

УДК 541.123.3

РЕАЛИЗАЦИЯ ПЕРВОГО ЗАКОНА КОНОВАЛОВА В БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Т.В. Челюскина, А.В. Фролкова, Е.А. Шаронова

Вывялены полные условия выполнимости первого закона Коновалова в бинарных идеальных и неидеальных двухфазных системах.

При создании технологии получения различных химических веществ большое внимание уделяется исследованию физико-химических основ процессов дистилляции и ректификации. Одним из основных законов в теории гетерогенных систем является первый закон Д.П.Коновалова, касающийся взаимосвязи между изменением состава, давления и температуры сосуществующих фаз.

В работе [1] рассмотрен этот закон на примере двухфазной бинарной системы, состоящей из компонентов А и В. Запишем закон в современных обозначениях.

Для восходящей кривой упругости пара, т.е. когда $\frac{dP}{dx_B} > 0$, будет справедливо следующее неравенство

$$\frac{\phi_B^V}{\phi_B^V + \phi_A^V} \geq \frac{\phi_B^L}{\phi_B^L + \phi_A^L}, \quad \phi - \text{количество вещества, моли.}$$

Для снижающейся кривой упругости пара, т.е. когда $\frac{dP}{dx_B} < 0$, существует следующее неравенство:

$$\frac{\phi_B^V}{\phi_B^V + \phi_A^V} \leq \frac{\phi_B^L}{\phi_B^L + \phi_A^L}.$$

Приведенные соотношения обоснованы и подтверждены рядом примеров [1]. Таким образом, Коновалов дал математическую запись первого закона, не формулируя его, что впоследствии явилось причиной возникновения большого числа формулировок, представленных разными авторами.

В работе [2] относительно закона, связанного с изменением температуры в зависимости от процентного содержания компонента, автор дает следующую формулировку: «увеличение концентрации компонента, богаче представленного в парах, чем в жидкости, ведет к увеличению общего давления пара». При этом доказательство этого закона он не приводит.

Согласно [3], первый закон Коновалова характеризует соотношения между составами равновесных жидкой и паровой фаз, и влияние добавления того или другого из компонентов на общее давление пара.

Автор формулирует первый закон Коновалова следующим образом:

«В двойной системе пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении».

Отметим, что доказательства выполнимости закона автор не приводит, однако отмечает, что закон соблюдается в любой системе, для любого участка состава [3].

Рассмотрим еще одну формулировку обсуждаемого закона, представленную в [4]: «при постоянстве температуры прибавление к жидкому раствору компонента, содержание которого в паре этого раствора больше, чем в жидкости, ведет к повышению давления пара раствора». Отметим, что в отдельный закон авторы данную формулировку не выделяют, а называют следствием закона об однонаправленном изменении состава паровой и жидкой фаз.

В работе [5] первый закон Коновалова рассмотрен применительно к бинарным смесям. В формулировке «пар относительно богаче тем веществом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара или при данном давлении снижает температуру кипения» закон соблюдается для идеальных бинарных систем. В случае азеотропных смесей, по мнению автора, для ряда составов возможно несоблюдение закона.

В работе [6] первый закон Коновалова представлен в следующей формулировке: «давление пара раствора возрастает

(уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе».

Используя понятие фазового эффекта, авторы [7] предложили следующую формулировку закона: «при добавлении в жидкость компонента, обладающего большим фазовым эффектом температура кипения жидкости понижается»

Целью настоящей работы является исследование соблюдения первого закона Коновалова для идеальных, неидеальных зеотропных и азеотропных бинарных двухфазных систем.

Для бинарных двухфазных систем справедливо уравнение, которое может быть получено независимым путем из уравнения Ван-дер-Ваальса – Сторонкина [6] и уравнения связи векторного поля нод и скалярного поля температур [8, 9]. Данное уравнение имеет вид:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dx_1} = \frac{d^2 g}{dx_1^2} \cdot (y_1 - x_1), P = \text{const.} \quad (1)$$

Для идеальной бинарной смеси g -потенциал определяется уравнением, которое имеет вид:

$$g^{uo} = g_0^{uo} + RT(x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2) \quad (2)$$

Так как g_0^{uo} – стандартное значение g -потенциала, равное постоянной величине при постоянных температуре и давлении, то:

$$\left(\frac{dg}{dx_1} \right)_{P,T} = RT(\ln x_1 - \ln x_2) \quad \text{и} \quad (3)$$

$$\frac{d^2 g}{dx_1^2} = RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right).$$

После умножения (3) на ноду $(y_1 - x_1)$, получим:

$$\frac{d^2 g}{dx_1^2} \cdot (y_1 - x_1) = RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \cdot (y_1 - x_1) = \quad (4)$$

$$= RT[(K_1 - 1) - (K_2 - 1)]$$

Для идеальной смеси $\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2}$. В этом случае уравнение (4) с учетом уравнения (1) можно переписать следующим образом:

$$-\Delta S^{LV} \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_P = RTK_2 \cdot (\alpha_{12} - 1), \quad (5)$$

$K_2 > 0$

Допустим компонент 1 легколетучий, то есть $K_1 > 1$, тогда $\alpha_{12} > 1$. Поскольку $R > 0$,

$T > 0$, $\Delta S^{LV} > 0$, то из уравнения (5) получим $\frac{dT}{dx_1} < 0$.

