

# Цифровое моделирование физико-химических систем

## Раздел 4. Химическое и фазовое равновесие

### Лекция 4.1. Фазовое равновесие

Лектор: доцент кафедры  
информационных компьютерных технологий,  
к.т.н. Митричев Иван Игоревич

Москва

2024

# Основные понятия, относящиеся к фазовому равновесию

Напомним, что **гетерогенная система** состоит из нескольких **гомогенных частей**, называемых **фазами**, граничащих по **поверхности раздела**.

Каждая из фаз обладает своими свойствами и, возможно, агрегатным состоянием.

Двухфазная система: масло-вода, видна четко поверхность раздела фаз.

Смесь ромбической и моноклинной серы – две фазы (полиморфные модификации, разные кристаллические структуры).

**Гетерогенная система находится в термодинамическом равновесии, если все её фазы находятся в тепловом (Т), механическом (Р) и химическом (μ) равновесии друг с другом.  $\mu^I = \mu^{II} = \dots$**

$$(dG)_{p,T} = 0$$

или по определению (конец лекции 1.2)

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i)_{p,T} = 0$$



(c) Victor Blacus  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Water\\_and\\_ice.jpg?uselang=ru](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Water_and_ice.jpg?uselang=ru)

# Правило фаз Гиббса

**Составляющее вещество** – вещество системы, способное существовать вне нее (ионы – не составляющие).

**(Независимыми) компонентами** принято называть только независимые составляющие системы. Если в системе протекают химические реакции, которые связывают концентрации веществ  $N$  уравнениями, то число компонентов  $k = \text{число составляющих} - \text{число уравнений } N$ . Если нет химических реакций, то число компонентов равно числу составляющих систему веществ.



Два жидких вещества и газ – три составляющих, два компонента, две фазы.

**Число термодинамических степеней свободы  $i$  (вариантность)** состояния системы) – количество параметров состояния равновесной системы, значения которых можно изменять в некоторых пределах без изменения числа и природы равновесных фаз.

Рассмотрим  $\Phi$  фаз с  $K$  компонентами при некоторых  $P, T$  (равны во всех фазах, так как они в равновесии). Для каждого  $k$ -го компонента справедливо

$$\mu_k^I = \mu_k^{II} = \dots$$

Итого  $K(\Phi-1)$  уравнений ( $\Phi-1$ : например, для трех фаз два равенства...).

Для последнего компонента химический потенциал зависит от остальных, исходя из уравнения

Итого имеем  $\Phi(K-1) + 2$  переменных ( $P, T$ ).

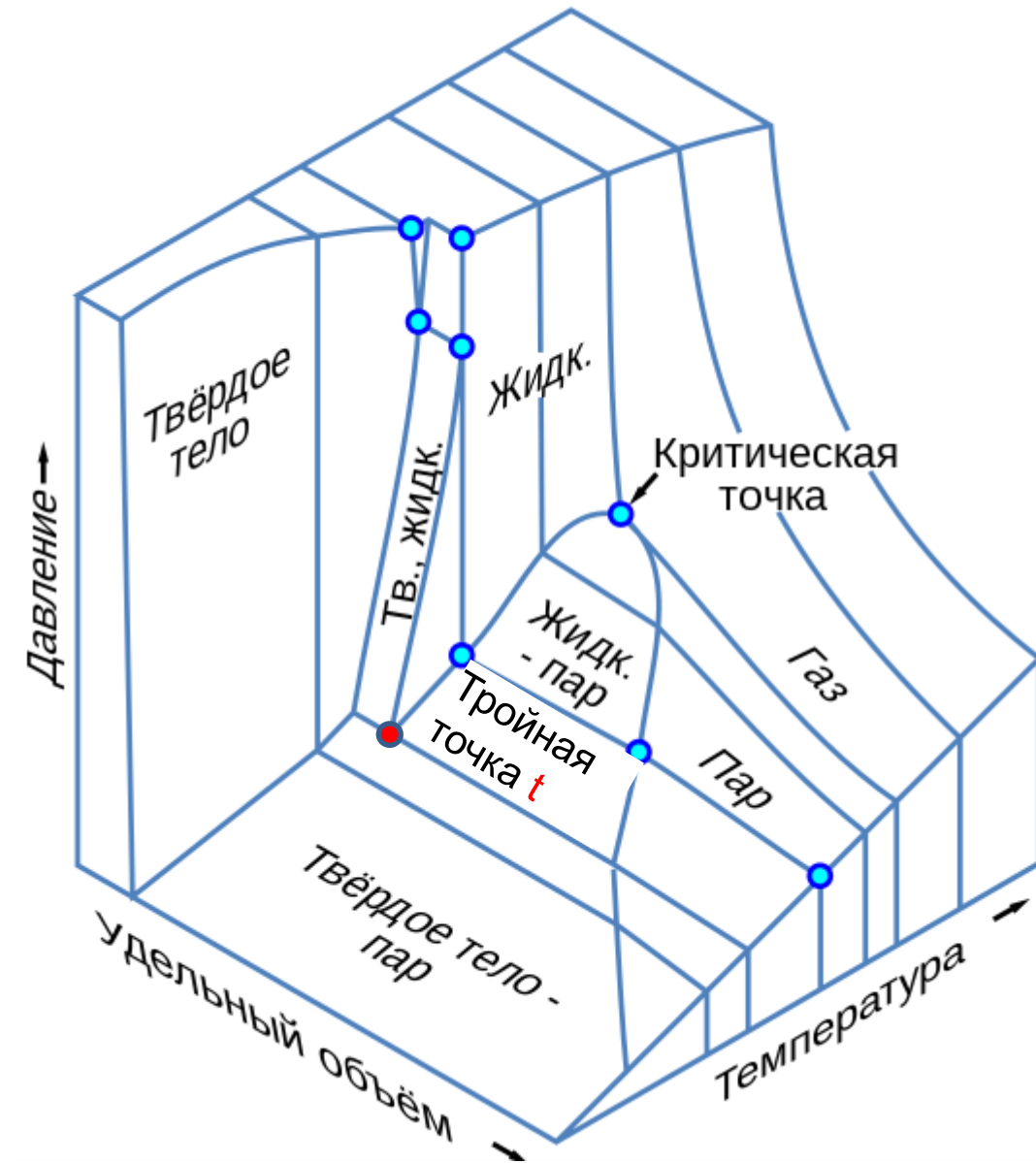
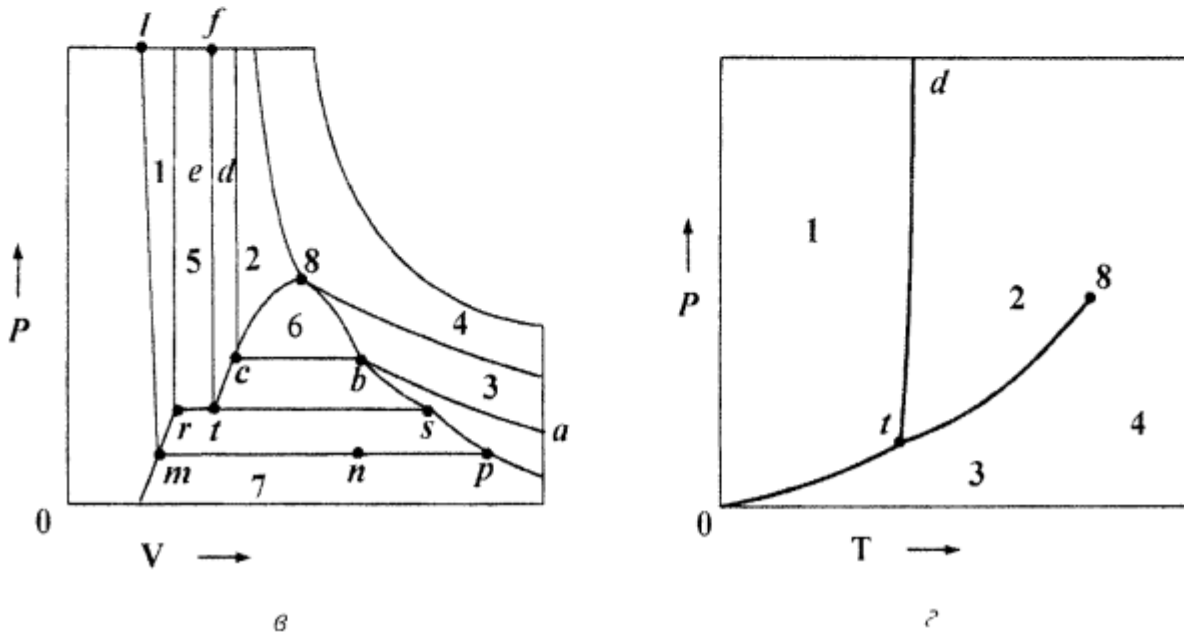
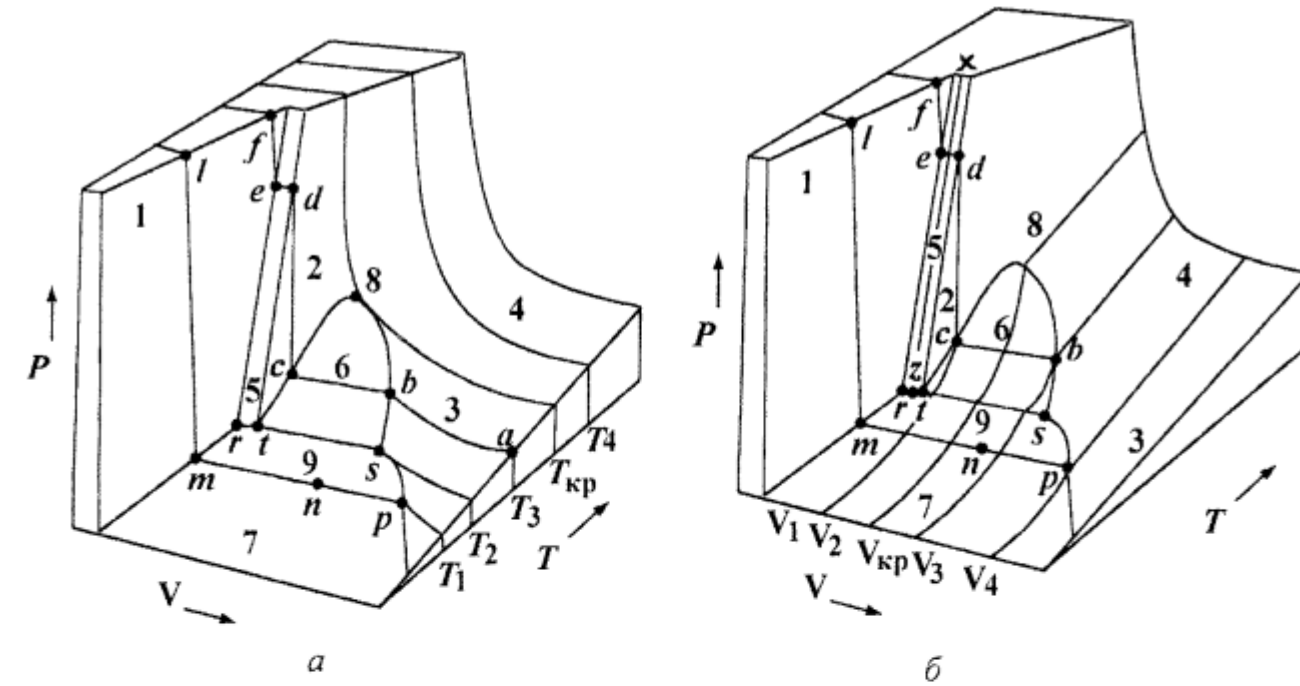
$$\sum_{i=1}^k (\mu_i dn_i)_{P,T} = 0$$

Число степеней свободы в математике равно числу переменных минус число уравнений

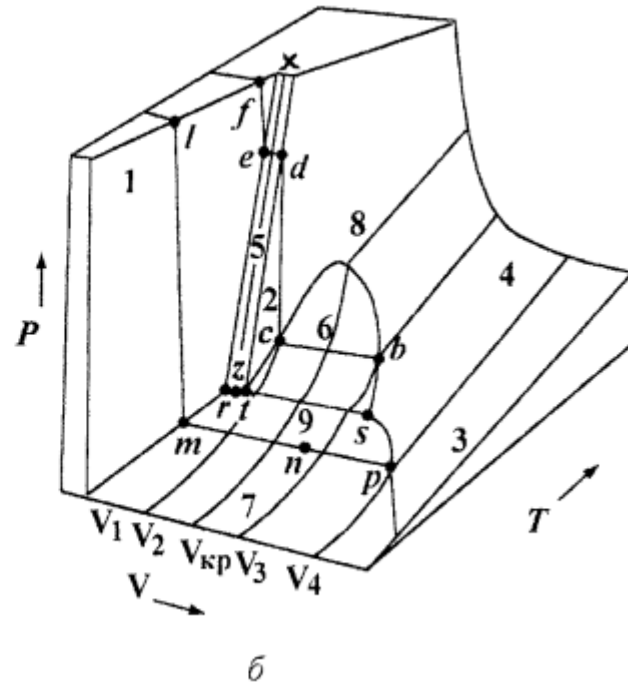
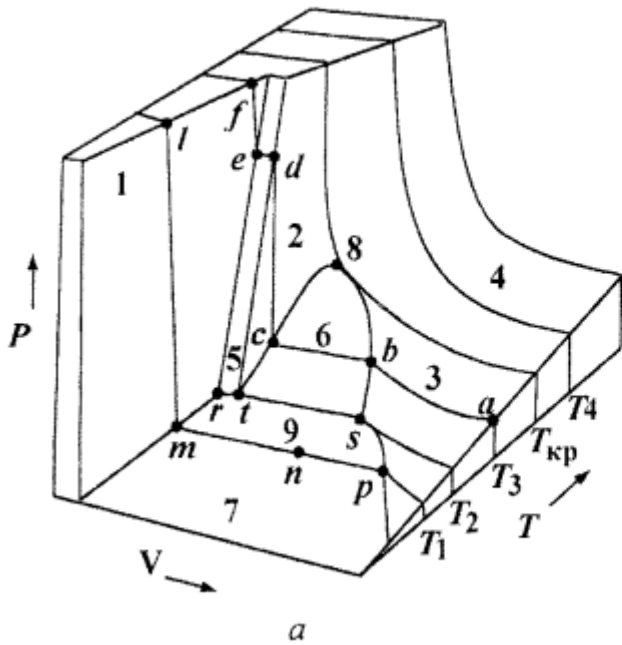
$$i = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2$$

$$i = K - \Phi + 2 \text{ - правило фаз Гиббса}$$

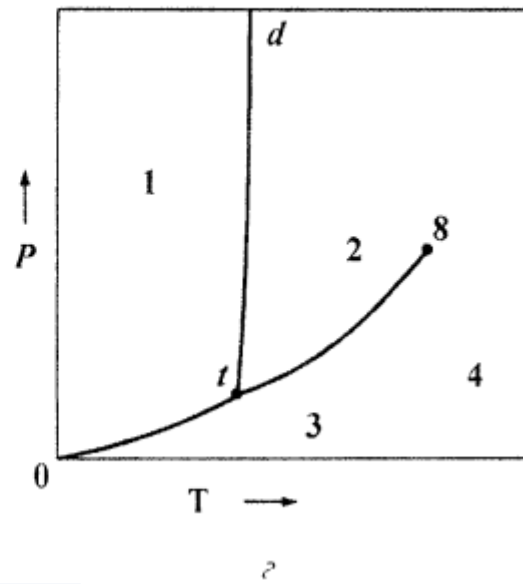
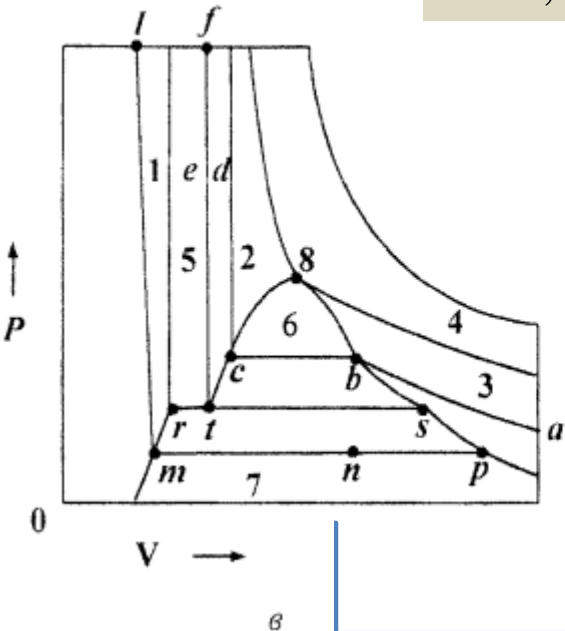
# Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. P-V-T диаграмма



