеальности, зеотропные и азеотропные, гомогенные и гетерогенные составляют целое множество многокомпонентных систем. В ряду подмножеств первым стоит подмножество бинарных систем, содержащее минимально возможное число компонентов – два. Однако, количество диаграмм равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость-пар таких систем при учете идеальности, неидеальности, наличия или отсутствия азеотропов и различного числа областей расслаивания уже достигает большого количества.

На рис.1 качественно представлена параметрическая плоскость, построенная на анализе симметричной модели [21], на которой изображено все множество бинарных систем в координатах $A - \ln P_1^0/P_2^0$.

Данная симметричная однопараметрическая модель имеет вид: $\ln \gamma_1 = (1-x_1)^2 A$ и $\ln \gamma_2 = x_1^2 A$, где A может быть больше или меньше нуля.

Как уже ранее отмечалось, бинарные системы делятся на зеотропные и азеотропные. Данные свойства обусловлены отклонением бинарной системы от идеального поведения. Различают идеальные и неидеальные системы. Последние, в свою очередь, делятся на системы с положительным, отрицательным или смешанным отклонением. Идеальные системы всегда зеотропны. В идеальных системах $A=0$, и следовательно, $\gamma_1=1$, $\gamma_2=1$. Этим системам соответствует ось абсцисс на рис. 1. Появление азеотропа (одного, двух или трех) есть проявление более сильного отклонения от идеальности по сравнению с зеотропной системой, характеризующейся тем же отклонением. Высшей степенью отклонения от идеального поведения является появление в системе гетерогенного азеотропа (рис. 1).

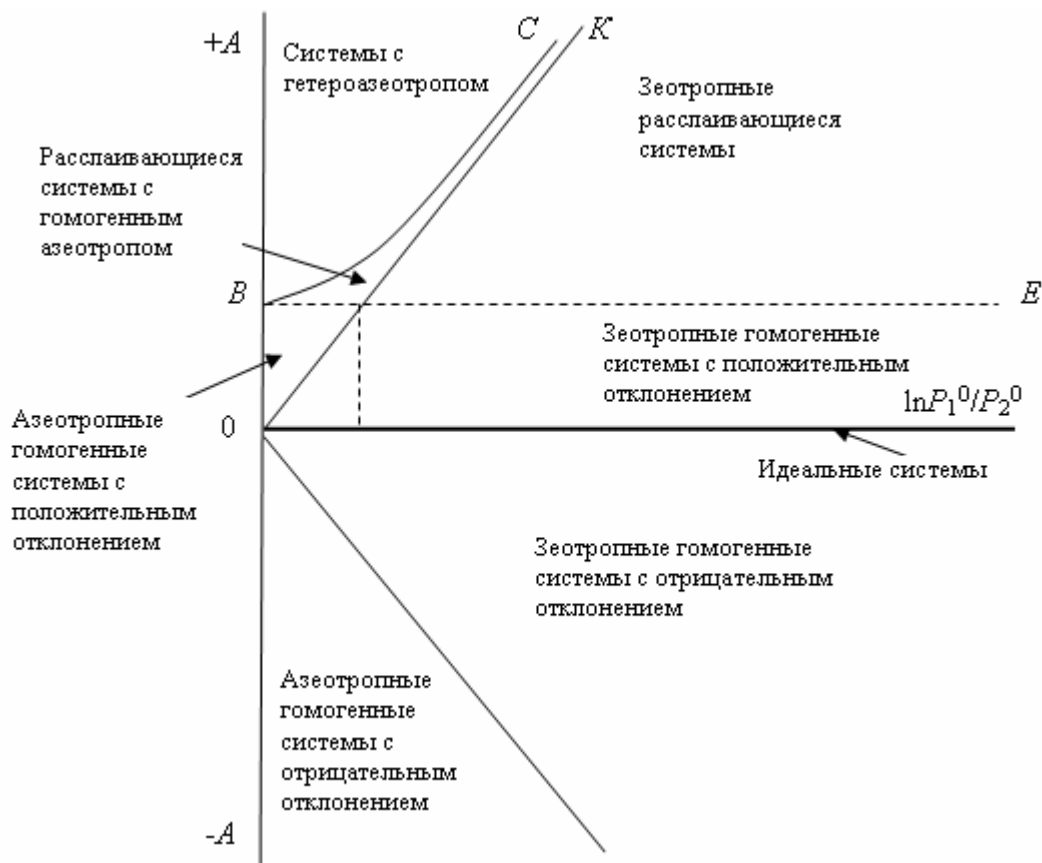


Рис. 1. Разбиение параметрической плоскости симметричной модели на области, связанные с различным типом гомогенных и гетерогенных систем.