Аналогичные закономерности можно получить и для второго компонента, при этом данный компонент будет уже тяжелолетучим. В этом случае уравнение (5) для второго компонента запишется следующим образом:

$$-\Delta S^{LV} \left(\frac{dT}{dx_2} \right)_P = RTK_1 \cdot (\alpha_{21} - 1) \quad (6)$$

Так как $K_2 < 1$, и следовательно $\alpha_{21} < 1$, то из уравнения (6) имеем $\frac{dT}{dx_2} > 0$.

Данные неравенства справедливы для всего концентрационного симплекса, поскольку в бинарных идеальных системах понятия «легколетучий» и «тяжелолетучий» носят глобальный характер. А это значит, что увеличение концентрации первого компонента приводит к понижению температуры, а второго – к повышению, что находится в полном соответствии с первым законом Коновалова.

Рассмотрим неидеальные бинарные системы. Для преобразования уравнения (1) запишем выражение для второй производной g -потенциала через химические потенциалы компонентов

$$\frac{d^2 g}{dx_1^2} = \left[\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x_1} \right]_{P,T}. \quad (7)$$

Согласно работам [6, 10] для фазового эффекта, который является свойством гетерогенной равновесной двухфазной системы, можно записать:

$$\sigma_1^L = \frac{d\mu_1}{d \ln m}. \quad (8)$$

Очевидно, для второго компонента имеем:

$$\sigma_2^L = \frac{d\mu_2}{d \ln m}. \quad (9)$$

Так как при конденсации изменяется состав жидкой фазы, уравнения (8) и (9) можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1^L &= \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \cdot \frac{dx_1}{d \ln m} \\ \sigma_2^L &= \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \cdot \frac{dx_2}{d \ln m} \end{aligned} \right\} P = \text{const}, T = \text{const.} \quad (10)$$

Уравнения мгновенного материального баланса процесса, в результате которого получаются фазовые эффекты, имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{d \ln m} &= y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{d \ln m} &= y_2 - x_2 \end{aligned} \right\} P=\text{const}, T=\text{const}. \quad (11)$$

Следовательно, уравнения (10) с учетом (11) запишем следующим образом:

$$\sigma_1^L = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \cdot (y_1 - x_1) \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d^2 g}{dx_1^2} (y_1 - x_1) &= \frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x_1} (y_1 - x_1) = \sigma_1^L - \sigma_2^L \end{aligned} \right. \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d^2 g}{dx_2^2} (y_2 - x_2) &= \frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_2} (y_2 - x_2) = \sigma_2^L - \sigma_1^L \end{aligned} \right. \quad (16)$$

В бинарной зеотропной системе (рис. 1 а, б) во всем симплексе можно принять $y_1 - x_1 > 0$ и $y_2 - x_2 < 0$. То есть, если 1 – легколетучий компонент, то 2 – тяжелолетучий компонент.

Согласно (15) и (16), а также с учетом (1) имеем:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dx_1} = \sigma_1^L - \sigma_2^L \quad (17)$$

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dx_2} = \sigma_2^L - \sigma_1^L \quad (18)$$

Очевидно, если $y_1 - x_1 > 0$, $\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0$ то $\frac{dT}{dx_1} < 0$, а если $y_2 - x_2 < 0$, $\sigma_2^L - \sigma_1^L < 0$ то $\frac{dT}{dx_2} > 0$, т.е. при увеличении на бесконечно

малую величину концентрации легколетучего компонента температура понизится, а тяжелолетучего – повысится.

Разность фазовых эффектов зависит от того, используем ли мы в уравнении (1) концентрацию легколетучего компонента или тяжелолетучего компонента.

Отметим, что для идеальных и зеотропных смесей, рассмотренных выше, понятия «легколетучий» и «тяжелолетучий» сохраняются на всем концентрационном симплексе, то есть носят глобальный характер.

В случае азеотропных систем данные понятия локальны и относятся к определенной области составов. Такие области расположены между особыми точками, то есть точкой чистого компонента и азеотропа, или между двумя соседними азеотропами. Последнее наблюдается в случае систем с количеством азеотропов больше единицы.