# Фазовые диаграммы однокомпонентных систем (2)



$$i = 1, 1 - \Phi_{i=1} + 2 = 1, \Phi_{i=1} = 2$$



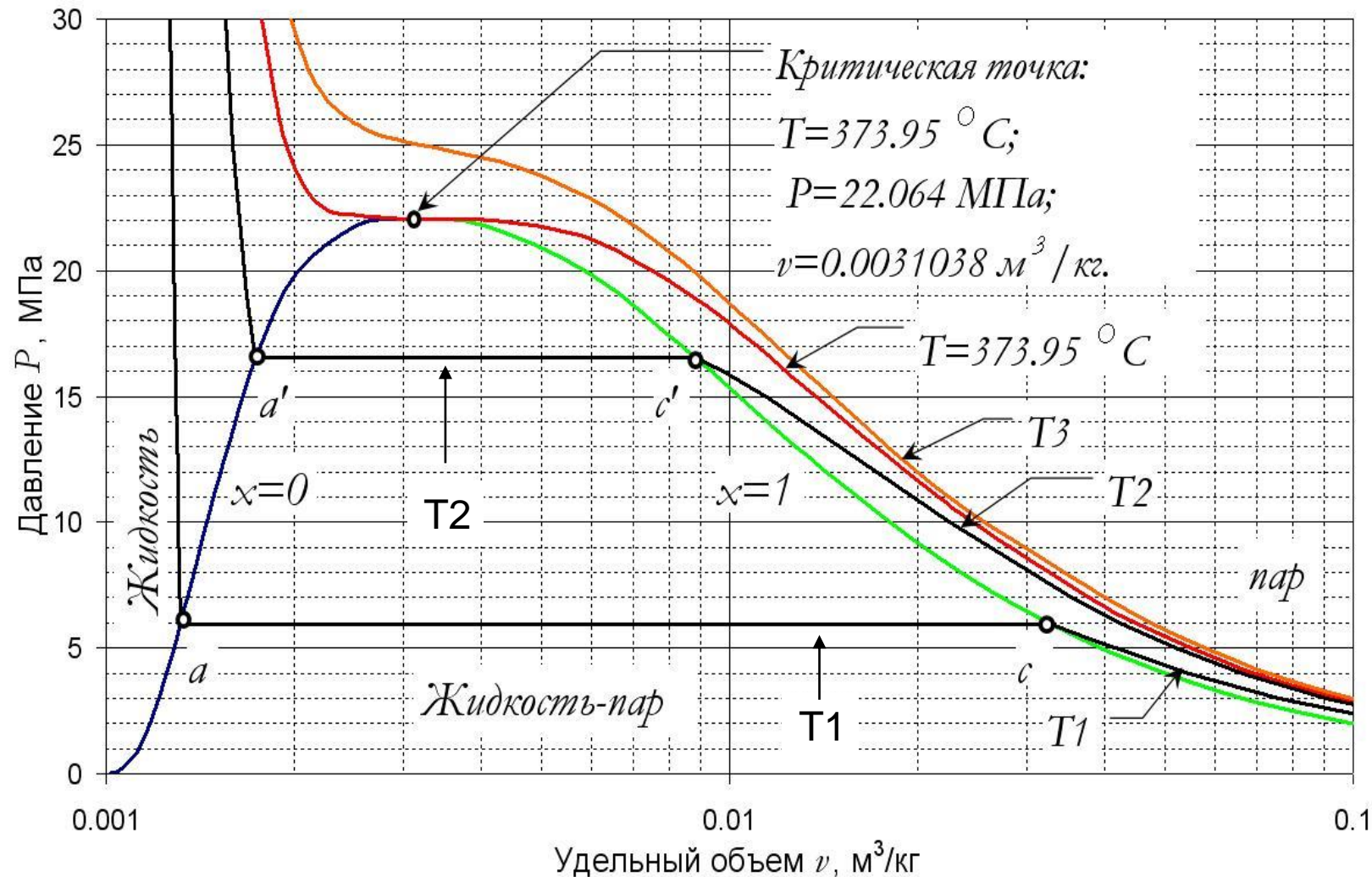
- **Однофазные области:**  
(бивариантные равновесия:  $i=2$ ): 1 – твердое тело (тв); 2 – жидкость (ж); 3 – пар (пар); 4 – газ;
- **Двухфазные области:**  
(моновариантные: равновесия:  $v=1$ ): 5 – (тв-ж); 6 – (ж-пар); 7 – (тв-пар);
- **Фазовые границы:**  
(t-d) – (тв-ж); (t-8) – (ж-пар); (0-t) – (тв-пар);
- **Нонвариантные точки:**  
( $i=0$ ): t – тройная точка (равновесие: ж-тв-пар при давлении, равном давлению насыщенного пара над жидкостью и кристаллом; 8 – критическая точка;
- **Соединительные линии:**  
cb – (ж-пар); mp – (тв-пар); rt – (тв-ж); ts – (ж-пар).

$$\frac{\text{мольное количество твердой фазы}}{\text{мольное количество паровой фазы}} = \frac{np}{mp}$$

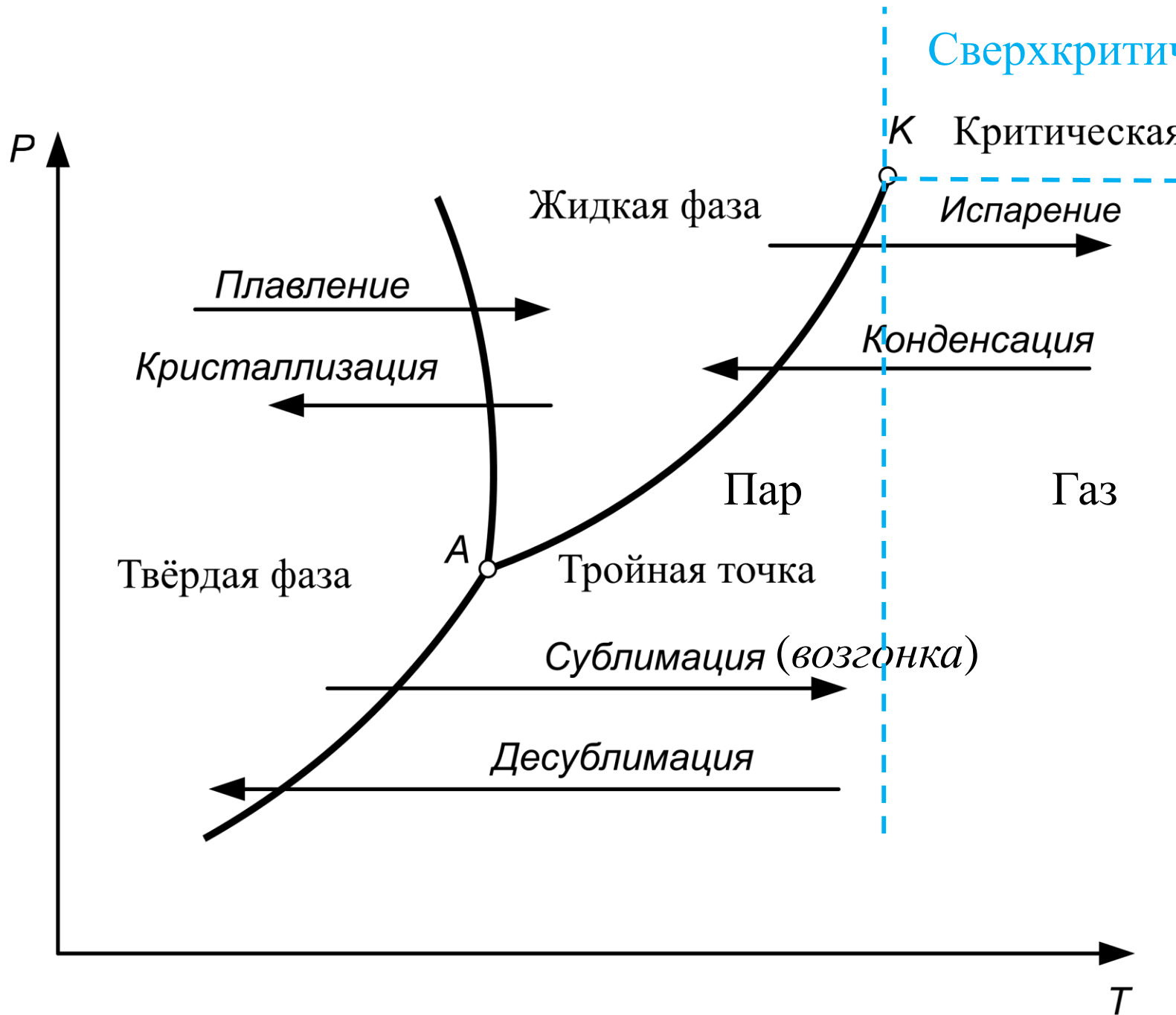


# P-V диаграмма воды

Наибольшее применение имеют P-T диаграммы, также некоторое применение находят P-V диаграммы (ср. слайд 18 лекции 3.1 «Растворы»). На рисунке показаны изотермы на P-V диаграмме воды в околокритической области.



# Фазовые переходы I рода на P-T диаграмме воды



Из лекции 1: «Фазовый переход I рода: скачкообразно изменяются первые производные функций состояния по интенсивным параметрам. Пример – изменение агрегатного состояния вещества (плавление, кипение), перекристаллизация в другую форму (полиморфные превращения)».

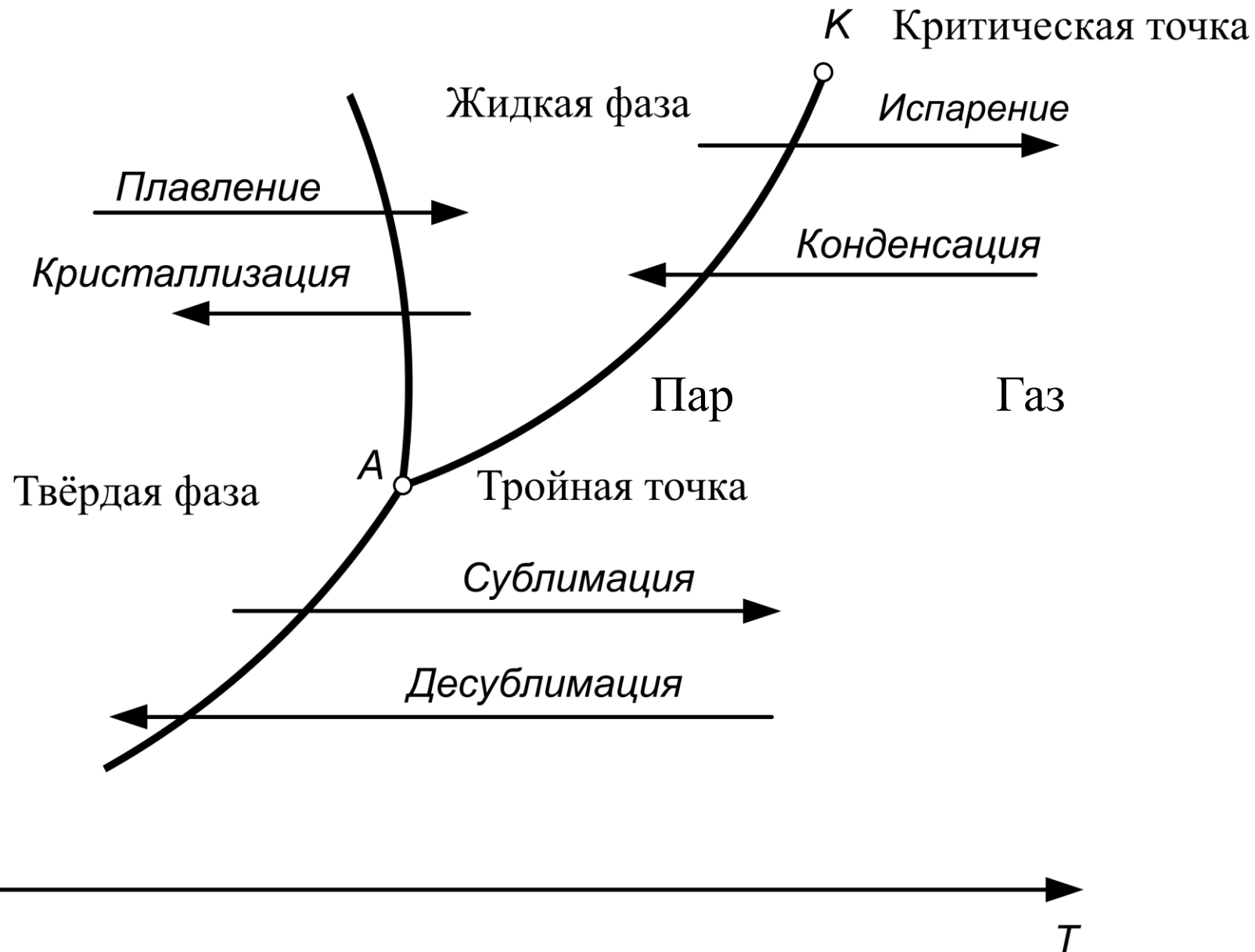
**Типичная диаграмма для одной кристаллической модификации твердой фазы (для воды это упрощение)**

Температура плавления воды понижается с ростом давления (**линия фазового перехода – кривая плавления - отклонена влево**). На линиях ф.п. вариантность 1. В однофазных областях  $i = 2$ .

Критическая точка (однокомпонентная, однофазная система – различие между фазами теряется, плотности равны) – два доп. ограничения на производные давления –  $i = 0$ .

Тройная точка – три фазы –  $i = 0$ .

