

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет**



***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова,
М.В. Полякова, Е.В. Скокан***

***Задачи практикума по физической химии
Равновесие жидкость–пар. Построение фазовой
диаграммы двухкомпонентной системы
и определение коэффициентов активности
по давлению пара компонентов***

МОСКВА 2018

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

*Л.А. Тифлова, М.В. Жирякова,
М.В. Полякова, Е.В. Скокан*

Задачи практикума по физической химии
*Равновесие жидкость–пар. Построение фазовой
диаграммы двухкомпонентной системы
и определение коэффициентов активности
по давлению пара компонентов*

Методическая разработка для студентов,
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

МОСКВА 2018

I. Теоретическое введение

Равновесие жидкость–пар в двухкомпонентных системах

Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) – это графическое изображение всех возможных состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния: температуры T , давления p , состава x и др. Фазы представлены на фазовых диаграммах в виде областей, ограниченных кривыми или поверхностями. Диаграмма состояния даёт ответ на вопрос, из каких фаз состоит система при данных условиях. Так, например, определение условий сосуществования жидкости и пара в двухкомпонентной системе необходимо для расчёта ряда технологических процессов, например дистилляции жидких смесей.

Теоретической основой построения и интерпретации диаграмм состояния являются условия фазового равновесия и правило фаз Гиббса.

Условие фазового равновесия включает в себя условия равенства температуры всех частей системы (термическое равновесие), равенства давления во всем объёме системы (механическое равновесие) и равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы. Например, для двухкомпонентной системы, состоящей из двух фаз α и β : $T^\alpha = T^\beta$, $p^\alpha = p^\beta$, $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$, $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$.

Число фаз Φ , которые находятся в равновесии, связано с числом независимых компонентов k , числом независимых параметров n состояния системы и числом степеней свободы f **правилом фаз Гиббса**:

$$f = k + n - \Phi .$$

При этом под фазой подразумевается совокупность гомогенных частей системы, которые характеризуются одинаковыми или непрерывно изменяющимися (если система находится в поле действия внешних сил) значениями мольных (удельных) величин экстенсивных параметров. Она отделена от других фаз системы поверхностью раздела, на которой свойства системы (мольный объём, плотность, параметры кристаллической решетки и др.) меняются скачком.

Числом независимых компонентов k называется наименьшее число веществ, достаточное для образования всех фаз системы. Оно равно числу исходных веществ, если между ними нет химических реакций. Если реакция происходит, то число

компонентов равно разности между числом исходных веществ и числом независимых реакций между ними (m). Их также надо учитывать при определении числа степеней свободы:

$$f = k - m + n - \Phi.$$

Под числом степеней свободы f понимается число независимых интенсивных параметров состояния, которые можно изменять произвольно, не изменяя природы и числа фаз, находящихся в равновесии.

Внешние параметры определяют состояние системы и имеют одно и то же значение для всех её фаз при фазовом равновесии. Обычно учитывается влияние на систему только двух параметров – T и p , тогда $n = 2$, и (при отсутствии условий связи между концентрациями компонентов) правило фаз записывается как

$$f = k + 2 - \Phi.$$

При описании равновесия в системе при постоянстве одного из внешних параметров, например, при $p = \text{const}$, правило фаз записывается в виде:

$$f = k + 1 - \Phi.$$

Состояние двухкомпонентной системы определяется тремя независимыми параметрами: T , p и x , который обычно выражается в виде мольных или массовых долей компонентов. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы трёхмерна, поскольку сумма мольных долей равна 1, и состав системы можно отложить по одной оси. Обычно принимают постоянными T или p и рассматривают сечение диаграммы состояния на плоскости p – x (изотермическое сечение) или T – x (изобарное сечение).

Сечение p – $x(y)$ при $T = \text{const}$, где x , y – соответственно состав жидкости и пара по одному из компонентов, на фазовой диаграмме представляет собой две линии, описывающие зависимость общего давления в двухкомпонентной системе от состава жидкости $p(x)$ и состава пара $p(y)$ при постоянной температуре (рис. 1 и рис. 2(I)). Этот график можно построить по результатам измерений давления пара над раствором заданного состава или рассчитать из условий фазового равновесия.

Рассмотрим вначале двухкомпонентную систему идеальный газ – идеальный жидкий раствор. Согласно *закону Рауля* давление пара каждого из компонентов над

идеальным раствором может быть выражено через мольную долю соответствующего компонента в растворе:

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^*, \quad p_2 = x_2 \cdot p_2^*, \quad (1)$$

где p_1^* и p_2^* – давления насыщенных паров чистых компонентов 1 и 2 соответственно.