Рассмотрим моноазеотропную систему, например, с положительным отклонением от

$$\sigma_2^L = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \cdot (y_2 - x_2) \quad (13)$$

Для бинарной смеси справедливо:

$$(y_1 - x_1) + (y_2 - x_2) = 0 \quad (14)$$

тогда выразив вторую производную g – потенциала от состава с учетом (7), можно получить:

закона Рауля – Дальтона (рис. 1 в, г). Концентрационный симплекс данной системы распадается на две области: от второго чистого компонента до точки азеотропа и от азеотропа до первого чистого компонента. В области, расположенной между точкой чистого компонента 2 и азеотропом, имеем: $K_1 > 1$; а следовательно, $\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0$. Из уравнений (17) и (18) имеем для данной области $\frac{dT}{dx_1} < 0$ и $\frac{dT}{dx_2} > 0$, т.е. увеличение

концентрации компонента 1 приводит к уменьшению температуры, а компонента 2 – к увеличению.

Теперь рассмотрим область (азеотроп – 1 компонент), здесь $K_1 < 1$; $K_2 > 1$, а следовательно:

$$\sigma_1^L - \sigma_2^L < 0 \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} > 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} < 0.$$

В этом случае произошла инверсия летучестей компонентов 1 и 2, то есть увеличение на бесконечно малую величину концентрации компонента 1 приведет уже к повышению температуры, а компонента 2 – к ее понижению.

Для системы с отрицательным отклонением (рис. 1 д, е) имеем в области (второй компонент – азеотроп): $K_1 < 1$; $K_2 > 1 \Rightarrow$

$$\sigma_1^L - \sigma_2^L < 0 \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} > 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} < 0,$$

в области (азеотроп – 1 компонент): $K_1 > 1$; $K_2 < 1 \Rightarrow$

$$\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0 \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} < 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} > 0.$$

И здесь наблюдается полное подчинение закону Коновалова.

В качестве примера рассмотрим еще две системы, в одной из которых имеется два азеотропа, а в другой три. Диаграммы фазового равновесия и зависимости температуры от состава представлены на рис. 1 (ж, з, и, к).