# Применение правила фаз Гиббса



$$i = K - \Phi + 2$$

$$K = 1$$

В однофазной области

$i = 2$  (можно менять 2 параметра, оставаясь там)

На двухфазной линии

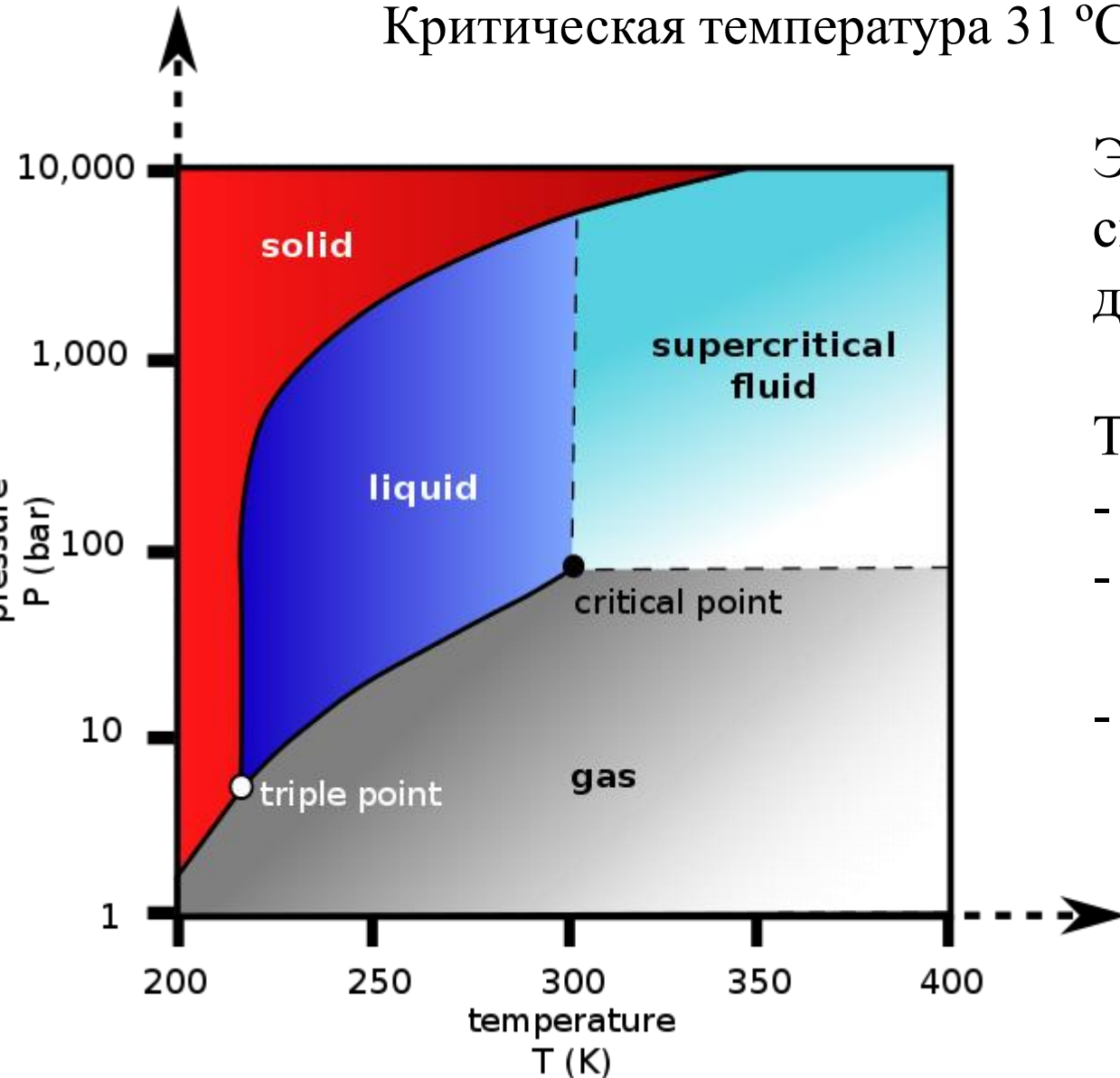
$i = 1$  (можем менять только один параметр независимо, чтобы остаться на линии, второй надо подстраивать)

В тройной точке?



# Сверхкритический диоксид углерода

Критическая температура 31 °C, критическое давление – 73 атм.



Эффективный растворитель. Химчистка в сверхкритическом CO<sub>2</sub>: полощут одежду, сбрасывают давление, грязь лежит кусочками.

Также применяют для:

- производства кофе (экстракция кофеина из зерен);
- извлечение лекарственных веществ из растений при низкой температуре;
- получение аэрогелей с нанометрическими порами.

# Температура кипения

Температура кипения вещества – температура, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению.

Нормальная температура кипения (н.т.к.) – т.к. при нормальном давлении 1 бар.

Тройная точка воды – 273,16 К, давление пара 609 Па.

Не путать с  $T_{пл}$  льда при 1 атм 273,15 К.

Тройная точка воды расположена ниже 1 атм. Поэтому, тв. (лед) переходит в ж. фазу при атмосферном давлении при нагреве.

Тройная точка  $\text{CO}_2$  выше атмосферного давления, поэтому при его нагреве наблюдается *сублимация*, или *возгонка* (сухой лед дымит – возгонка углекислого газа, см. предыдущий слайд).

В тройной точке

$$\Delta_{\text{субл}} H = \Delta_{\text{исп}} H + \Delta_{\text{пл}} H$$

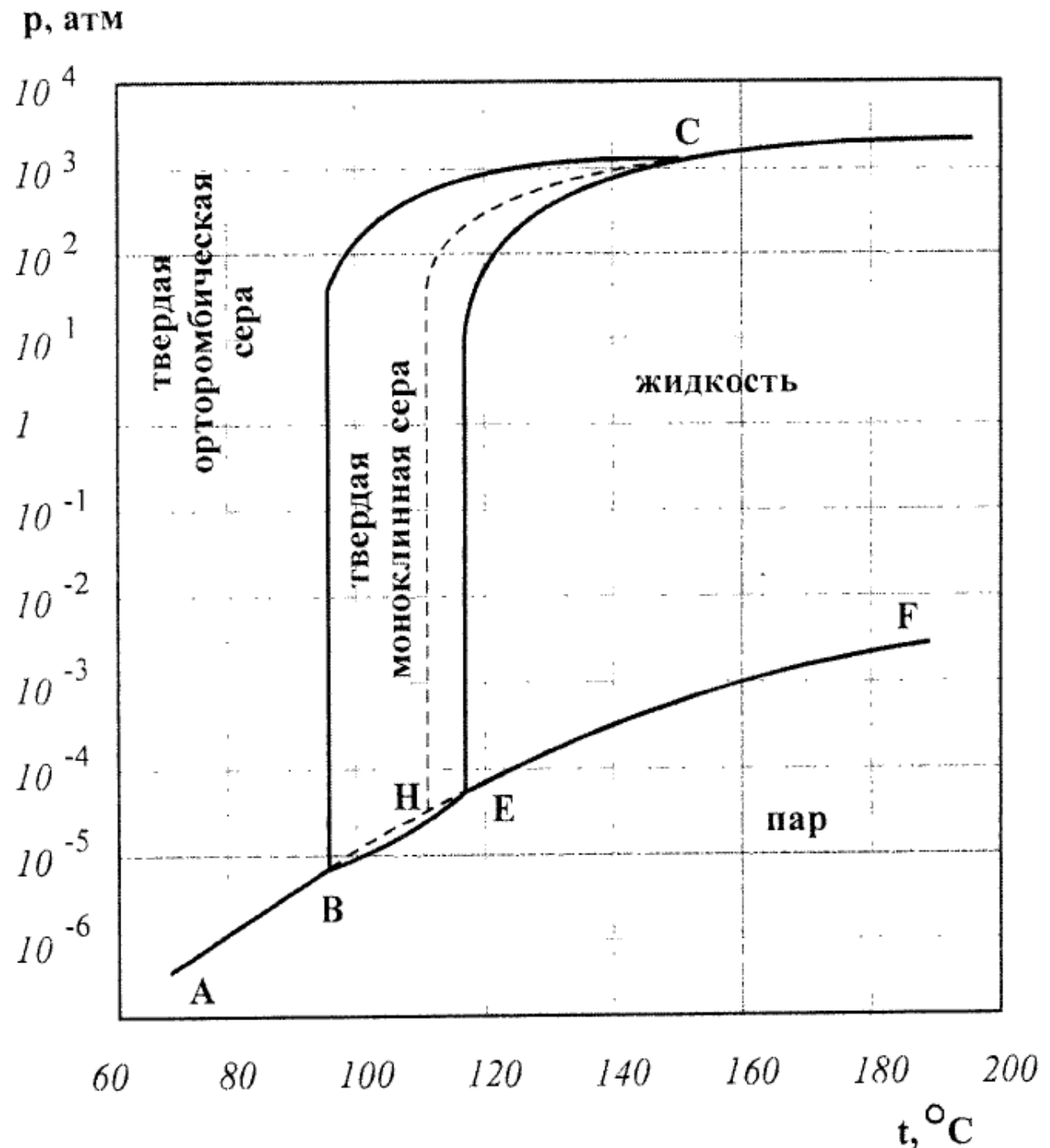
$$\Delta_{\text{субл}} H > \Delta_{\text{исп}} H \gg \Delta_{\text{пл}} H$$

# Фазовая диаграмма серы

Число тройных точек равно числу сочетаний из  $\Phi$  (числа фаз) по 3:

$\frac{\Phi!}{3!(\Phi-3)!}$ . Для двух полиморфных модификаций  $\Phi=4$ , и число тройных точек четыре (В, Е, С и метастабильная Н, которая существует при быстром нагреве ромбической серы - ВС линия плавления перегретой метастабильной орторомбической серы)

Фазовые превращения в твердой фазе (полиморфные превращения) протекают при температуре, более низкой чем  $T_{пл}$  этих фаз, и обычно являются обратимыми (энантиотропными). Однако некоторые переходы являются односторонними (бензофенон, моноклинный)



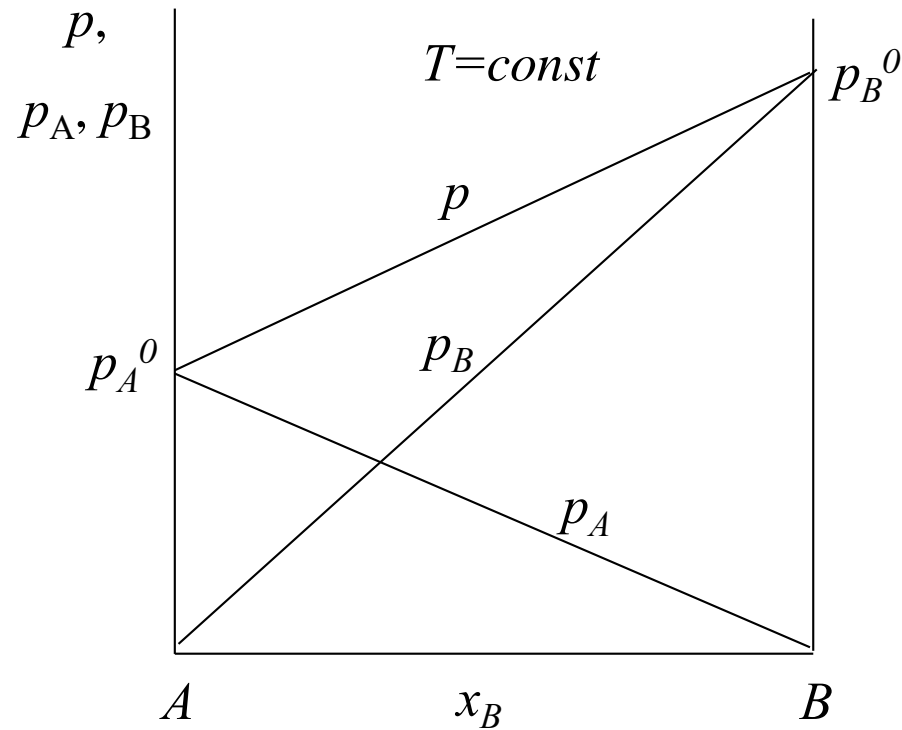
# Применение правила фаз Гиббса к двухкомпонентным системам

Для двухкомпонентной или бинарной системы, на равновесие в которой из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса выражается уравнением

$$i = 4 - \Phi.$$

В двухкомпонентной системе число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше четырех ( $i = 0$ , если  $\Phi = 4$ ), а максимальное число независимых параметров состояния системы, т.е. термодинамических степеней свободы, равно трем – давление, температура и концентрация  $x_1$  одного из компонентов, выраженная в массовых или мольных долях или процентах ( $i = 3$ , если  $\Phi = 1$ ).

# Бинарное равновесие «идеальный пар»- «идеальная жидкость»



Зависимость давления  
паров от состава  
раствора (по [доп. 7])

Пусть жидкость – есть идеальный раствор из двух летучих компонентов А и В. Тогда справедливы законы Рауля:

$$p_A = p_A^0 x_A; \quad p_B = p_B^0 x_B$$

Поскольку  $x_A = 1 - x_B$ ,

$$p = p_A + p_B = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0)x_B \quad (*)$$

По рисунку слева видна, что все зависимости являются линейными.



# Отклонения от равновесия на Р-х диаграммах

Вспомним закон Рауля для реальных растворов:

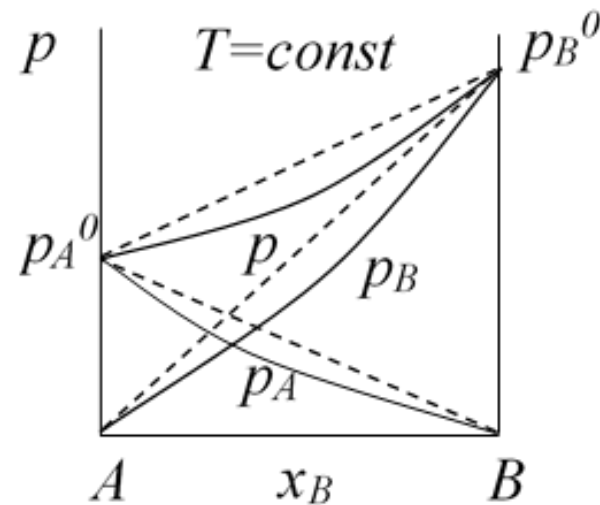
$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i$$

Применим (\*) и получим общее давление над раствором, содержащим летучие компоненты А и В:

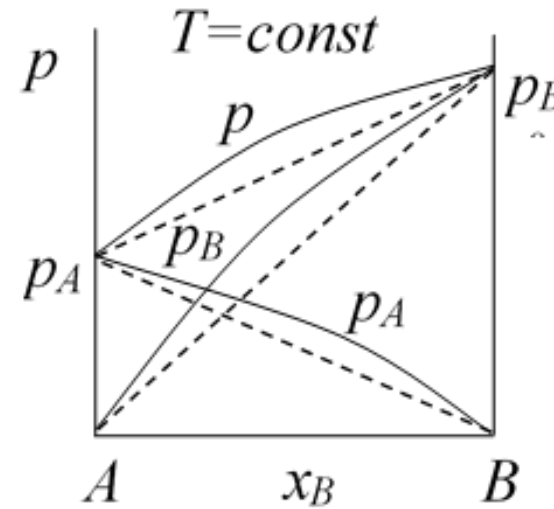
$$p = p_A^0 \gamma_A + (p_B^0 \gamma_B - p_A^0 \gamma_A) x_B$$

где  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  зависят от состава раствора. Прямую сменяет кривая линия.

Отклонения давления пара от линейной зависимости в сторону увеличения называют положительными, а в сторону меньших значений – отрицательными [доп. 7].



