

Г. А. КАЦ, В. М. ПЛАТОНОВ, Л. В. МОРОЗОВА

О КЛАССИФИКАЦИИ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ТРОЙНЫХ ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 27 I 1971)

Исходя из качественной теории дифференциальных уравнений, Ю. В. Гуриковым была установлена ⁽¹⁾ связь между числами особых точек семейства линий открытого испарения неидеального тройного раствора и получено «правило азеотропии», положенное в основу классификации таких растворов. Согласно упомянутому правилу и классификации для тройных растворов должно существовать 16 типов фазовых диаграмм, реализующихся в 22 вариантах. Типы фазовых диаграмм характеризуются ходом линий открытого испарения, либо ходом изотермоизобарических кривых составов. Закономерности хода линий открытого испарения вблизи особых точек (вершины, точки бинарных и тройных азеотропов треугольника составов), полученные на основе общих термодинамических соображений, устанавливают взаимосвязь между некоторыми характеристиками тройной смеси и ее бинарных составляющих. Несмотря на локальный характер этих закономерностей, они позволяют судить о правомочности диаграмм фазового равновесия тройных систем, классифицированных на основе правила азеотропии.

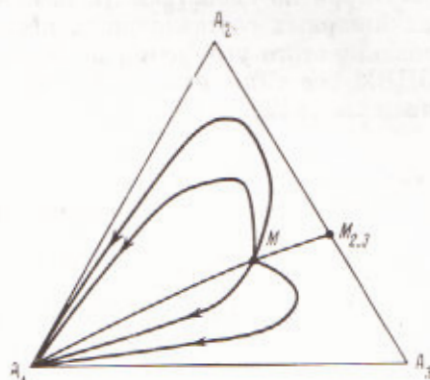


Рис. 1

Рассмотрим, например (рис. 1), диаграмму типа 2а (по классификации Гурикова). Точка M указывает состав тройного азеотропа, имеющего, предположим, максимум давления (в изотермических условиях). Ход линий открытого испарения на диаграмме показывает, что вершина A_1 является узловой и по направлению к ней давление раствора понижается. Поэтому для вершины A_1 справедливо

$$K_2^{(1)} > 1, \quad K_3^{(1)} > 1. \quad (1)$$

Здесь $K_i^{(j)}$ — предельное значение коэффициента распределения i -го компонента в вершине A_j . Так как бинарные системы $(x_1 - x_3, x_1 - x_2)$ не имеют азеотропов, а вершины A_2 и A_3 являются седловинными особыми точками, то

$$K_1^{(3)} < 1, \quad K_1^{(2)} < 1, \quad (2)$$

$$K_2^{(3)} > 1, \quad K_3^{(2)} > 1. \quad (3)$$

В силу (3) точка $M_{2,3}$ является составом азеотропа с максимумом давления, а давление пара любого состава бинарного раствора $x_2 - x_3$, в том числе и азеотропа $M_{2,3}$, больше упругости пара чистого компонента x_1 . Из

этого следует, что при добавлении компонента x_1 к азеотропу $M_{2,3}$ больше будет обогащаться жидкая фаза и

$$K_1^{(M_{2,3})} < 1.$$

Однако известно, что для седловинного бинарного азеотропа с максимумом давления, каковым является азеотроп $M_{2,3}$,

$$K_1^{(M_{2,3})} > 1.$$

Поэтому диаграмма типа 2а является термодинамически невозможной (несовместимой). При использовании локальных закономерностей распределения давления и хода линий открытого испарения можно аналогично доказать невозможность существования диаграмм типа 7 и 14а.

Следует сделать вывод, что правило азеотропии является необходимым, а не достаточным условием для установления возможных типов диаграмм равновесия тройной и многокомпонентных смесей. Хотя все реальные растворы подчиняются этому общему правилу, при прогнозировании типов диаграмм фазовых состояний на его основе необходимо учитывать требования термодинамической совместимости.

Наилучшей моделью, описывающей фазовое поведение неидеальных растворов по свойствам (а именно, межмолекулярным взаимодействиям) их бинарных составляющих, является уравнение Вильсона (^{2, 3}). Использование этого уравнения позволило нам получить с помощью расчетов на ЭЦВМ все типы классифицированных диаграмм равновесия, за исключением типов 2а, 7 и 14а.

Поступило
20 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Гуриков, ЖФХ, 32, 1980 (1958). ² G. M. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 86, 127 (1964). ³ J. M. Prausnitz, C. A. Eckert et al., Computer Calculation for Multicomponent Vapor-liquid Equilibria, N. Y., 1967.