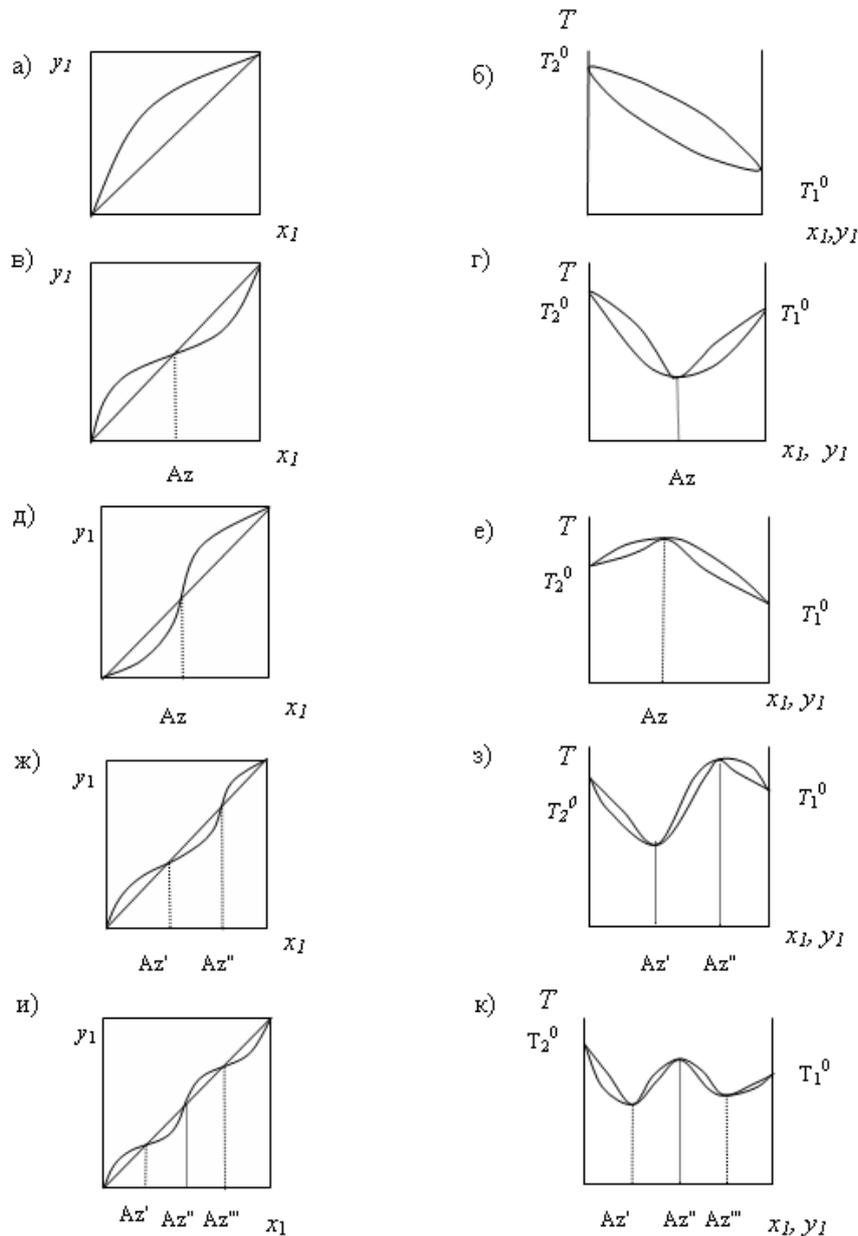


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия и зависимости температуры от состава для бинарных зеотропных, моно-, би- и тризеотропных систем.

В биезеотропной схеме (рис.1 ж, з), которая получена через стадию образования внутреннего тангенциального азеотропа, концентрационный симплекс разбит на три области. В областях, прилегающих к точкам чистых компонентов, справедливы следующие неравенства:

$$K_1 > 1, K_2 < 1, \sigma_1^L - \sigma_2^L > 0 \Rightarrow \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} < 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} > 0.$$

Т.е. увеличение концентрации первого компонента приведет к понижению температуры, а второго – к ее увеличению.

В области, заключенной между

азеотропами, наблюдаются противоположные закономерности, поскольку в данном случае легколетучим является уже компонент 2:

$$K_1 < 1, K_2 > 1, \sigma_1^L - \sigma_2^L < 0 \Rightarrow \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} > 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} < 0.$$

Концентрационный симплекс тризеотропной системы, представленной на рис. 1 (и, к), разбит на четыре области. Результаты анализа выполнимости первого закона Коновалова в зависимости от расположения точки исследуемого состава, представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Область	Коэффициенты распределения	Разность фазовых эффектов в жидкой фазе	Производная температуры по составу жидкой фазы
От компонента 2 до Az' , $Az''-Az'''$	$K_1 > 1; K_2 < 1$	$\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0$	$\frac{dT}{dx_1} < 0; \frac{dT}{dx_2} > 0$
$Az'-Az''$, От Az''' до компонента 1	$K_1 < 1; K_2 > 1$	$\sigma_1^L - \sigma_2^L < 0$	$\frac{dT}{dx_1} > 0; \frac{dT}{dx_2} < 0$

В случае триазеотропной системы соблюдение первого закона Коновалова нашло свое полное подтверждение.

Таким образом, доказано, что первый

закон Коновалова неукоснительно соблюдается для бинарных двухфазных систем, однако, при этом необходимо учитывать, в какой области расположен состав исследуемой смеси.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ:

g – мольный изотермо-изобарный потенциал Гиббса, кДж/моль; K_i – коэффициент распределения i -ого вещества между паровой и жидкой фазами; P – давление, мм рт. с.; S – молярная энтропия, Дж/(моль К); ΔS_{LV} – изменение энтропии при дифференциальном фазовом переходе бесконечно малого количества жидкой фазы в паровую, Дж/(моль К); T – температура кипения, К; x – концентрация компонента в жидкой фазе, мол. доли; y – концентрация компонента в паровой фазе, мол. доли; α – коэффициент относительной летучести; ϕ – количество вещества, моли.

СПИСОК ИНДЕКСОВ:

1, 2, ... – индексы компонентов, V – паровая фаза, L – жидкая фаза, ид – идеальное свойство.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коновалов, Д. П. Об упругости паров растворов / Д. П. Коновалов. – Л. : изд-во АН СССР, 1928 – 66 с.
2. Литвинов, Н. Д. Изотермическое равновесие пар + жидкость в системах из трех неограниченно смешивающихся жидкостей / Н. Д. Литвинов // Журн. физ. химии. – 1952. – Т. 20, вып. 12. – С. 1761.
3. Киреев, В. А. Курс физической химии / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1975. – 776 с.
4. Кириллин, В. А. Термодинамика растворов / В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин. – М. -Л. : Госэнергоиздат, 1956. – 272 с.
5. Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. – М. : Химия, 1975. – 582 с.
6. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд-во Ленинградского государственного университета. – 1967. – 446 с.
7. Серафимов, Л. А. Особенности поведения скалярных стационарных полей температуры многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Ю. А. Писаренко, А. С. Шувалов // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, вып. 1. – С. 54
8. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей. / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, вып. 1. – С. 74.
9. Серафимов, Л. А. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса – Сторонкина / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1999. – Т. 33, вып. 4. – С. 341.
10. Сторонкин, А. В. О термодинамически возможных формах изотерм-изобар тройных систем / А. В. Сторонкин // Журн. физ. химии. – 1954. – Т. 28, вып. 11. – С. 2021.