а



б

Диаграмма состояния реальных растворов:

а – с отрицательными отклонениями; б – с положительными отклонениями [доп. 7]

# Состав равновесного с раствором пара

Состав равновесного с жидким раствором пара ( $y_i$ ) определяется согласно закону Дальтона:

$$y_i = \frac{p_i}{p} = \frac{p_i^0 x_i}{p}$$

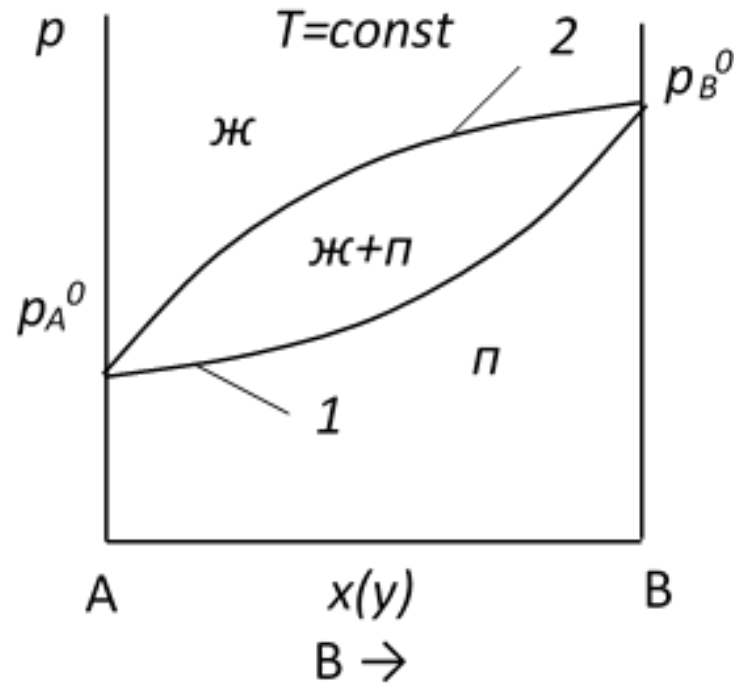
— для идеального раствора;

$$y_i = \frac{p_i}{p} = \frac{p_i^0 \gamma_i x_i}{p}$$

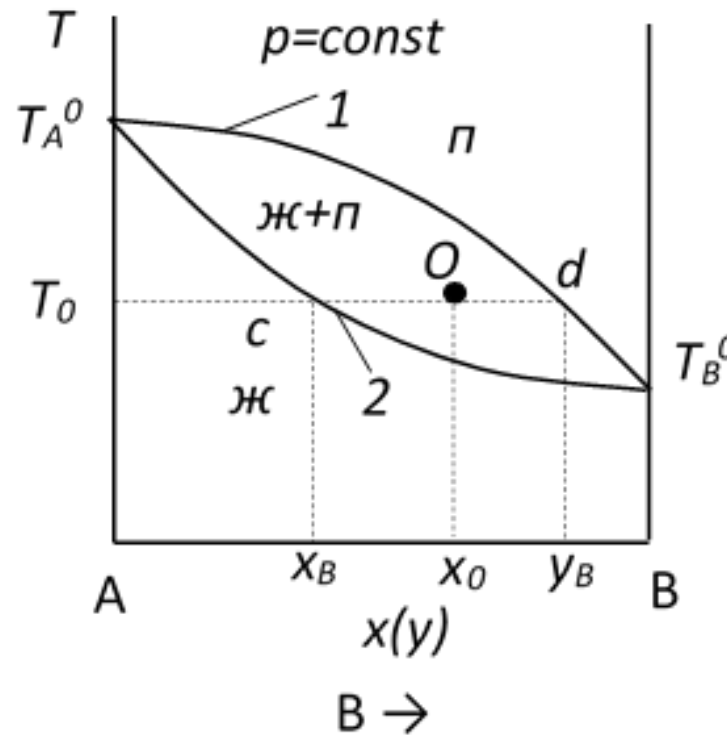
— для реального раствора (ср. лекция 3.1 «Растворы», сл. 25)

# Фазовые диаграммы (= диаграммы состояния)

Давление пара – состав  
 $P-x(y)$



Температура кипения – состав  
 $T-x(y)$



Состав пара – состав раствора  
 $y-x$

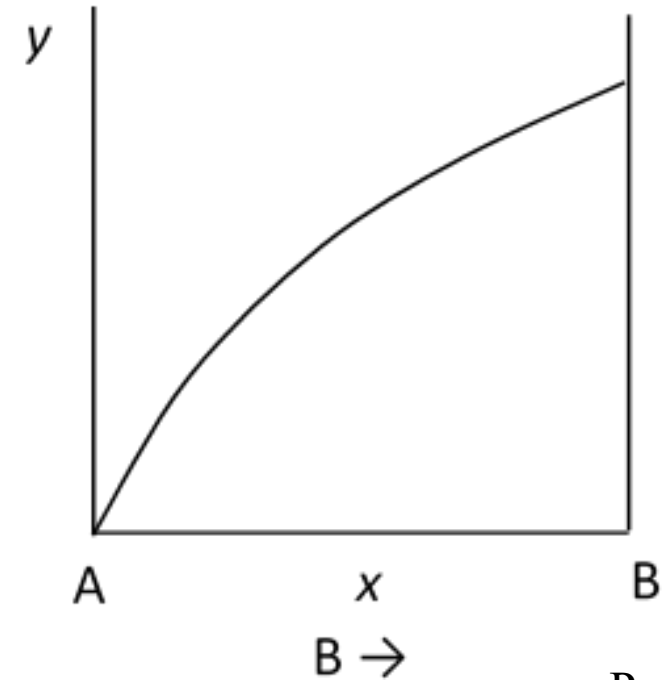


Рис. из [доп. 7]

**1 – линия пара (рядом – область только пара), 2 – линия жидкости (рядом – только жидкость)**

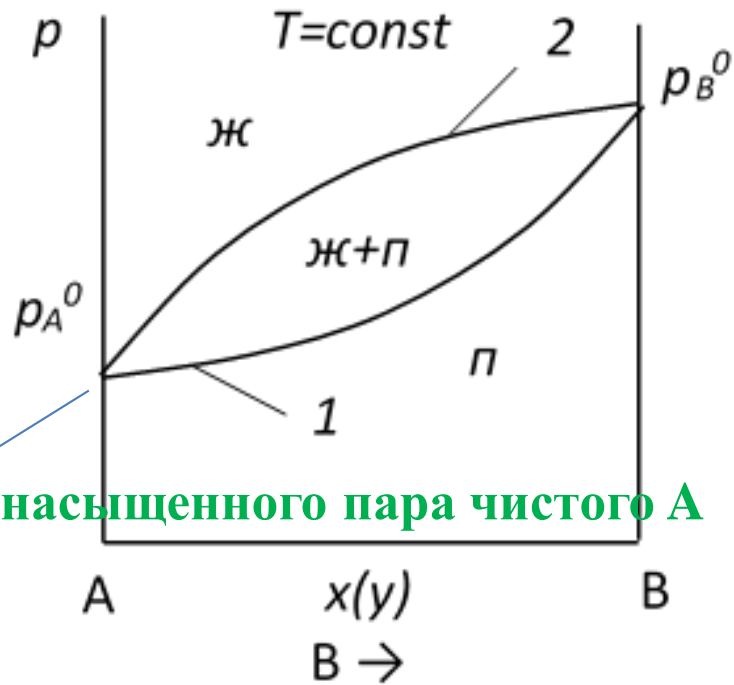
Как видим, диаграммы построены для доли компонента В - массовой или мольной (справа его 100%).

**Фигуративная** точка О на *диаграмме кипения* характеризует двухфазную систему, ее парожидкостное равновесие (VLE). В равновесии находятся жидкость состава  $x_B$  и пар состава  $y_B$ .

Общий (средний) мольный состав по фазам системы в этой точке равен  $x_0$  (в зарубежной литературе обозначают буквой  $z$ ).  $cd$  – нода.

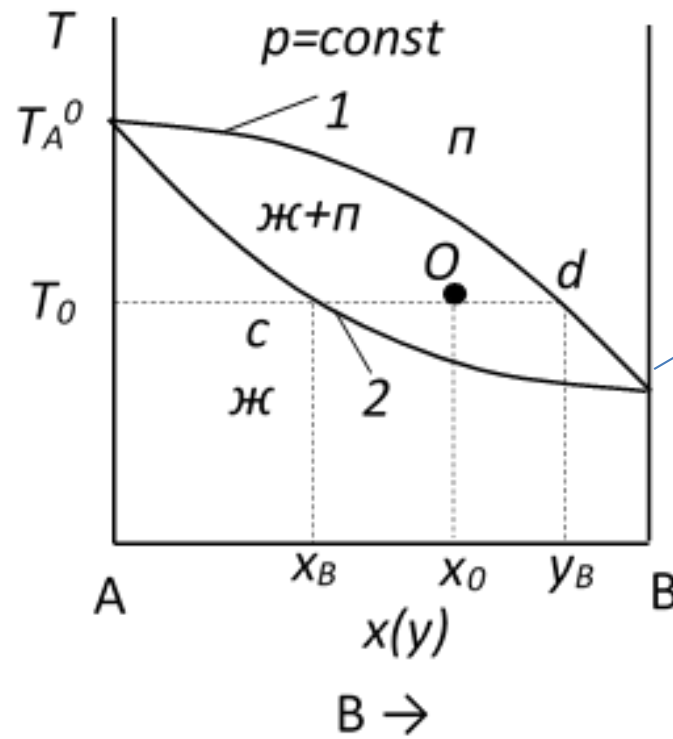
# Фазовые диаграммы ( = диаграммы состояния)

Давление пара – состав  
 $P-x(y)$



Давление насыщенного пара чистого А

Температура кипения – состав  
 $T-x(y)$



Состав пара – состав раствора  
 $y-x$

Температура кипения чистого В

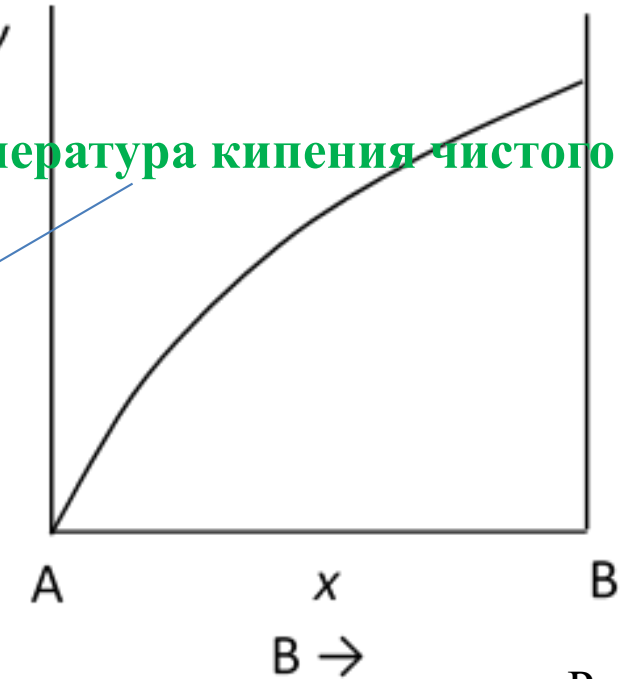


Рис. из [доп. 7]

**1 – линия пара, 2 – линия жидкости**

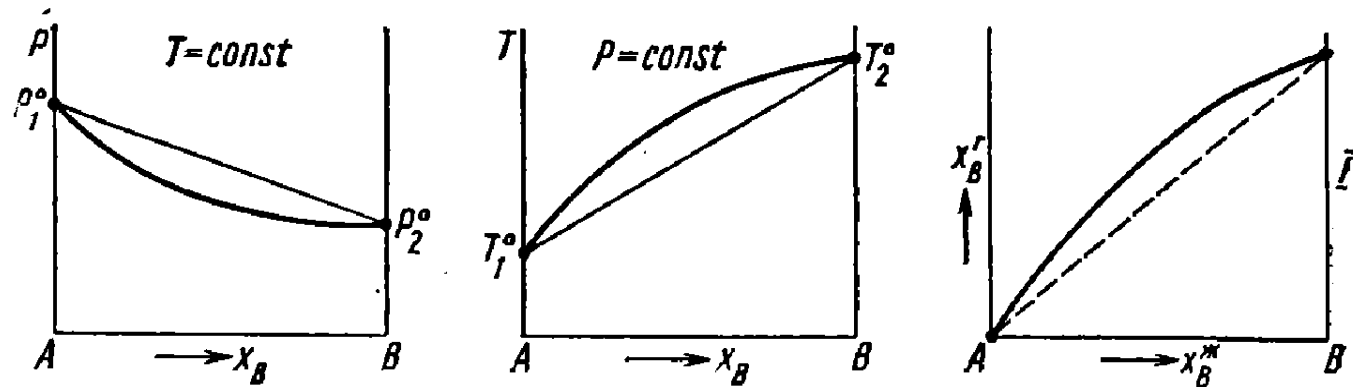
По *правилу рычага* можно рассчитать соотношение масс равновесных фаз, если  $x(y)$  – массовая доля

$$\frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{Oc}{Od},$$

или молей, если  $x(y)$  – мольная доля:

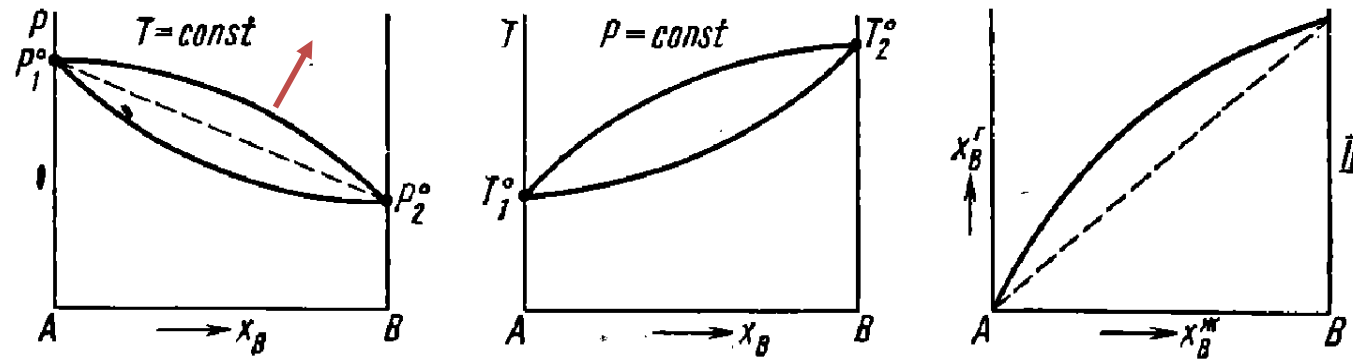
$$\frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{Oc}{Od}.$$