Так как в случае азеотропа $P_1^0 \gamma_1 / P_2^0 \gamma_2 = 1$, то для существования гомогенного по жидкости азеотропа необходимо, чтобы выполнялось условие $\gamma_1 / \gamma_2 = P_2^0 / P_1^0$. В то же время, если P_2^0 / P_1^0 превышает определенный предел, область между кривой BC и ОК (рис. 1), область гетерогенности жидкой фазы, не содержит состава азеотропа, который является гомогенным. При этом смеси в области ограниченной кривыми ОК и BE будут зеотропными. Между осью ординат и линией BK располагаются гетероазетропные смеси. В пределе, когда растворимость компонентов друг в друге равна нулю, $\ln \gamma_1 = \ln \gamma_2 = 1$ и общее давление P равно сумме давлений P_2^0 и P_1^0 , т.е. $P = P_2^0 + P_1^0$.

В работе [22] расчетно-графическое исследование модели раствора *NRTL* позволило воспроизвести все многообразие бинарных систем. Параметрическое пространство указанной модели качественно представлено на рис. 2.

Говоря об отклонении от идеальности, мы подразумеваем поведение жидкой фазы (в условиях далеких от критических паровая фаза принимается идеальной). Характеристикой или другими словами мерой отклонения от идеальности является коэффициент активности γ .

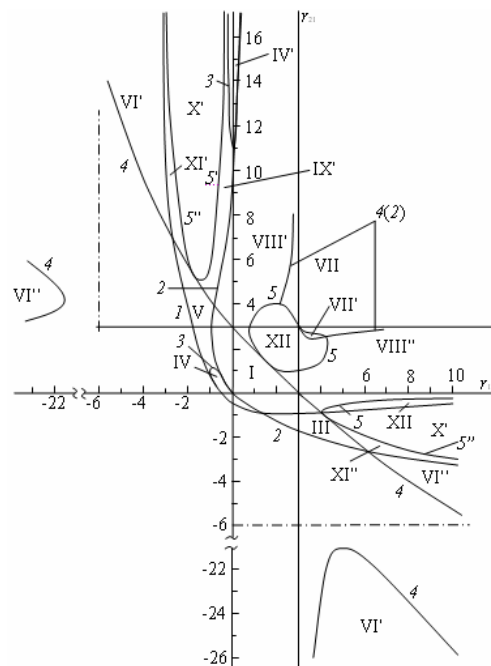


Рис. 2. Разбиение параметрической плоскости модели *NRTL* на области, связанные с различным типом гомогенных и гетерогенных систем [22].

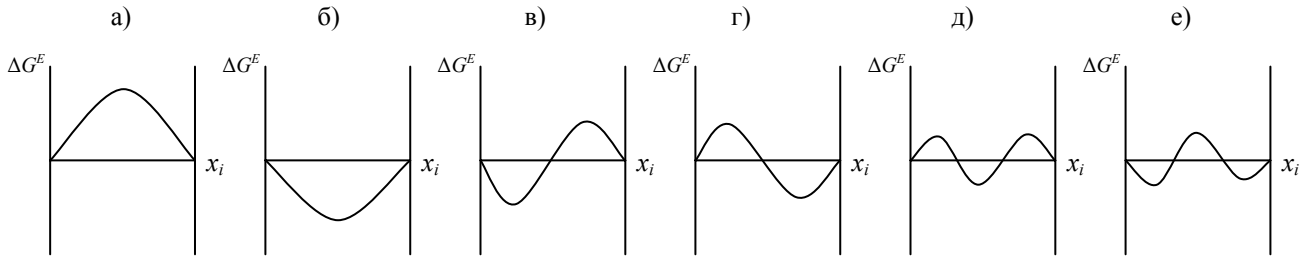


Рис. 3. Зависимость избыточной энергии Гиббса от концентрации компонента в бинарных системах с положительным (а), отрицательным (б) или смешанным отклонением (в-е).

Данный коэффициент является функцией избыточного потенциала Гиббса ΔG^E . Если на всем протяжении концентрационного симплекса $\Delta G^E > 0$, система проявляет положительное отклонение; $\Delta G^E < 0$ – отрицательное отклонение (рис.3 а и б). В случае смешанного отклонения концентрационный симплекс системы может быть разбит на две или три области, в которых $\Delta G^E < 0$ или $\Delta G^E > 0$ (рис.3 в-е). При этом следует отметить, что в зеотропных и моноазеотропных системах возможно проявление любых из вышеперечисленных отклонений. Проявление биазеотропии возможно только в случаях (в-е), триазеотропии – д, е.

В качестве еще одного признака деления бинарных смесей на группы может выступать

наличие в системе областей расслаивания. Отметим, что существование двух областей расслаивания в одной области $\Delta G^E > 0$ вероятнее всего в системах только с положительным отклонением от идеальности. В случае, представленном на рис. 3д, также возможно появление двух областей расслаивания, однако уже в разных областях $\Delta G^E > 0$, между которыми имеется область $\Delta G^E < 0$.