Тогда общее давление над раствором может быть записано в виде суммы двух парциальных давлений:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 \cdot p_1^* + x_2 \cdot p_2^* = (1 - x_2) \cdot p_1^* + x_2 \cdot p_2^* = p_1^* + x_2 \cdot (p_2^* - p_1^*),$$

т.к. $x_1 + x_2 = 1$. Таким образом, общее давление над идеальным раствором является линейной функцией состава (рис. 1).

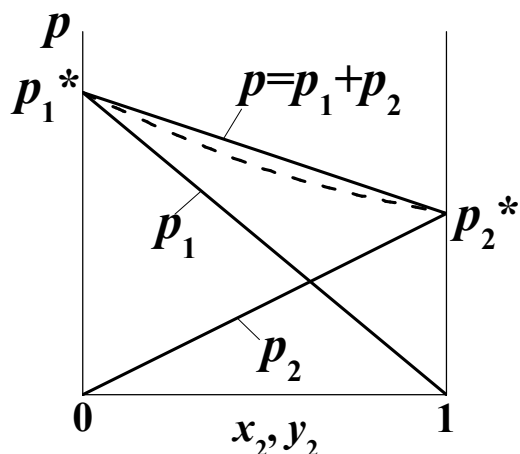


Рис. 1. Зависимость общего (p) и парциальных (p_1 и p_2) давлений пара над двухкомпонентным идеальным раствором от состава жидкости x_2 (сплошные линии); зависимость общего давления от состава пара y_2 (пунктирная линия)

По *закону Дальтона* парциальное давление компонента прямо пропорционально его содержанию (мольной доле y_i) в паре:

$$p_1 = y_1 \cdot p, \quad p_2 = y_2 \cdot p.$$

Отсюда с учётом (1) следует, что отношение мольных долей компонентов в паре составляет:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{x_1 \cdot p_1^*}{x_2 \cdot p_2^*}.$$

Таким образом, в случае идеальных растворов состав пара $\left(\frac{y_1}{y_2} \right)$ отличается от состава жидкости $\left(\frac{x_1}{x_2} \right)$, если давления насыщенных паров чистых компонентов при

данной температуре не совпадают. Насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором обогащён компонентом, добавление которого повышает общее давление пара (**первый закон Гиббса–Коновалова**). На различии составов пара и жидкости в двухкомпонентных системах основано разделение их с помощью перегонки.

Состав пара отличается от состава жидкости и в случае неидеальных растворов. Однако для описания давления паров вместо мольных долей в растворе x_i в этом случае используют активности a_i :

$$p_1 = a_1 \cdot p_1^* = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot p_1^*, \quad p_2 = a_2 \cdot p_2^* = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot p_2^*, \quad (2)$$

где γ_1 и γ_2 – соответственно коэффициенты активности первого и второго компонентов раствора, $a_1 = \gamma_1 \cdot x_1$, $a_2 = \gamma_2 \cdot x_2$. Активность является функцией переменных, характеризующих состояние системы (температуры, давления и концентрации), её значение (как и значение коэффициента активности) зависит от выбора стандартного состояния. В работе в качестве стандартного состояния выбрано чистое вещество. Активность, так же как и химический потенциал, позволяет охарактеризовать термодинамические свойства вещества. Поэтому определение активности (коэффициента активности) компонента является одной из важнейших задач физической химии.

Одним из способов определения коэффициентов активности является их расчёт по результатам измерений общего давления пара над смесью летучих веществ, если известен состав раствора и газовой фазы. Для двухкомпонентного раствора исходя из уравнений (2) получим

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{x_1 \cdot p_1^*} = \frac{y_1 \cdot p}{x_1 \cdot p_1^*}, \quad \gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 \cdot p_2^*} = \frac{y_2 \cdot p}{x_2 \cdot p_2^*}. \quad (3)$$

Жидкость кипит, когда давление её насыщенного пара равно атмосферному, поэтому давление p можно определить по манометру: $p = p_{\text{атм}}$. Давления насыщенных паров чистых компонентов при определённой температуре можно рассчитать по эмпирическому уравнению Антуана:

$$\lg p^* = A - \frac{B}{T + C},$$

где A , B и C – параметры данного вещества.