# Диаграммы состояния Р-х(у) для различных типов растворов



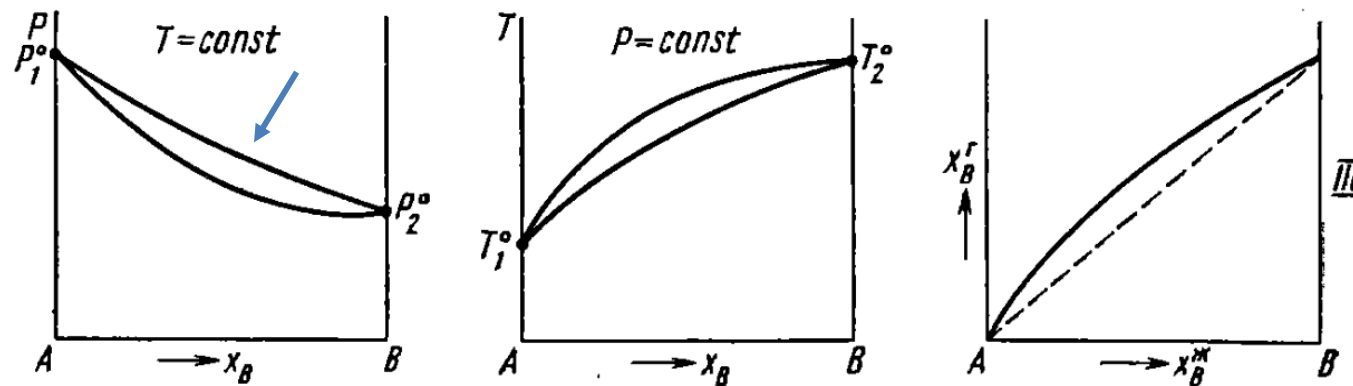
**I :** идеальный раствор

Линия (начала кипения) жидкости - прямая



**II+ :** реальный раствор с  
незначительным положительным  
отклонением от идеальности

Линия (начала кипения) жидкости на Р-х  
диаграмме отклонена вверх

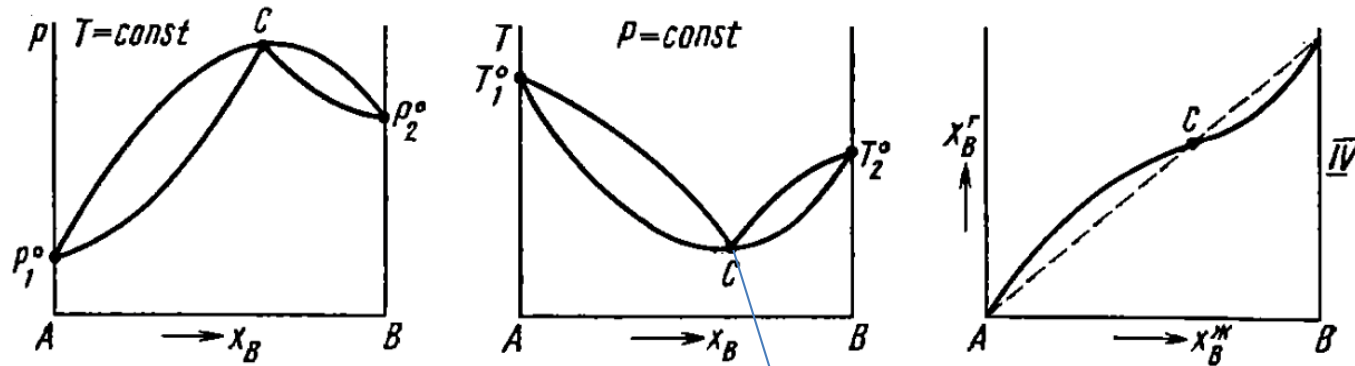


**III- :** реальный раствор с  
незначительным отрицательным  
отклонением от идеальности

Линия (начала кипения) жидкости на Р-х  
диаграмме отклонена вниз

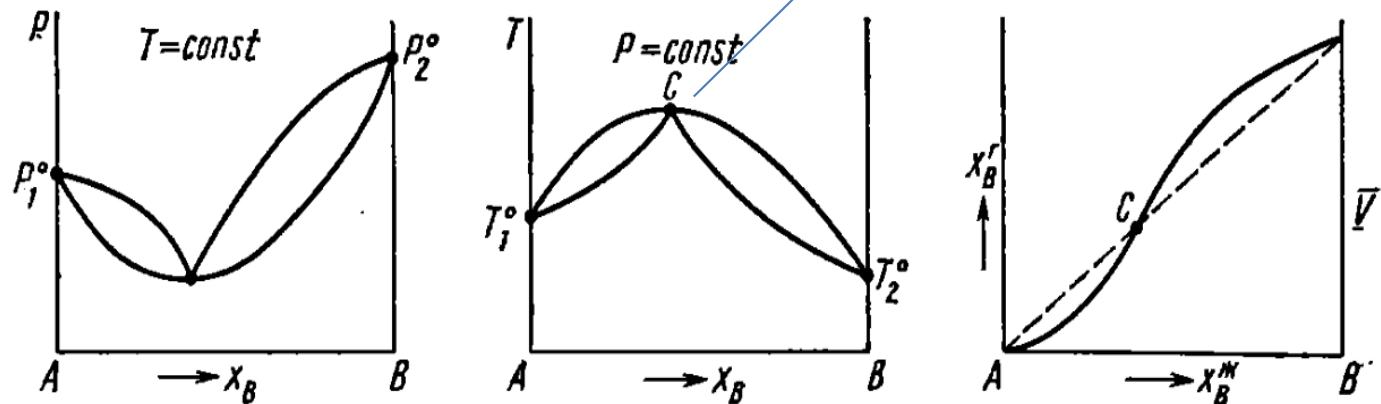


# Диаграммы состояния P-x(y) для различных типов растворов



**IV++** : реальный раствор со значительным положительным отклонением от идеальности

Линия (начала кипения) жидкости на P-x диаграмме отклонена сильно вверх. Появился азеотроп



**V--** : реальный раствор со значительным отрицательным отклонением от идеальности

Линия (начала кипения) жидкости на P-x диаграмме отклонена сильно вниз. Появился азеотроп

# Система «толуол»-«бензол» при нормальном давлении

Бинарная смесь «толуол»-«бензол» - это система с небольшим отклонением от идеальности.

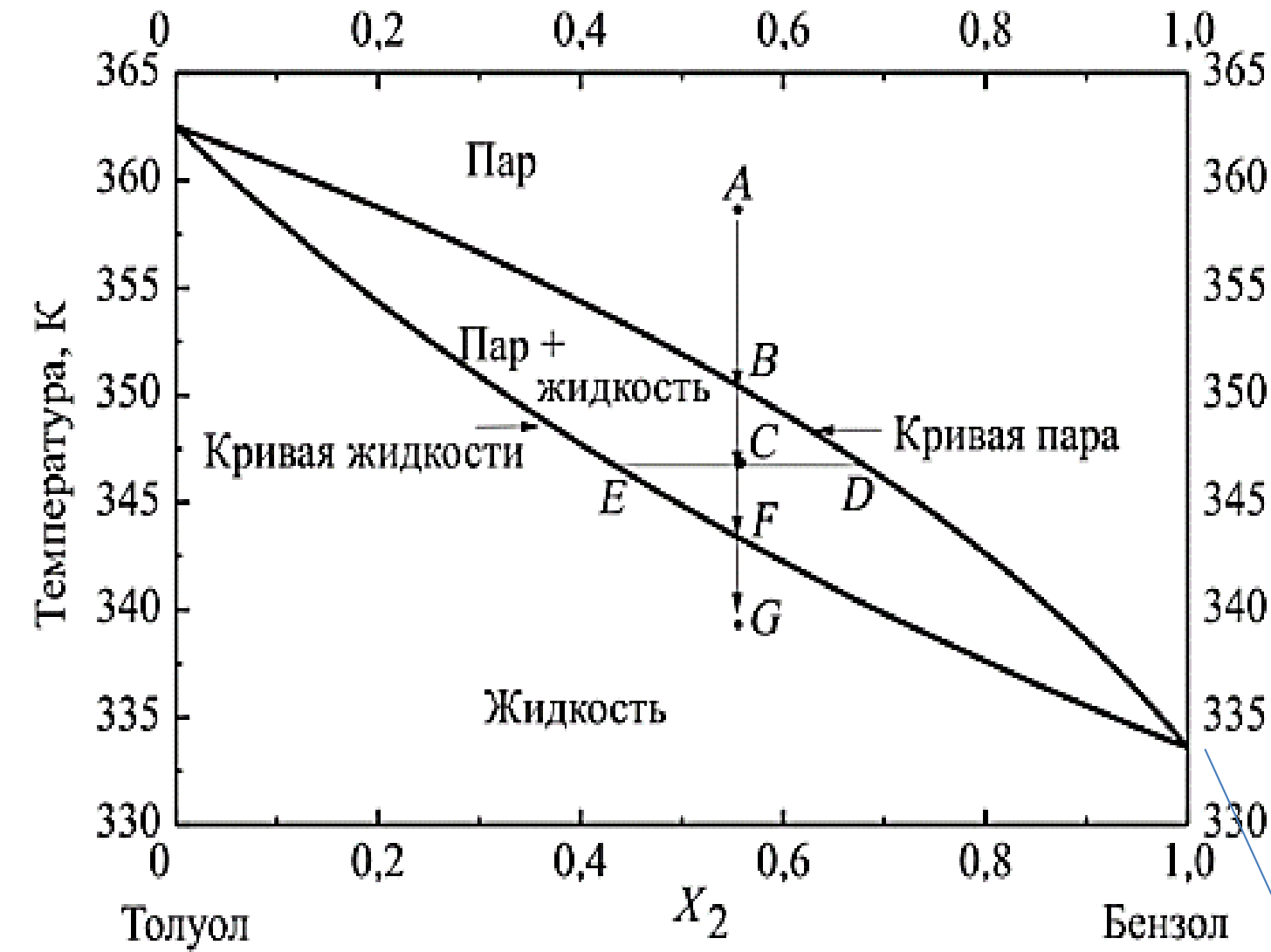
Та из двух жидкостей, которая обладает более низкой температурой кипения при заданном внешнем давлении, будет более летучей при данной температуре, то есть, пар по сравнению с жидкостью всегда обогащен низкокипящим компонентом (ср. сл. 23), то есть, бензолом.

Рассмотрим процесс охлаждения.

AB: охлаждение и начало конденсации пара.

Фигуративная точка В определяет состав первой капли жидкости. BF – завершение конденсации. F определяет состав последнего пузырька пара.

В случае нагревания парожидкостной смеси, FB, точка F дает состав первого пузырька пара, а фигуративная точка В определяет состав последней капли жидкости.



Температура кипения чистого бензола.

Он – низкокипящий (высоколетучий) компонент

# Диаграмма кипения бинарной смеси с азеотропом

В случае сильной неидеальности присутствует азеотроп – точка, где состав жидкости равен составу пара. Вариантность в точке С

$$i = 2 - 2 + 1 - 1 = 0.$$

На рис. слева: положительное отклонение от идеальности, азеотропная смесь имеет самую низкую температуру кипения.

Справа – отрицательная отклонение от идеальности.

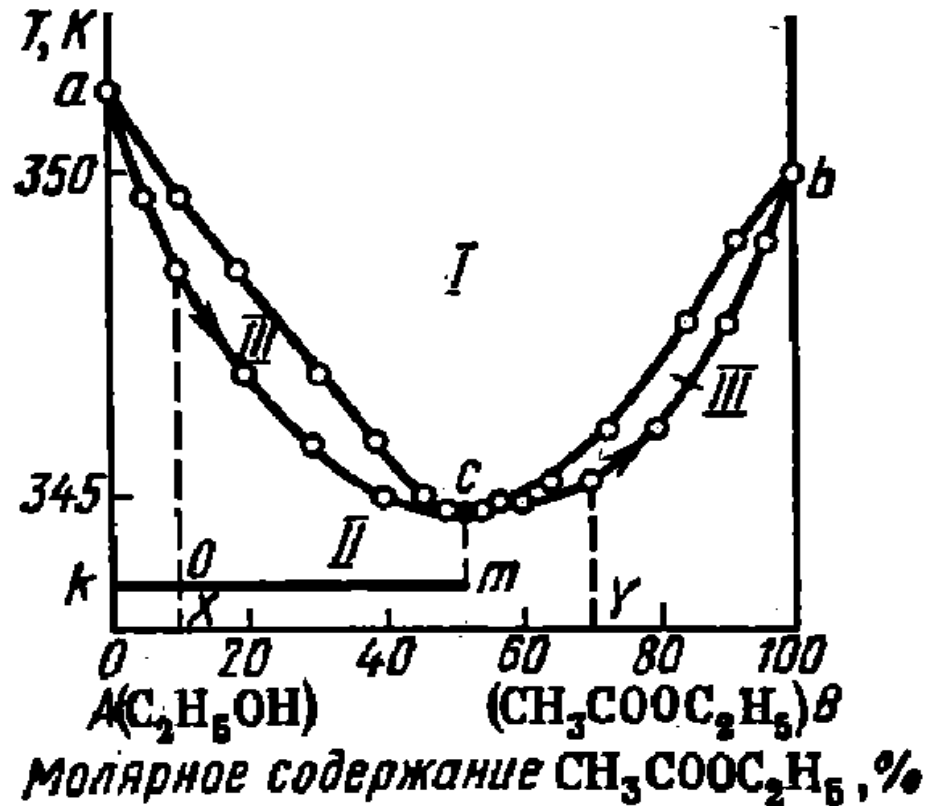


Диаграмма кипения системы  
этиловый спирт – этилацетат  
при  $P = 1,013 \times 10^5$  Па

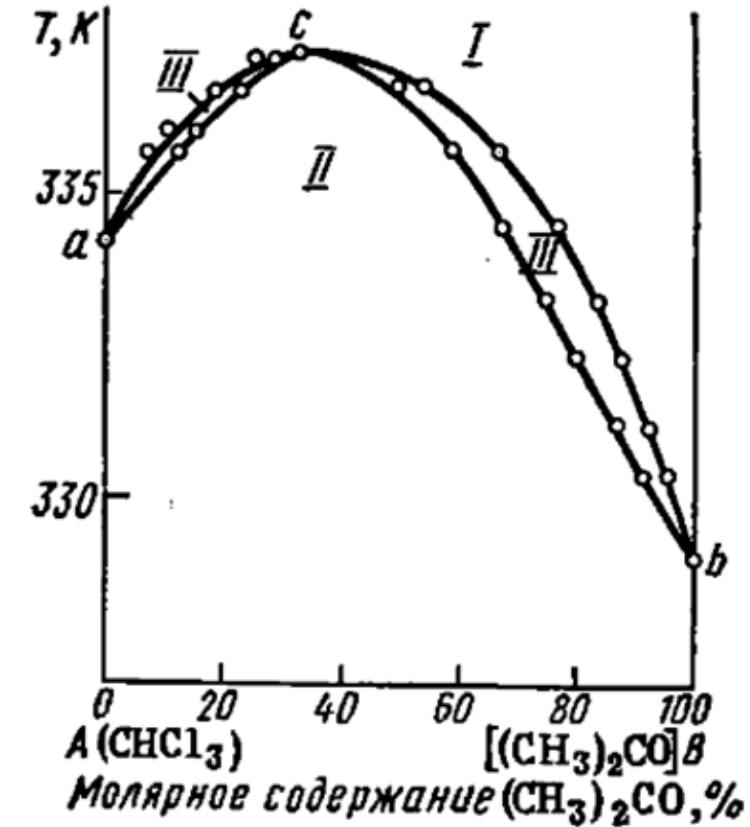
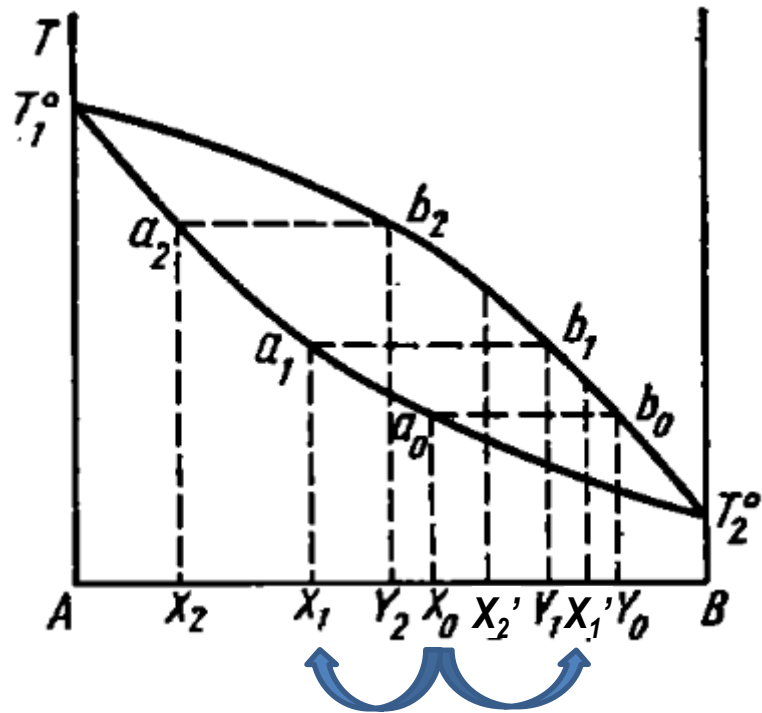


Диаграмма кипения системы  
хлороформ – ацетон  
при  $P = 1,013 \times 10^5$  Па

# Разделение жидких летучих смесей.

## Первый закон Коновалова



Фракционная перегонка  
неограниченно смешивающихся  
жидкостей,  
не образующих азеотропной  
смеси  
при  $P = \text{const}$

**Простая перегонка** – нагревание жидкости с непрерывным отбором пара и его конденсацией. В результате простой перегонки чистые компоненты выделить нельзя, для этого применяется фракционная (многократная) перегонка. Ректификация – непрерывный процесс.