Прежде чем перейти к азеотропным системам подсчитаем количество диаграмм зеотропных систем с учетом выше представленных признаков. На рис. 4 представлены диаграммы жидкость – пар и жидкость – жидкость – пар для идеальной (а), неидеальной гомогенной (б и в) и гетерогенной по жидкости системы (г и д).

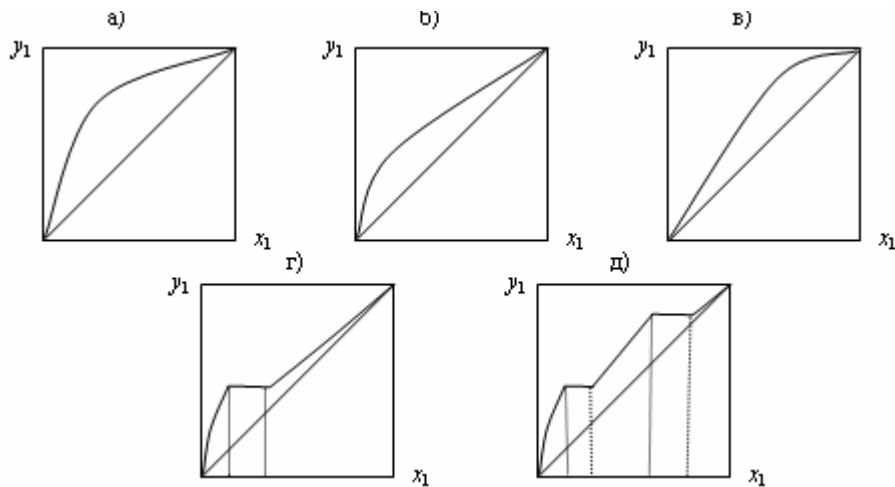


Рис. 4. Диаграммы зеотропных бинарных гомогенных и гетерогенных систем.

Диаграмма на рис. 4а относится к идеальным системам, диаграммы на рис. 4б и в – зеотропные гомогенные системы, которые могут характеризоваться как положительным (рис. 3а) или отрицательным (рис. 3б), так и смешанным отклонением (рис. 3в-е), при этом вид кривой может отличаться от представленных на рис.4 б и в.

Диаграмме г рис. 4 могут соответствовать случаи а, в-е рис. 3. При этом следует отметить, что область расслаивания (случай г рис. 4) при смешанном отклонении от идеальности, соответствующему случаю д рис. 3, может принадлежать как одной, так и другой области $\Delta G^E > 0$. Диаграмме д рис. 4 отвечают случаи а и д рис.3.

Рассмотрим вопросы локализации бинарных азеотропов в моно-, би- и триазеотропных бинарных системах. В работе [23] показано, что в бинарной моноазеотропной системе, при условии $P_1^0 > P_2^0$, положительный азеотроп всегда располагается в области между точкой легколетучего компонента и псевдоидеальной точкой (рис. 5а), а тяжелый – между точкой тяжелолетучего компонента и псевдоидеальной точкой (рис. 5б). При этом оба азеотропа будут располагаться в области $\gamma_1 < \gamma_2$ [23]. Также в работе [23] указано условие появления и области существования азеотропов для биазеотропных систем. К системам такого рода мы вернемся позднее.