Вообще, в литературе предложено большое число уравнений, определяющих зависимость давления насыщенного пара от температуры. Эти уравнения, как правило, являются видоизменениями уравнения Клаузиуса–Клапейрона¹ и отличаются разными приёмами учёта неидеальности паровой фазы. Уравнение Антуана было предложено ещё в XIX веке, но остаётся одним из лучших для описания температурной зависимости давлений паров в интервале температур до нескольких десятков градусов и при давлениях, не слишком близких к критическому. Параметры уравнения Антуана для некоторых жидкостей приведены в Приложении.

Для систем с положительными отклонениями от закона Рауля коэффициенты активности больше единицы (рис. 2а), с отрицательными – меньше единицы. При больших отклонениях от идеальности на фазовых кривых возможно появление экстремумов: на кривых давление пара – состав положительным отклонениям соответствует максимум (рис. 2б), отрицательным – минимум (рис. 2в). Растворы, отвечающие по составу экстремальным точкам, называются *азеотропами* (нераздельно кипящими). В точке азеотропа состав жидкости совпадает с составом пара (**второй закон Гиббса–Коновалова**), при кипении состав и температура кипения азеотропа постоянны. Термодинамика не накладывает ограничений на число азеотропных точек в системе. В основном известны бинарные растворы с одной азеотропной точкой. При подсчёте числа степеней свободы в азеотропной точке следует учитывать условие равенства составов паровой и жидкой фаз ($m = 1$), поэтому число степеней свободы в этой точке

$$f = k - m + n - \Phi = 2 - 1 + 1 - 2 = 0,$$

т.е. при заданном внешнем давлении система инвариантна. При наличии экстремальных точек полное разделение смеси перегонкой невозможно.

Сечение трёхмерной p – T – $x(y)$ диаграммы при $p = \text{const}$ также представляет собой совокупность двух линий, описывающих зависимость температуры равновесия жидкость – пар в двухкомпонентной системе от состава жидкости или состава пара (рис. 2(II)). Температура равновесия – это температура кипения бинарного

¹ Уравнение Клаузиуса–Клапейрона описывает зависимость давления от температуры; для процесса испарения (в случае, когда пар является идеальным газом) оно имеет вид $\ln p = -\frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{RT} + \text{const}$.

раствора при постоянном давлении p . При переходе от p - x к T - x диаграмме надо учесть, что более летучая жидкость имеет более низкую температуру кипения. Поскольку температура кипения нелинейно зависит от давления насыщенного пара, кривая, описывающая зависимость температуры от состава жидкости, уже не будет прямой линией даже в случае идеального раствора.