**Первый закон Коновалова:** пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого к бинарной смеси увеличивает общее давление пара, то есть более летучим (низкокипящим) компонентом.

«Для разделения исходную смесь состава  $X_0$  нагревают при постоянном давлении до кипения (фигуративная точка  $a_0$ ), при этом получается первый пузырек пара (фигуративная точка  $b_0$ ) состава  $Y_0$ . Пар по сравнению с исходной жидкостью более богат легколетучим компонентом В, а раствор обогащается компонентом А... В процессе перегонки пар отбирают, и состав жидкости изменяется от  $X_0$  до  $X_1$ , а состав пара – от  $Y_0$  до  $Y_1$ . Если весь полученный пар сконденсировать (первая фракция), то конденсат будет иметь состав  $X'_1$ , промежуточный между  $Y_0$  и  $Y_1$ . При кипении оставшейся жидкости (фигуративная точка  $a_1$ ) состава  $X_1$  получается пар, также обогащенный легколетучим компонентом В. При изменении состава жидкого раствора от  $X_1$  до  $X_2$  состав пара меняется от  $Y_1$  до  $Y_2$  и получается конденсат состава  $X'_2$  (вторая фракция), и т.д.

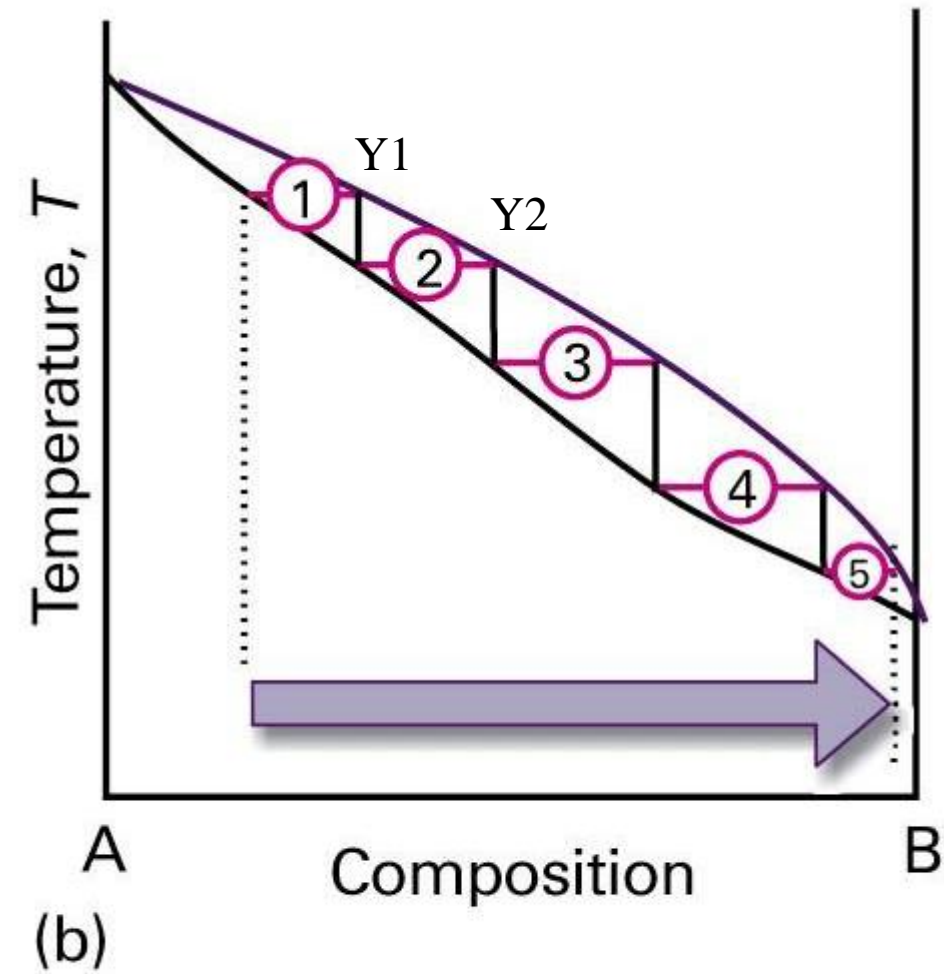
Если каждую из полученных фракций подвергнуть аналогичной перегонке, то получится набор новых фракций, обогащенных легколетучим компонентом. Сходные по составу фракции объединяют и подвергают дальнейшему фракционированию до тех пор, пока конденсат не будет представлять собой практически чистый компонент В, а перегоняемая жидкость - чистый компонент А» [4].

# Ректификация

Непрерывно подается смесь состава  $X_0$ .

Ступени разделения (пусть – тарелки). На первой тарелке устанавливается равновесие между жидкостью и паром.

Пар  $Y_1$  летит вверх, конденсируется на второй тарелке. Опять возникает равновесие с паром – уже на второй тарелке, и пар  $Y_2$  летит вверх.



**Figure 6-15**

*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*

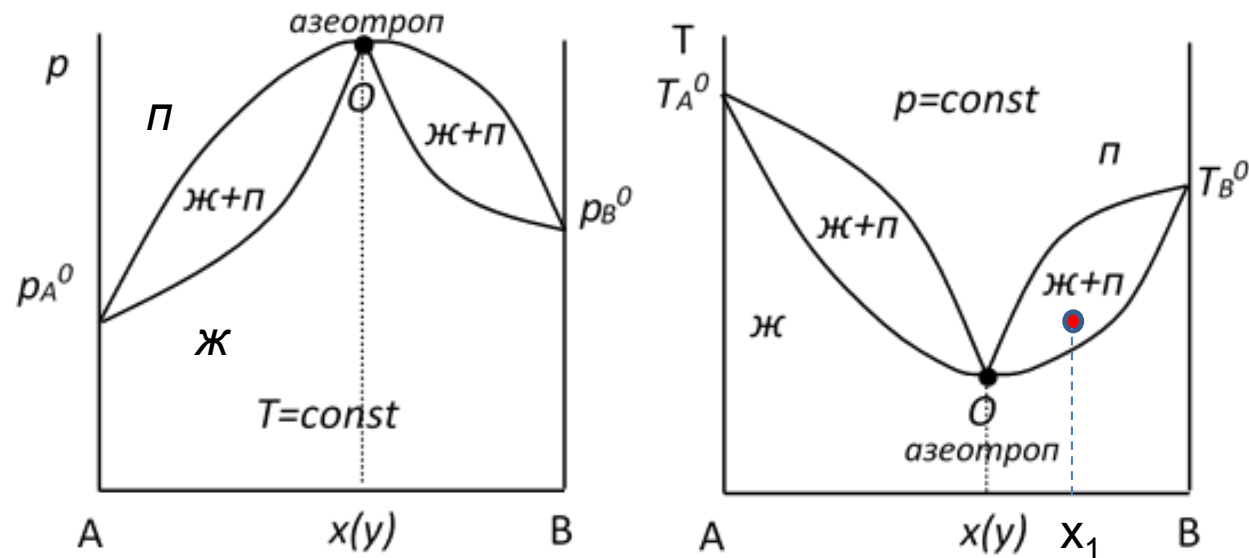
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



# Второй закон Коновалова

**Второй закон Коновалова:** точкам экстремума на кривой зависимости общего давления пара от состава раствора (или: температуры кипения раствора от состава раствора) соответствуют азеотропные нераздельно кипящие смеси, в которых состав жидкости и состав равновесного с нею пара одинаковы.

Простыми словами: в случае наличия экстремума (азеотропа) – состав ж и п в нем одинаков.



Диаграммы  $p - x_2(y_2)$  и  $t - x_2(y_2)$  с азеотропом  
в максимуме давления (минимуме температуры кипения)

**Методом фракционной перегонки** подобные системы можно разделить на один из чистых компонентов и азеотропную смесь.

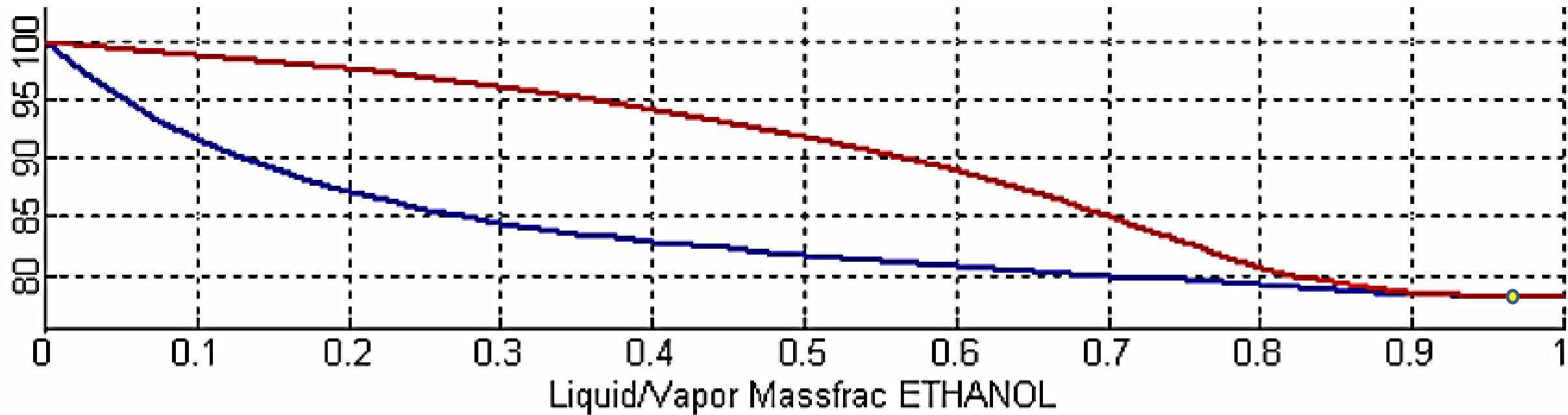
«В системах с минимальной температурой кипения (рисунки слева) азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить азеотропная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять собой тот чистый компонент, которым была богаче исходная смесь по сравнению с азеотропным раствором» [4] (простыми словами – если были в правой доле графика – то компонент В).

Так, смесь исходного состава  $x_1$  путем фракционной перегонки можно разделить на азеотропную смесь и чистый компонент В.

И наоборот, в системах с максимальной температурой кипения в парообразную фазу будет уходить тот чистый компонент, которым была богаче исходная смесь по сравнению с азеотропным раствором, а оставшаяся жидкость будет представлять собой азеотропную смесь.

# Второй закон Коновалова (пример)

«В системах с минимальной температурой кипения азеотропной смеси в парообразную фазу будет уходить азеотропная смесь, а оставшаяся жидкость будет представлять собой тот чистый компонент, которым была богаче исходная смесь по сравнению с азеотропным раствором» [4] (простыми словами – если были в левой доле графика – то компонент А).

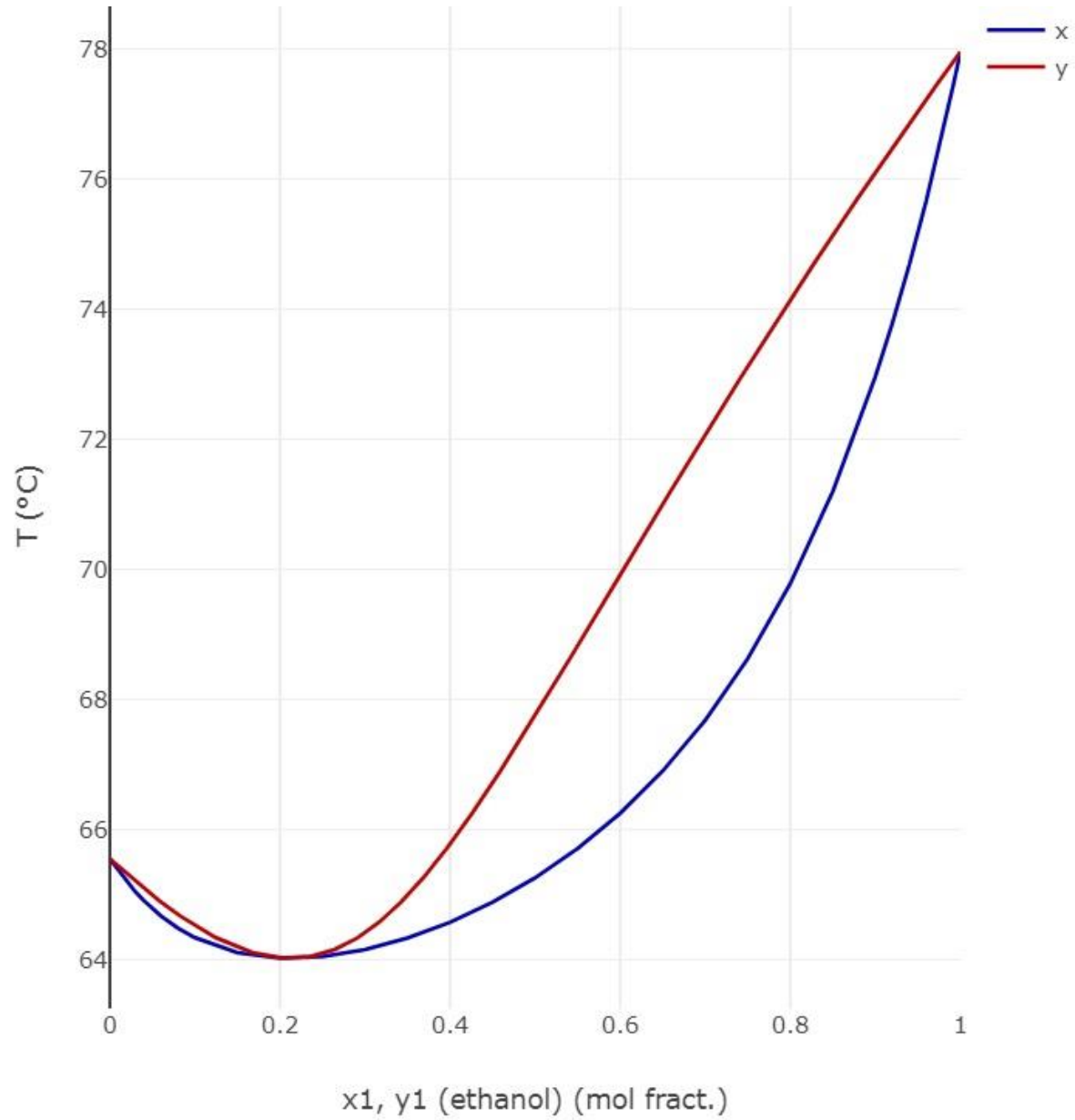


Пример: этиловый спирт и вода (1 атм). При массовой доле этилового спирта, равной 95,6%, образуется азеотропная смесь. Начинаем перегонять с левой доли (этанола мало). Азеотропная смесь, обогащенная этанолом, уходит в пар. Более концентрированный этанол путем обычной ректификации получить нельзя. Заметим, что азеотропная смесь кипит при 78,2 °С, что ниже температуры кипения как этанола 78,4 °С, так и воды 100 °С.