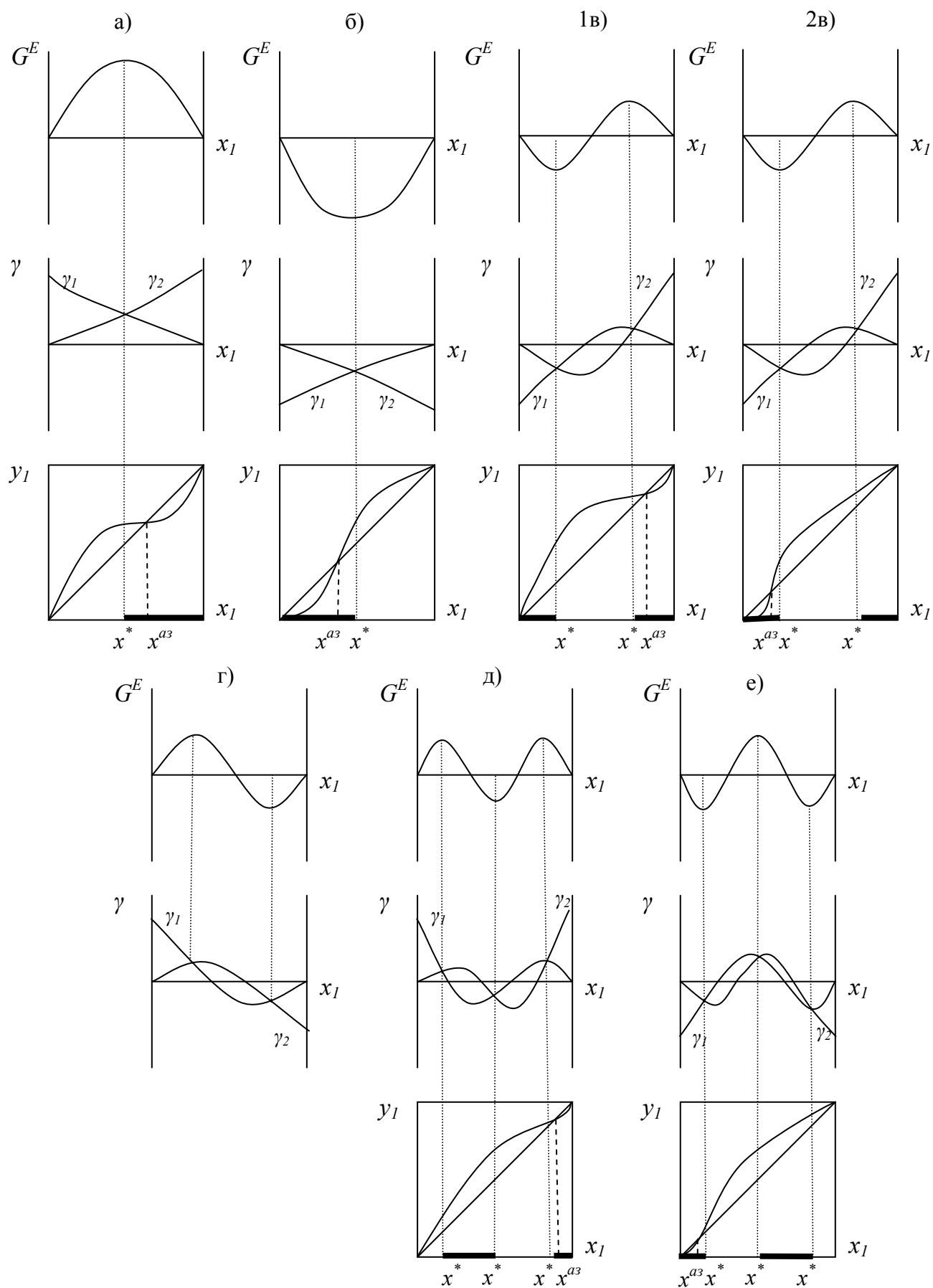


Рис. 5. Области расположения положительного и отрицательного азеотропа в бинарных гомогенных моноазеотропных системах с положительным (а), отрицательным (б) и смешанным отклонением (в-е)
 — область $\gamma_1 < \gamma_2$.

На рис. 5 представлены области расположения азеотропов бинарных моноазеотропных систем с различным отклонением от идеального поведения. Из рисунка можно сделать следующие выводы:

- для случаев а и б: бинарный положительный и отрицательный азеотропы лежат в области $\gamma_1 < \gamma_2$, при этом положительный азеотроп прилегает к точке ЛЛК, а отрицательный – к точке ТЛК;

- для случая в: наблюдается уже две области $\gamma_1 < \gamma_2$, каждая из которых прилегает к точке чистых компонентов, при этом если в системе имеется положительный азеотроп, то он будет располагаться в области между псевдоидеальной точкой и первым компонентом (область $x^* - 1$ на рис. 1в), а если отрицательный, следовательно, он будет принадлежать области между вторым компонентом и псевдоидеальной точкой (область 2- x^* на рис. 2в);

- для случая г: здесь уже наблюдается внутренняя область $\gamma_1 < \gamma_2$, а, следовательно, поя-

виться через стадию ГТА ни положительный, ни отрицательный азеотропы не смогут, такое отклонение в моноазеотропных смесях, когда положительный или отрицательный азеотропы располагаются во внутренней области, маловероятно;

- для случая д: при смешанных отклонениях, когда наблюдается три экстремума на зависимости избыточного потенциала Гиббса, имеем уже две области $\gamma_1 < \gamma_2$, расположение положительного азеотропа вероятнее всего в области $x^* - 1$ (положительный азеотроп прилегает к точке ЛЛК);

- для случая е: также имеем две области существования бинарного азеотропа, однако в отличие от случая д, здесь вероятнее появление отрицательного азеотропа в области 2- x^* .

Исходя из условия, что область расслоения может располагаться только в области $G^E > 0$, изобразим возможные диаграммы состояния для бинарных моноазеотропных систем (рис. 6).