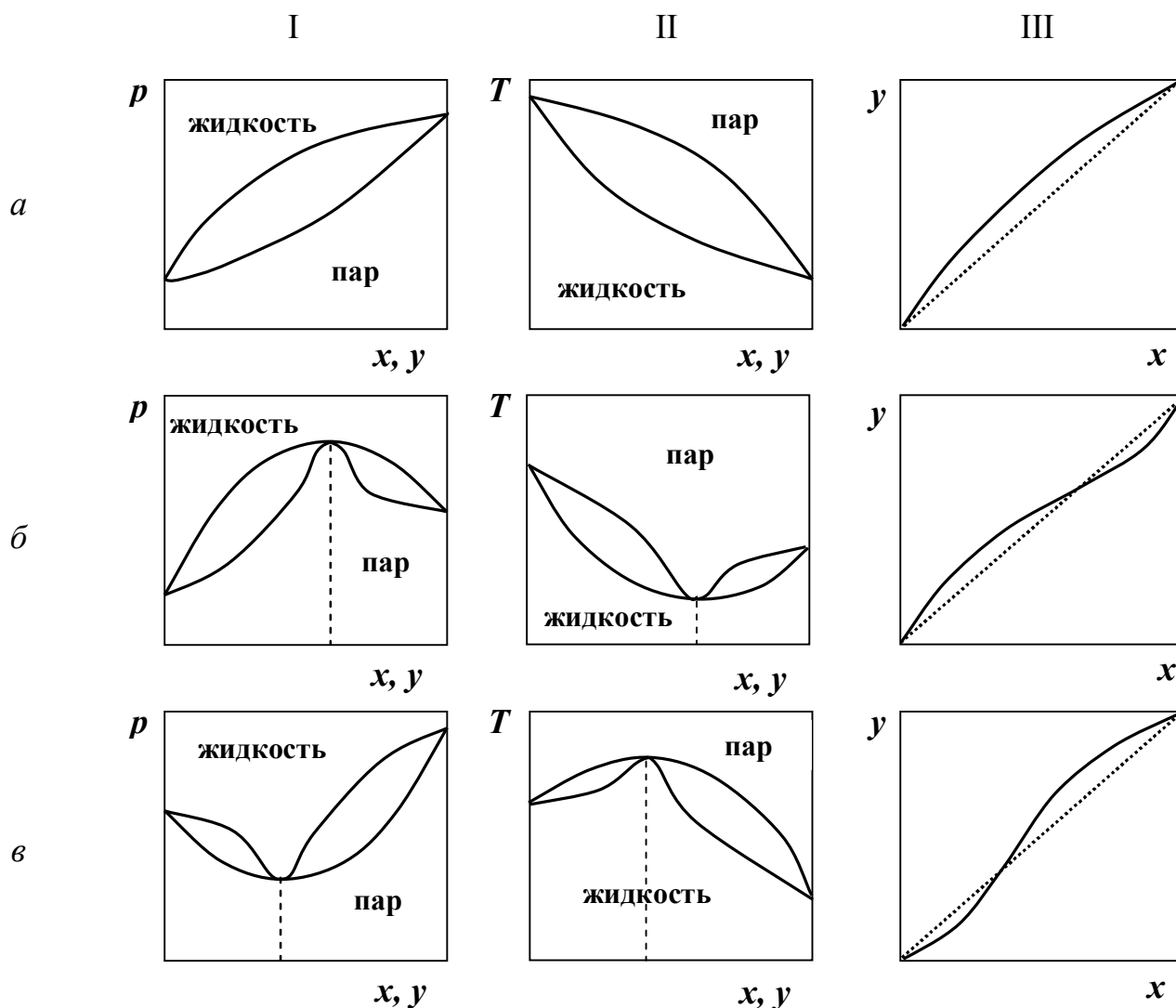


Рис. 2. Диаграммы давление пара – состав при $T = \text{const}$ (I), температура кипения – состав при $p = \text{const}$ (II), состав пара – состав жидкости (III) систем различного типа: *a* – зео-тропная (раздельно кипящая) система с положительными отклонениями от закона Рауля; *б* – система с положительным азеотропом; *в* – система с отрицательным азеотропом

II. Экспериментальная часть

Цель работы – построение фазовой диаграммы температура кипения – состав пара – состав жидкости, определение коэффициентов активности компонентов бинарного раствора.

Порядок проведения опыта

В сухих и чистых колбах с притёртыми пробками вместимостью 20 мл приготовьте 11 растворов. Для этого смешайте компоненты, выданные сотрудником практикума, в следующих объёмных соотношениях: 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5, 4 : 6; 3 : 7, 2 : 8, 1 : 9 (т.е. с шагом 10 об. %). В две колбы поместите индивидуальные компоненты.

Поскольку при построении фазовых диаграмм по оси абсцисс откладывают состав в мольных долях, проведите пересчёт от объёмных долей к мольным по формуле

$$x = \frac{1}{\frac{M_1 \cdot d_2 \cdot 1}{M_2 \cdot d_1 \cdot \varphi_1} + \left(1 - \frac{M_1 \cdot d_2}{M_2 \cdot d_1}\right)},$$

где M_i – молярная масса i -го компонента, d_i – плотность чистой i -ой жидкости при температуре опыта T , φ_1 – объёмная доля компонента $i=1$, равная $\frac{V_1}{V_1 + V_2}$.

Плотности некоторых органических жидкостей при различных температурах приведены в Приложении (таблица 3).

Составы приготовленных смесей запишите в соответствующие столбцы таблицы 1.

Затем проведите измерения показателя преломления приготовленных смесей. Эти данные будут использованы в качестве калибровочных при определении состава паровой фазы.

Определение показателя преломления n проводят с помощью рефрактометра. Для получения надёжных данных при каждом определении показателя преломления следует добиваться такого взаимного расположения призм и оси трубы, чтобы

Таблица 1. Экспериментальные данные

Компонент 1 – ... , компонент 2 – ...

Состав жидкости по компоненту 2		Температура кипения, °С			Показатель преломления n		Состав пара по компоненту 2	
φ_2	x_2	до отбора пробы	после отбора пробы	средняя	исходного раствора	конденсата	φ_2	x_2
0	0						0	0
...	...							
100	1						100	1

граница светлого и тёмного полей проходила через перекрестие, имеющееся в зрительной трубе. Шкала проградуирована, поэтому перемещающийся указатель даёт значение показателя преломления испытуемой жидкости. Полученные значения запишите в таблицу 1. Постройте график зависимости $n = f(\varphi_2)$ и методом наименьших квадратов определите параметры регрессии. В дальнейшем по полученной зависимости необходимо будет рассчитать состав паровой фазы.