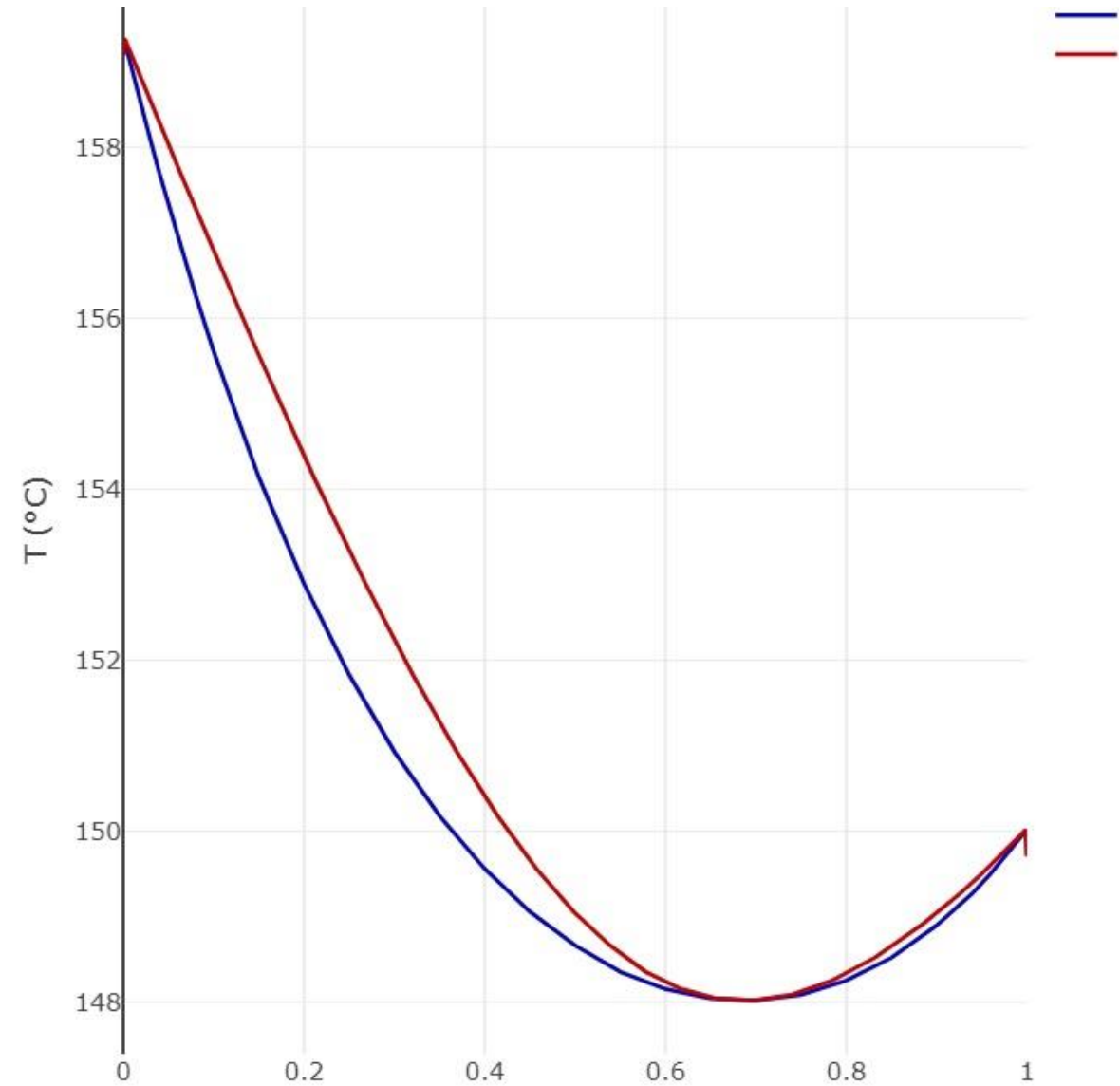
На практике для устранения азеотропа предпринимают различные меры, например, повышают внешнее давление, в результате увеличивается температура кипения смеси и азеотроп исчезает или изменяется его состав.

При повышении давления в системе «этанол»-«вода» азеотроп смещается вправо, свыше 10 бар – исчезает (по данным расчета).

# Смещение азеотропа



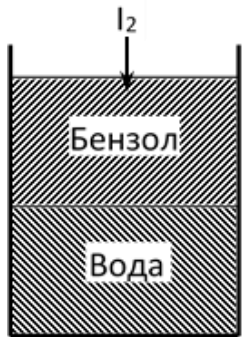
1 бар



10 бар

«Этанол» - «тетрагидрофуран»

# Трехкомпонентные системы с двумя несмешивающимися жидкостями \*



Пусть есть две несмешивающиеся жидкости, к примеру, бензол и вода. Добавим в систему третий компонент, например, небольшое количество йода (3). Добавленное вещество распределится между двумя жидкими фазами. В состоянии равновесия:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}.$$

Выразим химический потенциал третьего компонента в обеих жидких фазах через его термодинамическую активность:

$$\mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln a_3.$$

Подставим значение химического потенциала:

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II},$$

где  $a_3^I, a_3^{II}$  – термодинамические активности йода в обеих фазах.

Выполнив преобразования, имеем

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \exp \left[ \frac{\mu_3^{II0} - \mu_3^{I0}}{RT} \right] = K.$$

Так как стандартный химический потенциал зависит только от температуры, в правой части имеем величину, постоянную при  $T = \text{const}$ , тогда

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = K$$

где  $K$  – коэффициент распределения вещества между несмешивающимися жидкостями.

Количество йода мало, поэтому можно записать:

$$\frac{c_3^I}{c_3^{II}} = K.$$

Это закон распределения Нернста: отношение равновесных концентраций распределяющегося вещества в двух соприкасающихся, но не смешивающихся растворителях есть величина постоянная при  $T = \text{const}$ .

# Коэффициенты разделения и распределения \*

**Коэффициент разделения** (обозначается  $P$ ) определяется как отношение концентраций растворенного вещества между двумя растворителями (две жидкие фазы) для неионизированных растворенных веществ, и, таким образом, логарифм отношения равен  **$\log P$** .

Когда одним из растворителей является вода, а другим – неполярный растворитель, значение  **$\log P$**  является мерой липофильности или гидрофобности. Сущность коэффициента в том, что липофильная и гидрофильная фаза всегда должны быть в числителе и знаменателе соответственно. Чаще всего определяется для двухфазной системы н-октанол (октанол) - вода:

$$\log P_{\text{окт/вода}} = \log \left( \frac{[\text{растворенное вещество}]_{\text{октанол}}^{\text{неионизированное}}}{[\text{растворенное вещество}]_{\text{вода}}^{\text{неионизированное}}} \right)$$

**Коэффициент распределения  $\log D$**  представляет собой отношение сумм концентраций всех форм соединения (ионизированных и неионизированных) в каждой из двух фаз

$$\log D_{\text{окт/вода}} = \log \left( \frac{[\text{растворенное вещество}]_{\text{октанол}}^{\text{ионизированное}} + [\text{растворенное вещество}]_{\text{октанол}}^{\text{неионизированное}}}{[\text{растворенное вещество}]_{\text{вода}}^{\text{ионизированное}} + [\text{растворенное вещество}]_{\text{вода}}^{\text{неионизированное}}} \right)$$



# Применение коэффициента распределения \*

В контексте фармакокинетики (как организм поглощает, метаболизирует и выводит лекарство) коэффициент распределения оказывает сильное влияние на ADME\*-свойства лекарства. Следовательно, гидрофобность соединения (измеряемая его коэффициентом распределения) является основным фактором, определяющим его сходство с лекарством. В частности, для перорального всасывания лекарство обычно должно сначала пройти через липидные бислои в кишечном эпителии (процесс, известный как трансклеточный транспорт). Для эффективного транспорта лекарство должно быть достаточно гидрофобным, чтобы разделяться и проникать в липидный бислой, но не настолько гидрофобным, чтобы, оказавшись в бислое, не выходить оттуда. Точно так же гидрофобность играет важную роль в определении того, где лекарства распределяются в организме после всасывания и, как следствие, в том, насколько быстро они метаболизируются и выводятся из организма (Википедия, Partition coefficient).

\*ADME - это аббревиатура в фармакокинетике и фармакологии, означающая "всасывание, распределение, метаболизм и выведение"

# Экстракция \*

Закон распределения Нернста является основой для расчета процесса разделения жидких смесей методами жидкостной экстракции.

**Экстракция** – процесс извлечения растворенного вещества (целевого компонента) из раствора с помощью другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым.

Основные цели экстракции:

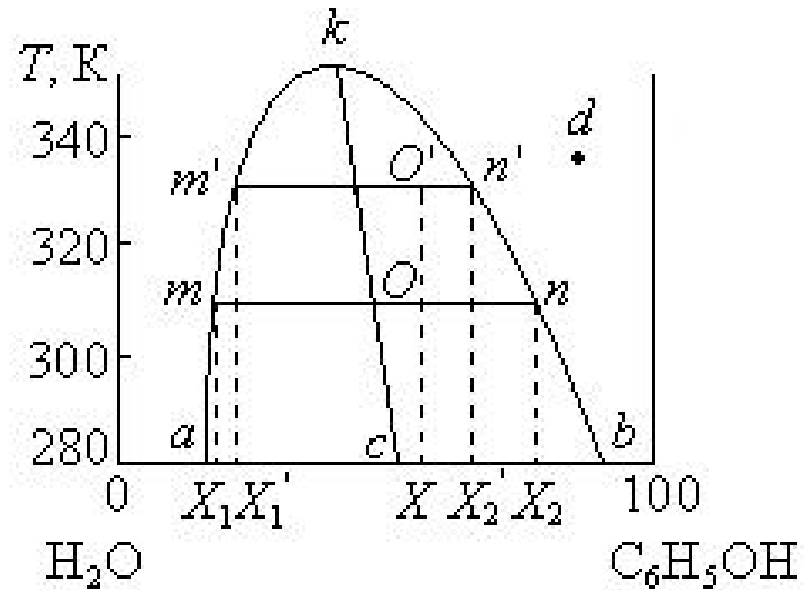
1. получение чистого растворителя (очистка)
2. концентрирование целевого компонента в аналитических и технологических целях.

**Движущая сила экстракции** – разность химических потенциалов извлекаемого вещества в растворе и экстрагенте.

При выборе экстрагента сравнивают значения коэффициента распределения, который определяют экспериментально или берут из справочника. Чем больше  $K$ , тем эффективнее экстракция при условии, что в законе распределения фазой (I) является экстрагент.

Экстракция из сухого сырья – заваривание чая.

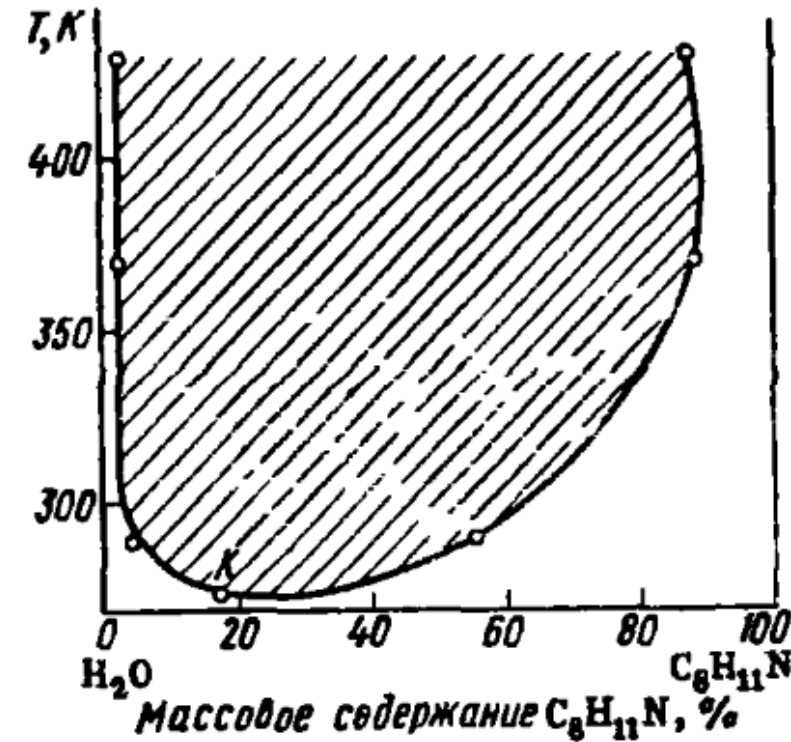
# Диаграмма растворимости системы «жидкость»-«жидкость» с ограниченной взаимной растворимостью



Т-х диаграмма (растворимости)  
«вода»-«фенол» [4]

Бывают с верхней (слева), нижней (справа) критической температурой растворения, или с обоими. Сильно неидеальные.

*akb* - кривая расслоения. Снаружи кривой – гомогенная область, т.е., однофазная ( $i_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ ). Для гетерогенной области  $i_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$  (если будем менять Т, то изменим состав фаз. Только изменение  $x$  позволяет сохранить состав фаз).