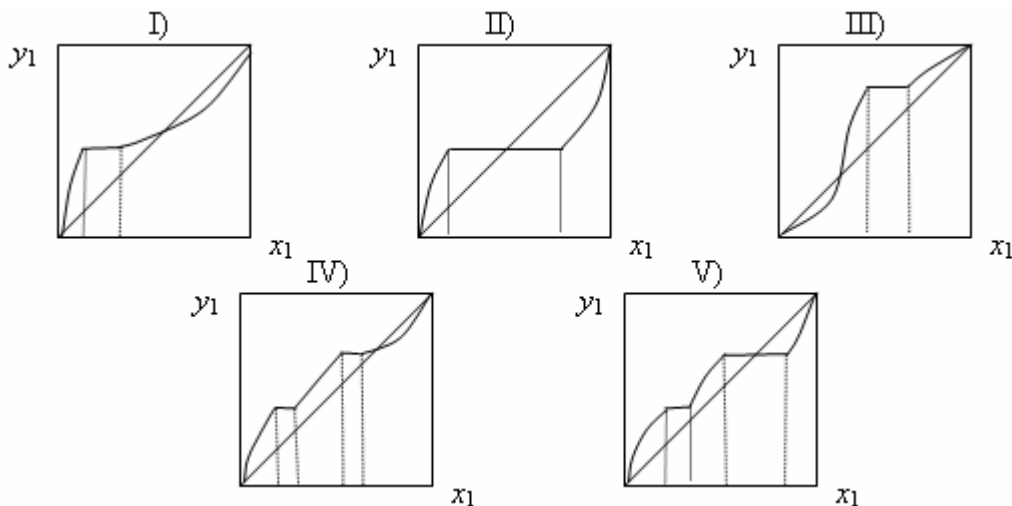


Рис.6. Диаграммы состояния бинарных моноазеотропных систем с различным отклонением от идеального поведения. I-III – одна область расслоения, IV, V – две области расслоения.

Диаграммы состояния бинарных систем I, II (рис. 6) – реализуются в случаях а, 1в, д (рис.5); III – 2в; г, IV и V – случаи а и д рис.5. В случае б (рис.5) появление области расслоения принципиально невозможно, поскольку наблюдается отрицательное отклонение от идеального поведения.

Рассмотрим биазеотропные смеси. На рис.7 представлены все возможные случаи расположения азеотропов. Отметим, что появление биазеотропии возможно только в случае смешанных отклонений от идеального поведения.

На основании анализа представленных выше диаграмм гомогенных биазеотропных систем делаем следующие выводы:

- для случая а: для данного отклонения от идеального поведения возможна диаграмма

биазеотропной смеси, полученной через ВТА, поскольку последний зарождается в одной точке. Данная точка (ВТА), а, следовательно, и оба азеотропа будут принадлежать одной области $\gamma_1 < \gamma_2$, заключенной между двумя псевдоидеальными точками;

- для случая б: поскольку данная структура образуется через ГТА, т.е. положительный азеотроп должен зарождаться в точке ЛЛК, а отрицательный – в точке ТЛК, следовательно, они должны принадлежать разным областям $\gamma_1 < \gamma_2$, каждая из которых будет примыкать к соответствующей точке чистого компонента. Данные утверждения находятся в полном соответствии с диаграммой б рис.7;

- для случая в: здесь мы можем выделить две области существования бинарных азеот-