После построения калибровочной кривой можно приступить к измерению температуры кипения смесей. Для этого используют прибор, изображённый на рис. 3. Он состоит из колбы, термометра и холодильника. В укрепленную в штативе колбу **1** влейте 10-15 мл одной из приготовленных смесей. Во избежание перегрева жидкости добавьте в колбу несколько кусочков фарфора или стеклянные капилляры запаянным концом вверх. Капилляры должны принимать вертикальное или наклонное положение. Закройте колбу пробкой с термометром **2** так, чтобы шарик термометра был погружён в жидкость. Присоедините к колбе холодильник с проточной водой, под колбу подведите печь. После того как температура закипевшей жидкости перестанет изменяться, переведите холодильник в состояние **3'** (см. рис. 3). В заранее приготовленную пробирку отберите 5-8 капель конденсата, закройте пробирку пробкой, а холодильник верните в прежнее состояние **3**. Продолжайте кипятить жидкость ещё в течение нескольких минут и ещё раз зафиксируйте температуру кипения. Значения температуры кипения до и после отбора пробы запишите в табл. 1. Различие в значениях температуры не должно превышать одного градуса.

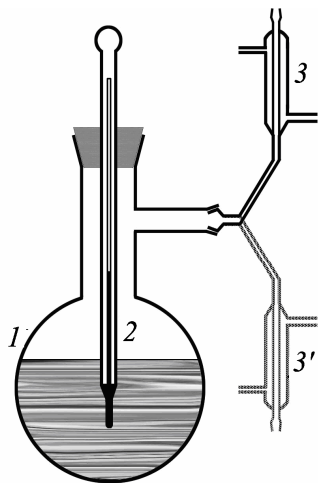


Рис. 3. Прибор для отбора проб паровой фазы:

1 – колба с раствором

2 – термометр

3, 3' – холодильник

Повторите опыты с остальными смесями. Определите по калибровочной кривой состав паровой фазы, измерив показатели преломления конденсатов.

Обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

На основании полученных данных постройте фазовую диаграмму температура кипения – состав пара – состав жидкости при постоянном давлении, равном атмосферному. Определите состав азеотропа, если он существует в данной системе. Свойства некоторых бинарных растворов приведены в табл. 5 Приложения.

Для расчёта коэффициентов активности компонентов запишите в таблицу 2 значение атмосферного давления, рассчитайте давления насыщенных паров чистых компонентов по уравнению Антуана при всех температурах (см. Приложение, табл. 4) и также занесите их значения в табл. 2. Проведите расчёт коэффициентов активности по формулам (3).

Постройте график зависимости коэффициентов активности от состава раствора. Обратите внимание, что значения коэффициентов активности определены при разных температурах (температурах кипения смесей), поэтому, строго говоря, алгебраические операции с ними (например, расчёт функций смешения и избыточных функций) корректны только в том случае, если принята гипотеза о независимости коэффициентов активности от температуры.

Таблица 2. Коэффициенты активности компонентов бинарного раствора

Компонент 1 – ... , компонент 2 – ...

$$p = p_{\text{атм}} = \dots \text{ мм рт. ст.} = \dots \text{ бар}$$

Состав раствора в мольных долях		Состав пара в мольных долях		$T_{\text{кип}},$ К	Давления паров чистых компонентов, бар		Коэффициенты активности	
x_1	x_2	y_1	y_2		p_1^*	p_2^*	γ_1	γ_2
1	0	1	0					
...					
0	1	0	1					

После выполнения работы письменно ответьте на вопросы и выполните следующие задания.

1. Запишите условия равновесия в двухфазной двухкомпонентной системе.
2. Различаются ли составы жидкости и равновесного с ней пара? Запишите первый закон Гиббса–Коновалова. Что такое процесс перегонки?
3. Для исследованной Вами системы изобразите схематически диаграмму состояния в координатах $p = f(x)$ при постоянной температуре, где x – мольная доля компонента в жидком растворе.
4. Для исследованной Вами системы постройте график зависимости $y_i = f(x_i)$, где y_i – мольная доля одного из компонентов в паре, x_i – мольная доля этого же компонента в жидком растворе.
5. Что такое азеотроп? Сформулируйте второй закон Гиббса–Коновалова. Каково число степеней свободы в азеотропной точке?
6. Что такое активность и коэффициент активности компонента в жидком растворе? Как рассчитать коэффициент активности по давлению пара компонента?