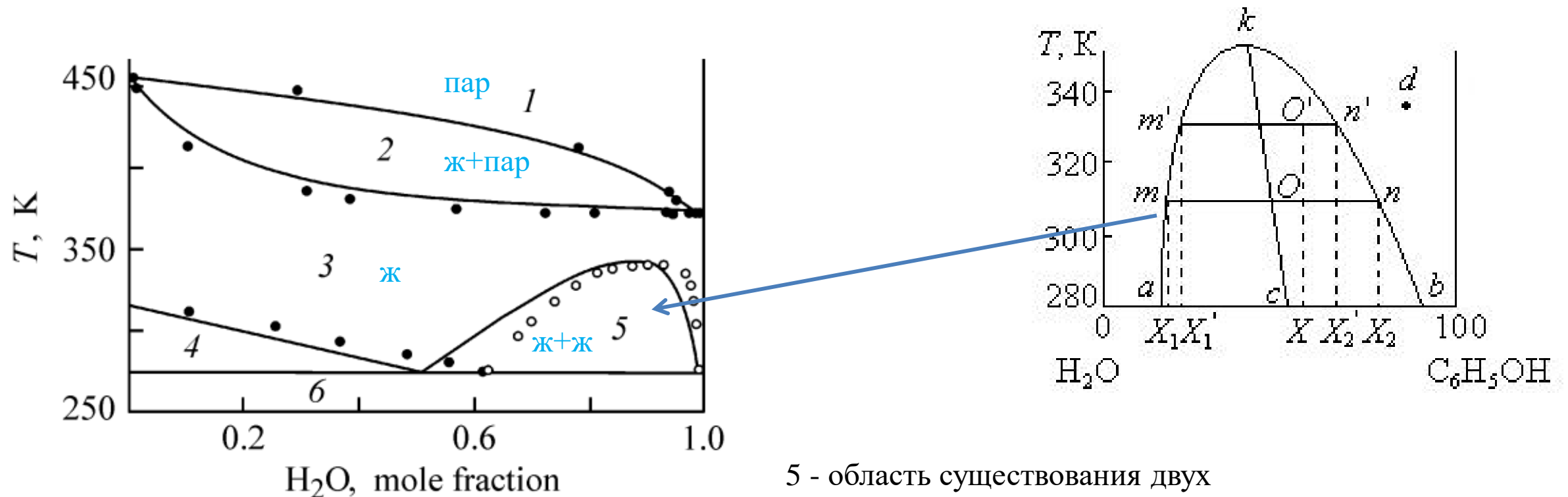


Т-х диаграмма растворимости  
«вода»-«2,4,6-  
триметилпиридин» [4]

# Диаграмма кипения и растворимости системы «жидкость»-«жидкость» с ограниченной взаимной растворимостью (вариант 1)

Область сосуществования двух жидких фаз лежит ниже линии начала кипения.

Диаграмма состоит из двух частей: диаграмма растворимости и обычная диаграмма кипения



1 – пар, 2 – ж + пар

3 – одна жидкость

4 – твердый фенол и раствор

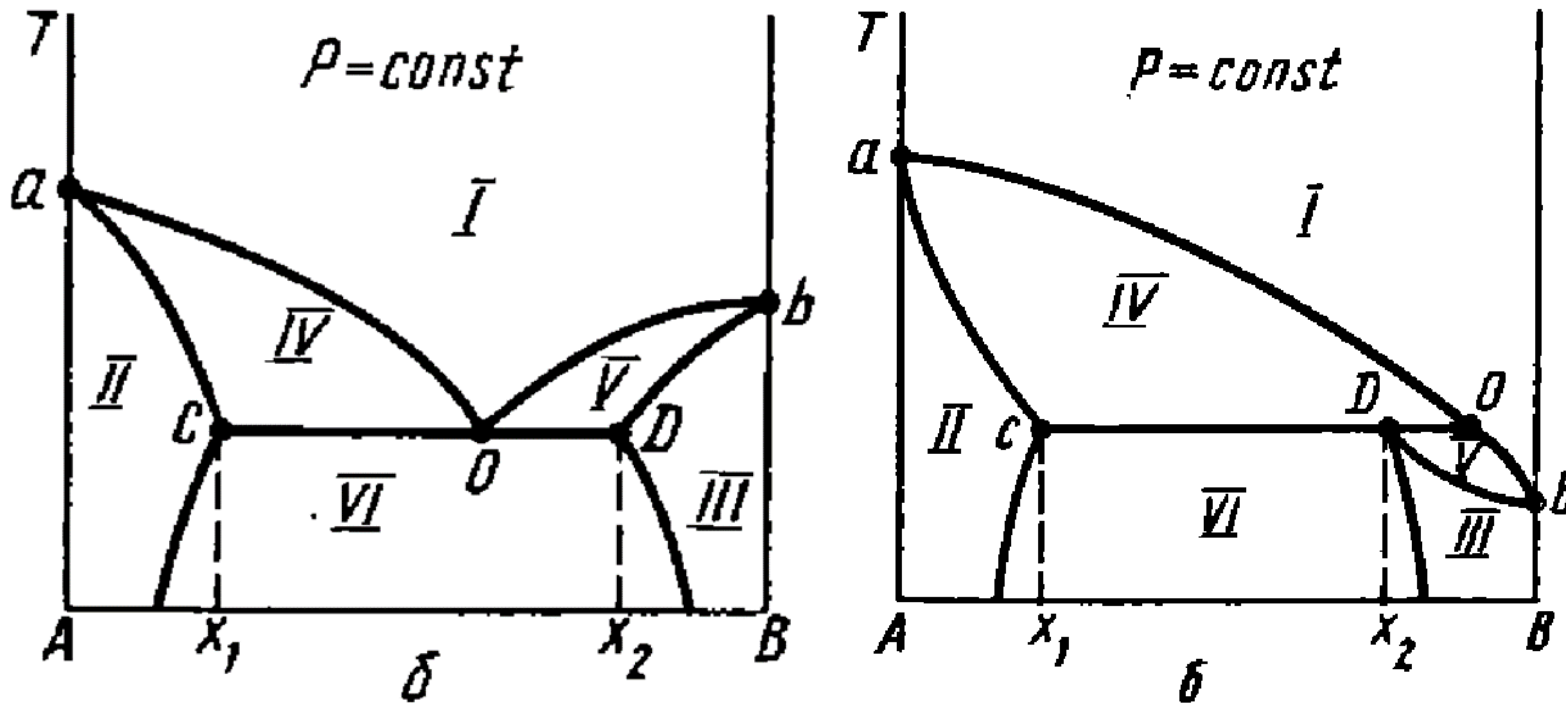
6 – твердый фенол

5 - область существования двух  
жидких фаз

Prikhod'ko I. V., Tumakaka F., Sadowski G. Application of the PC-SAFT equation of state to modeling of solid-liquid equilibria in systems with organic components forming chemical compounds //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – T. 80. – С. 542-548. DOI: 10.1134/S1070427207040040

# Диаграмма кипения с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей (вариант 2)

Область сосуществования двух жидких фаз пересекает линию начала кипения



Слева - общее давление пара над раствором больше давлений паров чистых компонентов при той же температуре ( $P_1^\circ < P < P_2^\circ$ ). В таких системах  $P_1^\circ$  близко к  $P_2^\circ$  и мала взаимная растворимость жидкостей, например, анилин – вода, фурфурол – вода, бутанол – вода, диэтилкетон – вода [4].

Справа -  $P_1^\circ < P < P_2^\circ$ .

При этом относительно большая взаимная растворимость жидкостей, например, в системах никотин – вода, анилин – гексан и др. [4]

Каждая диаграмма кривыми пара и жидкости делится на ряд областей [4]:

I – область пара ( $i_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ );

II – область первого раствора ( $i_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ );

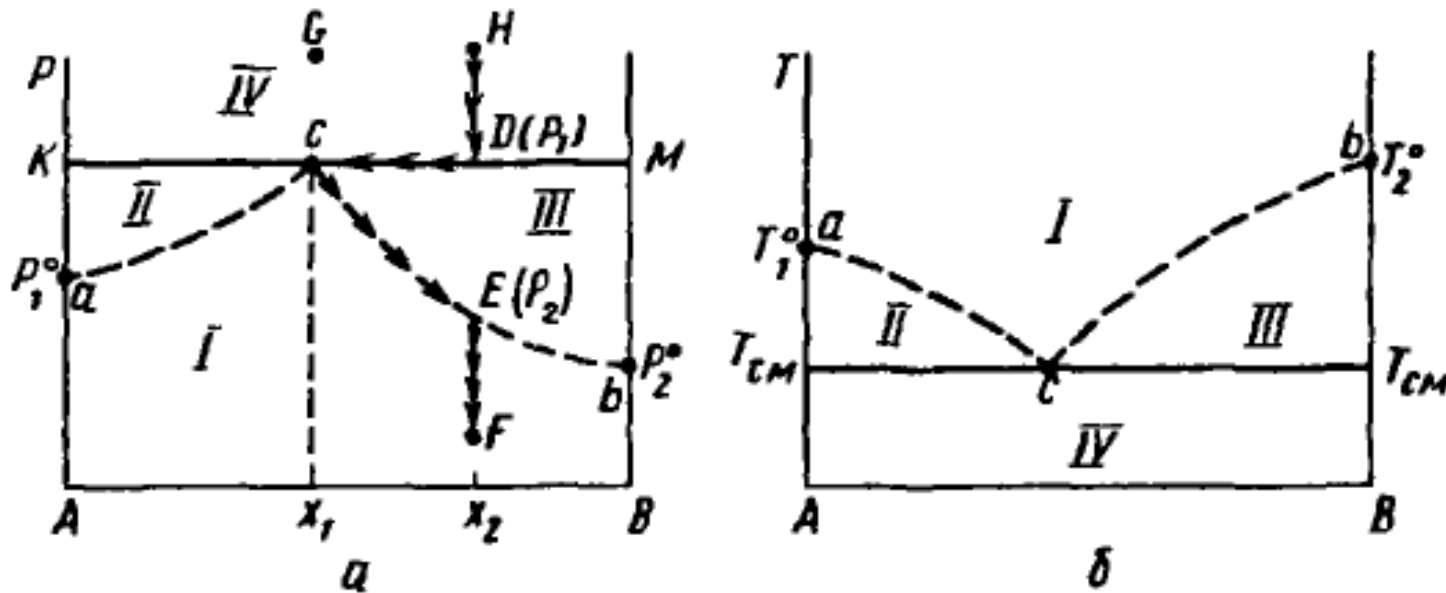
III – область второго раствора ( $i_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ );

IV – область пара и первого раствора ( $i_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ );

V – область пара и второго раствора ( $i_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ );

VI – область двух растворов ( $i_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ).

# Диаграмма кипения взаимно нерастворимых жидкостей \*



Заметим, что абсолютно нерастворимых друг в друге жидкостей не существует. Просто очень мало растворимы, чем можно пренебречь. Пример – вода-бензол.

Каждая диаграмма кривыми пара и жидкости делится на ряд областей [4]:

I – область пара ( $i_{\text{усл}} = 2 - 1 + 1 = 2$ );

II – область чистого A + пар ( $i_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ );

III – область чистого B + пар ( $i_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ );

IV – область двух чистых жидких фаз ( $i_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ).

# Растворимость газов в жидкостях \*

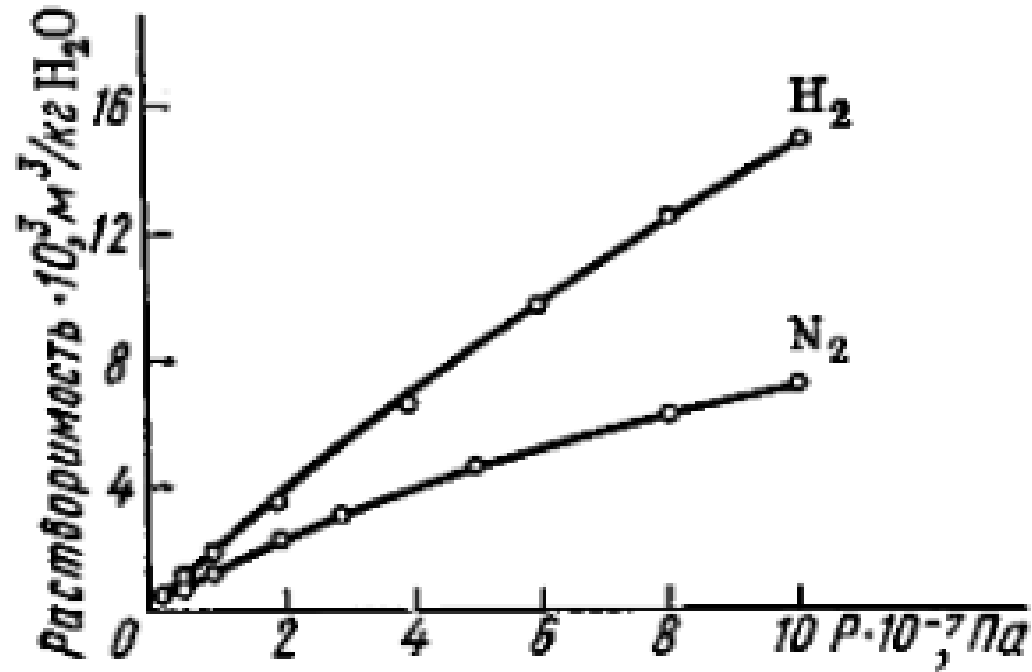


Рис из [4],  $T = 298 \text{ K}$

Для идеального раствора справедлив закон Генри в области невысоких давлений (где влияние газов друг на друга в каждой фазе невелико и нет диссоциации и ассоциации газов).

$$c_i = K P_i$$

Влияние температуры на растворимость газов в случае нелетучего или слаболетучего растворителя зависит от мольной энтальпии растворения

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2}$$

При низких температурах растворимость газа в жидкости падает с увеличением температуры



# Уравнение Клапейрона \*

При равновесии сосуществующих фаз при  $p, T = \text{const}$  имеем

$$G'_i = G''_i$$

Изменение условий равновесия приводит к изменению энергии Гиббса каждой из фаз на величину

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT = Vdp - SdT$$

и, следовательно,

$$V'dp - S'dT = V''dp - S''dT$$

или

$$(S'' - S')dT = (V'' - V')dp$$

$$\Delta_{\phi.\Pi} S dT = \Delta_{\phi.\Pi} V dp$$

Поскольку при обратимом процессе

$$\Delta_{\phi.\Pi} S = \frac{\Delta_{\phi.\Pi} H}{T_{\phi.\Pi}}$$

то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\phi.\Pi} H}{T_{\phi.\Pi} \Delta_{\phi.\Pi} V}$$

- уравнение Клапейрона

# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса \*

Для равновесий “пар-жидкость” и “твердое-пар” Клаузиус преобразовал уравнение Клапейрона к более удобному виду, основываясь на том, что при температурах, далеких от критической:

1)  $V_{\text{пар}} \gg V_{\text{конд.фаза}}$  и, следовательно,  $\Delta_{\text{парообр}} V = V_{\text{пар}}$ ;

2) Поведение пара не отличается от свойств идеального газа, т.е. для моля газа:  $pV = RT$ .

С учетом этого

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{парообр}} H}{T \left( \frac{RT}{p} \right)},$$

что равноценно выражению:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{парообр}} H}{RT^2},$$

которое называют *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*.

Энтальпию парообразования представляют в виде степенной функции  $\Delta_{\text{парообр}} H = d + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}$  и подставляют в интегральный вид зависимости.

Отсюда можно найти  $p$  насыщенного пара. Или, наоборот, аппроксимировав данные по давлению насыщенного пара в зависимости от температуры, найти наилучшие коэффициенты  $a, b, c, c', d$ .

$$\ln \frac{p_2(T_2)}{p_1(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{парообр}} H}{RT^2} dT$$

Другой вариант расчета  $p$  насыщенного пара чистого компонента – уравнение Антуана (лекция 2.1).

# Благодарности

Автор выражает благодарность студентке бакалавриата (2022) Ромичевой Юлии за помощь в наборе презентаций лекций по фазовому равновесию и кинетике простых и сложных реакций.