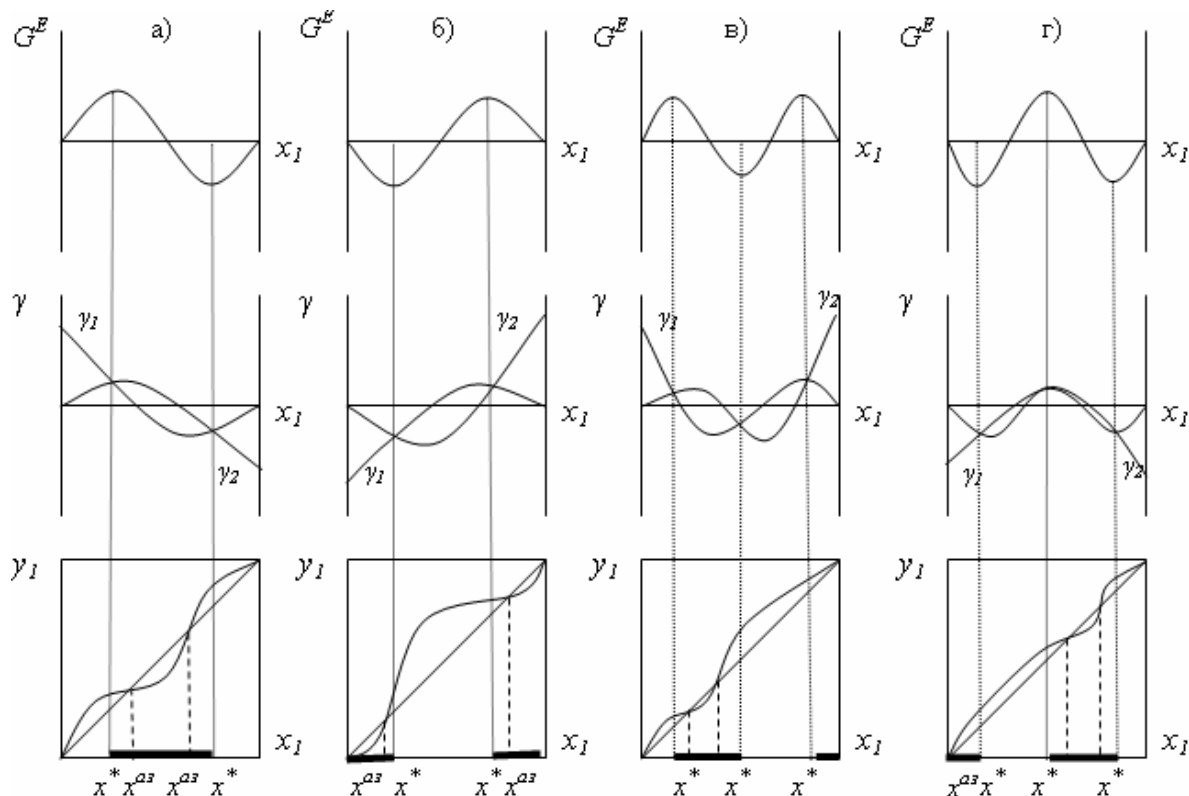


Рис. 7. Области расположения положительного и отрицательного азеотропов в бинарных гомогенных биазеотропных системах. (а, в, г – биазеотропия, полученная через ВТА, б – биазеотропия, полученная через ГТА).

ропов, в области, заключенной между псевдоидеальными точками возможно появление биазеотропии через ВТА. Если предположить, что в указанной области может располагаться отрицательный азеотроп, то в области x^*-1 возможно появление положительного азеотропа из точки ЛЛК через ГТА. Данный случай, как указывалось ранее, маловероятен и на рисунке не представлен;

- для случая г можно сделать аналогичный вывод, однако здесь при условии существо-

вания положительного азеотропа в области, ограниченной псевдоидеальными точками, возможно появление отрицательного азеотропа из точки ТЛК через ГТА (данный случай также не представлен на рисунке).

По аналогии с моноазеотропными системами для описанных случаев рассмотрим возможные диаграммы состояния бинарных биазеотропных систем (рис. 8). Диаграммы фазового равновесия I и II рис. 8 отвечают случаям а, в, г рис. 7, случаи III и IV – б рис.7, V-VI – случай в рис. 7.

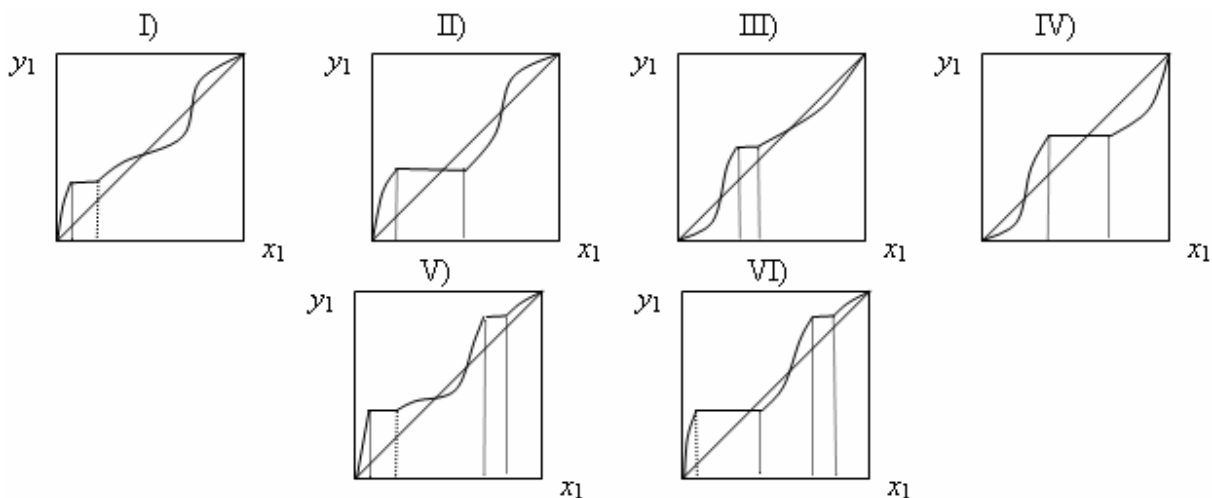


Рис. 8. Диаграммы состояния бинарных биазеотропных систем (I-IV – одна область расслоения, V, VI – две области расслоения).