Приложение

Таблица 3. Свойства некоторых органических жидкостей

Вещество	Формула	$T_{н.т.к.}, ^\circ\text{C}$	Плотность $d, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$		Показатель преломления n_D^{20}
			при 20 $^\circ\text{C}$	при 30 $^\circ\text{C}$	
Ацетон	CH_3COCH_3	56.2	790.5	778.8	1.3591
Бензол	C_6H_6	80.1	879.0	868.4	1.5017
<i>n</i> -Гексан	C_6H_{14}	68.7	659.4	650.2	1.3754
Изопропиловый спирт	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	82.4	785.1	776.9	1.3759
Хлороформ	CHCl_3	61.2	1488.8	1470.1	1.4457
Циклогексан	C_6H_{12}	81.4	778.6	769.2	1.4225
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	77.2	900.5	888.5	1.3725

Таблица 4. Параметры уравнения Антуана $\lg p^* (\text{бар}) = A - \frac{B}{T(\text{K}) + C}$
для некоторых органических жидкостей

Вещество	Формула	A	B	C	Температурный интервал, К
Ацетон	CH_3COCH_3	4.42448	1312.253	-32.445	259.16÷507.60
Бензол	C_6H_6	4.72583	1660.652	-1.461	333.4÷373.4
<i>n</i> -Гексан	C_6H_{14}	4.00266	1171.530	-48.784	286.18÷342.69
Изопропиловый спирт	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	4.8610	1357.427	-75.814	329.92÷362.41
Хлороформ	CHCl_3	4.20772	1233.129	-40.953	215.0÷334.4
Циклогексан	C_6H_{12}	3.17125	780.637	-107.29	315.70÷353.90
Этилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	4.22809	1245.702	-55.189	288.73÷348.98

Таблица 5. Свойства некоторых бинарных растворов органических жидкостей

Компоненты раствора 1 : 2	Наличие азеотропа ($p = 1$ бар)	Состав азеотропа (1 : 2), мас. %	Температура кипения азеотропа, °C
Ацетон : бензол	Нет азеотропа	–	–
Ацетон : гексан	Положительный азеотроп	60 : 40	50
Ацетон : изопропиловый спирт	Нет азеотропа	–	–
Ацетон : хлороформ	Отрицательный азеотроп	20 : 80	65
Ацетон : циклогексан	Положительный азеотроп	70 : 30	53
Ацетон : этилацетат	Нет азеотропа	–	–
Бензол : гексан	Нет азеотропа	–	–
Бензол : изопропиловый спирт	Положительный азеотроп	65 : 35	72
Бензол : хлороформ	Нет азеотропа	–	–
Бензол : циклогексан	Положительный азеотроп	55 : 45	78
Бензол : этилацетат	Нет азеотропа	–	–
Гексан : изопропиловый спирт	Положительный азеотроп	75 : 25	63
Гексан : хлороформ	Положительный азеотроп	30 : 70	60
Гексан : циклогексан	Нет азеотропа	–	–
Гексан : этилацетат	Нет азеотропа	–	–
Изопропиловый спирт : хлороформ	Нет азеотропа	–	–
Изопропиловый спирт : циклогексан	Положительный азеотроп	30 : 70	69
Изопропиловый спирт : этилацетат	Положительный азеотроп	25 : 75	76
Хлороформ : циклогексан	Нет азеотропа	–	–
Хлороформ : этилацетат	Нет азеотропа	–	–
Циклогексан : этилацетат	Положительный азеотроп	45 : 55	72

Литература

1. О.М. Полторак. Термодинамика в физической химии. М.: «Высшая школа», 1991, с. 111-118.
2. П. Эткинс, Дж. де Паула. Физическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 2007, с. 337-345.
3. Е.Н. Ерёмин. Основы химической термодинамики. М.: «Высшая школа», 1978, с. 301-306.
4. В.А. Дуров, Е.П. Агеев. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: изд-во МГУ, 1987, с. 70-82, 84-90, 99-101.
5. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: «Мир», 1976, с. 33-39.
6. Практикум по физической химии. Термодинамика. Под ред. Агеева Е.П., Лунина В.В. М.: «Академия», 2010.