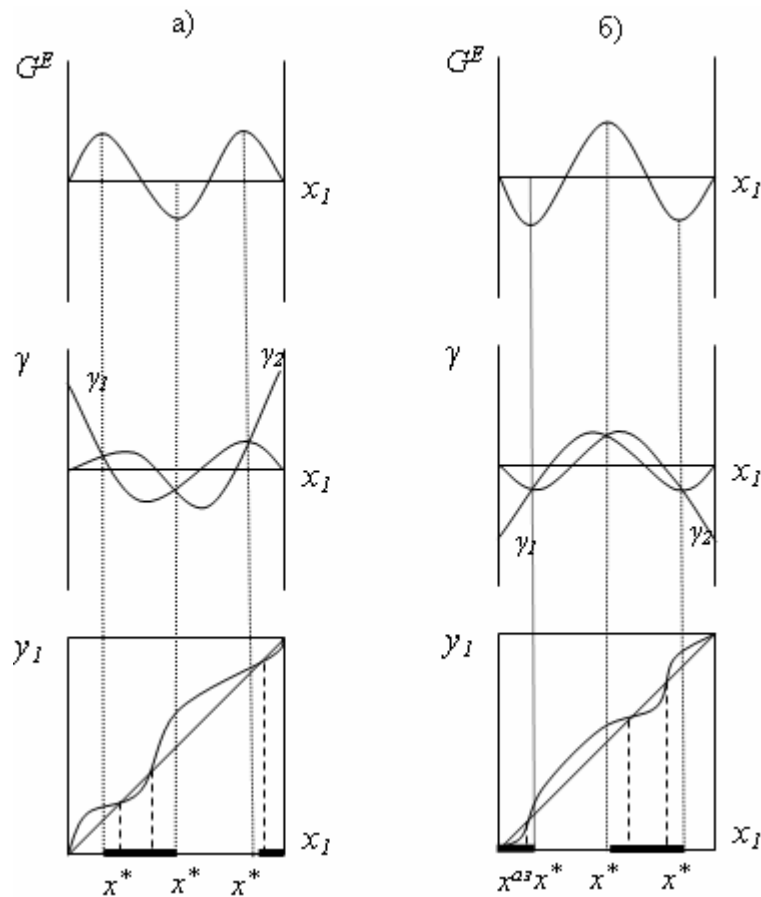


Рис. 9. Области расположения азеотропов в бинарных гомогенных триазеотропных системах.

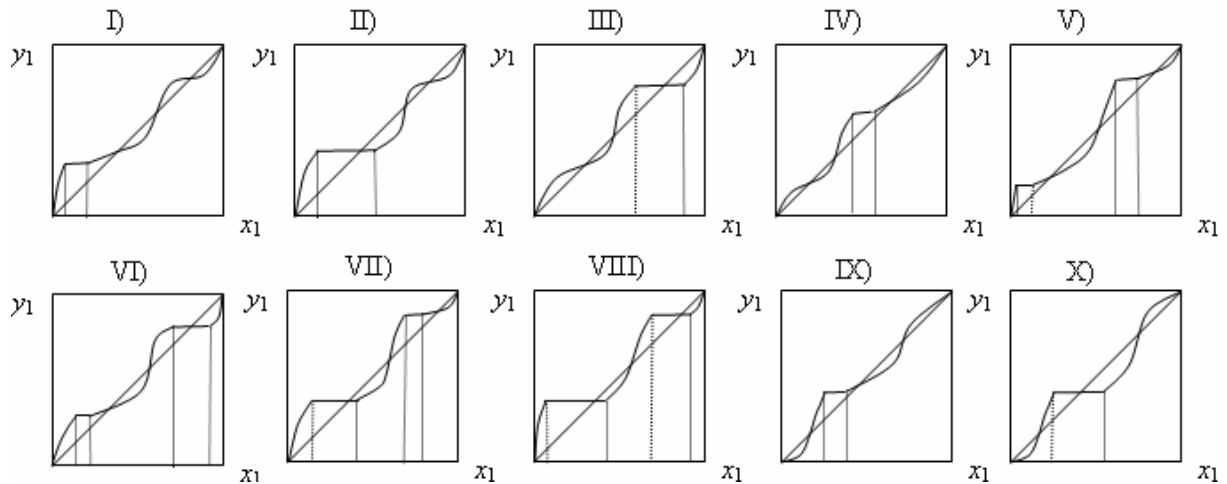


Рис. 10. Диаграммы состояния бинарных триазеотропных систем (I-IV, IX и X – одна область расслоения, V-VIII – две области расслоения).

Рассмотрим триазеотропные системы. Здесь возможны всего два случая (рис. 9).

Из рисунка видно, что в области, заключенной между псевдоидеальными точками, располагаются положительный и отрицательный азеотропы, полученные через ВТА, положительный азеотроп в случае а) располагается в области $\gamma_1 < \gamma_2$, прилегающей к точке ЛЛК, а отрицательный (случай б) – в области, прилегающей к точке ТЛК.

Для триазеотропных систем число воз-

можных фазовых диаграмм достигает уже десяти (рис. 10). В случае а) рис.9 могут реализоваться диаграммы I-VIII, для б) рис.9 – IX и X.

Проведенный выше анализ позволил определить все возможные элементы множества бинарных систем. Таким образом, количество возможных диаграмм с учетом классов, типов и подтипов достигает 61.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 10-08-00785-а.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

G^E – мольный изотермо-изобарный потенциал Гиббса; P^0 – давление насыщенных паров чистого компонента; γ – коэффициент активности компонента; ВТА – внутренний тангенциальный азеотроп; ГТА – граничный тангенциальный азеотроп; ЛЛК – легколетучий компонент; ТЛК – тяжелолетучий компонент.

ИНДЕКСЫ:

1, 2, 3 – индексы компонентов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Френсис, Л. Равновесие жидкость – жидкость / Л. Френсис : пер. с англ. / под ред. Д. С. Циклеса. – М. : Химия, 1969. – 239 с.
2. Gaw, W. J. Thermodynamic properties of binary systems containing hexafluorobenzene / W. J. Gaw, F. I. Swinton // Trans. Faraday Soc. – 1968. – Vol. 64, № 8. – P. 2023–2024.
3. Srivastava, R. Total pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems / R. Srivastava, B. D. Smith // J. of Chem. Eng. Data. – 1985. – Vol. 30, № 3. – P. 308–313.
4. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат / Г. В. Шутова, В. М. Раева, Т. М. Кушнер, Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 3. – С. 832–835.
5. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота – бутилбутират / Г. В. Шутова, В. М. Раева, Т. М. Кушнер, Л. А. Серафимов // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 66, № 1. – С. 171–176.
6. Нисельсон, Л. А. Равновесия жидкость – пар в системе сера-фосфор, имеющей три экстраемальные точки / Л. А. Нисельсон, Г. В. Астахова // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 192, № 6. – С. 1311
7. Свентославский, В. А. Азеотропия и полиазеотропия / В. А. Свентославский. : пер. с англ. / под ред. Л. А. Серафимова. – М. : Химия, 1968. – 244 с.
8. Гуриков, Ю. В. Некоторые вопросы структуры диаграмм двухфазного равновесия жидкость-пар тройных гомогенных растворов / Ю. В. Гуриков // Журн. физ. химии. – 1958. – Т. 32, № 9. – С. 1980–1996.
9. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 239 с.
10. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс. ... докт. техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.
11. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 1021–1027.
12. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351–1365.
13. Бабурина, Л. В. Термодинамическое исследование фазовых диаграмм трехкомпонентных смесей / Л. В. Бабурина, В. М. Платонов, М. Г. Слинько // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 269, № 1. – С. 129–132.
14. Платонов, В. М. Описание паро-жидкостного равновесия гомогенных растворов и определение структуры фазовых диаграмм по характеристикам бинарных составляющих / В. М. Платонов, Г. А. Кац, Л. В. Морозова // Теор. основы хим. технологии. – 1971. – Т. 5, № 3. – С. 368–372.
15. Бабурина, Л. В. Исследование классификации диаграмм жидкость-пар гомоазеотропных смесей / Л. В. Бабурина, В. М. Платонов, М. Г. Слинько // Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 4. – С. 535–542.
16. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, №1. – С. 74–85.
17. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1992. – 452 с.
18. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы / Л. А. Серафимов, В. С. Тимофеев, Ю. А. Писаренко, А. В. Солохин. – М. : Химия, 1993. – 412 с.
19. Serafimov, L.A. Thermodynamic and Topological Analysis of Liquid-Vapor Phase Equilibrium Diagrams and Problems of Rectification of Multicomponent Mixtures. Chapter 10. Mathematical Methods in contemporary chemistry. Gordon and Breach Publishers, – 1996. P. 557.
20. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351–1365.
21. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Вилим : пер. с англ. / под ред. А. Г. Морачевского. – М. : ИЛ, 1962. – 439 с.
22. Бабурина, Л. В. Качественный анализ модели фазового равновесия жидкость-жидкость-пар на основе уравнения NRTL / Л. В. Бабурина, Н. С. Маклашина // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 4. – С. 637–641.
23. Серафимов, Л. А. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Л. А. Серафимов, В. М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 272–277.