

фазами, выполнить различные расчеты, связанные с изменением состава системы и природы равновесных фаз. Рассмотрим решение этих задач с помощью диаграммы кипения для системы ацетон — сероуглерод (рис. 15.28).

1. Определение состава равновесных фаз. На диаграмме состояния состав всей системы в целом и составы равновесных фаз изображаются точками, лежащими на линии состава. Например, для определения состава гомогенной системы (фигуративная точка Q) необходимо из точки Q опустить перпендикуляр на линию состава (точка X_Q). Отрезок AX_Q определяет массовый процент компонента В в рассматриваемой системе, отрезок BX_Q — массовый процент компонента А. Если система гетерогенная (фигуративная точка O), то ее состав при $T = 317\text{ К}$ изображается точкой X_0 . Эта система состоит из жидкой и парообразной фаз. Чтобы указать составы равновесных фаз, надо через точку O провести изотерму до пересечения с линиями жидкости и пара и из точек пересечения (фигуративные точки m и n) опустить перпендикуляры на линию состава. Точка X_m характеризует состав жидкой фазы, точка X_n — состав пара.

2. Определение количественных соотношений между фазами. Пра-

вило рычага. Количественные соотношения между массами фаз гетерогенной системы находят с помощью так называемого правила рычага.

Рассмотрим систему, изображенную на рис. 15.28 фигуративной точкой O и состоящую из жидкого раствора (фигуративная точка m) и равновесного с ним пара (фигуративная точка n). Пусть масса всей системы g кг, а массы отдельных фаз g_1 кг и g_2 кг соответственно. Если массовое содержание сероуглерода во всей двухфазной системе X_0 %, а в фазах m и n — X_m % и X_n %, то материальный баланс по сероуглероду выразится соотношением

$$\frac{gX_0}{100} = \frac{g_1X_m}{100} + \frac{g_2X_n}{100} \quad (15.18)$$

Так как $g = g_1 + g_2$, то

$$(g_1 + g_2)X_0 = g_1X_m + g_2X_n \quad (15.19)$$

отсюда

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{X_n - X_0}{X_0 - X_m} = \frac{\overline{On}}{\overline{Om}} \quad (15.20)$$

Соотношение (15.20) называется правилом рычага, согласно которому массы равновесных фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит ноду фигуративная точка гетерогенной системы.

Если состав системы выражен в молярных долях или процентах, то в уравнении (15.20) X_i — молярная доля компонента, а g_1 и g_2 — количество каждой фазы в киломолях.

3. Расчеты, связанные с изменением состава системы и природы равновесных фаз. Чтобы выполнить соответствующие расчеты, необходимо прежде всего установить начальное и конечное состояния системы и выяснить, какие операции следует осуществить, чтобы система перешла из начального состояния в конечное. Рассмотрим решение этих задач на конкретных примерах.

Пример 1. Какой компонент и в каком количестве можно выделить из системы, содержащей 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода?

Решение. Поскольку общая масса системы равна 100 кг, то в начальном состоянии система содержит 70% (масс.) ацетона и 30% (масс.) сероуглерода. На диаграмме кипения (рис. 15.28) начальное состояние системы изображается фигуративной точкой *C*. Такую систему методом фракционной перегонки можно разделить на чистый компонент А (ацетон) и азеотропную смесь, содержащую 28,5% ацетона и 71,5% сероуглерода. Конечное состояние системы изображается на диаграмме кипения фигуративными точками *d* (чистый ацетон) и *e* (азеотропная смесь). Масса ацетона, которую можно

выделить из 100 кг исходной системы, находится или по правилу рычага, или по методу неизменного компонента.

а) Расчет по правилу рычага. Обозначим массу выделенного ацетона через *X* кг. Тогда масса азеотропной смеси будет (100 — *X*) кг. По правилу рычага

$$\frac{X}{100 - X} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{Cd}} = \frac{70 - 28,5}{100 - 70} = \frac{41,5}{30}$$

(проценты взяты по компоненту А) или

$$\frac{X}{100 - X} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{Cd}} = \frac{71,5 - 30}{30 - 0} = \frac{41,5}{30}$$

(проценты взяты по компоненту В).

Отсюда $X = 58,04$ кг.

б) Расчет по методу неизменного компонента. Исходная система содержит 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода. При разделении этой системы методом фракционной перегонки весь сероуглерод перейдет в азеотропную смесь. Масса сероуглерода останется неизменной, но в азеотропной смеси 30 кг сероуглерода будут соответствовать 71,5% CS_2 . Общая масса азеотропной смеси равна $\frac{30 \cdot 100}{71,5} = 41,96$ кг. Следовательно, из 100 кг исходной системы можно выделить ацетона $X = 100 - 41,96 = 58,04$ кг.

Пример 2. Какой компонент и в каком количестве надо добавить к системе, содержащей 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода, чтобы перевести ее в азеотропную смесь?

Решение. На диаграмме кипения (рис. 15.28) начальное состояние системы изображено фигуративной точкой *C*, конечное состояние — точкой *e*. Чтобы систему из начального состояния перевести в конечное, надо добавить компонент В в количестве, которое можно найти по правилу рычага или по методу неизменного компонента.

а) *Расчет по правилу рычага.* Обозначим массу добавляемого компонента В (сероуглерода) через *X* кг, масса исходной системы 100 кг. По правилу рычага

$$\frac{X}{100} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{ef}} = \frac{71,5 - 30}{100 - 71,5} = \frac{41,5}{28,5},$$

отсюда $X = 145,61$ кг.

б) *Расчет по методу неизменного компонента.* При переводе исходной системы в азеотропную смесь масса ацетона остается неизменной. В азеотропной смеси 70 кг ацетона составляют 28,5%. Общая масса азеотропной смеси равна $\frac{70 \cdot 100}{28,5} = 245,61$ кг. Так как масса исходной системы составляет 100 кг, то масса добавленного сероуглерода будет равна

479

$$X = 245,61 - 100 = 145,61 \text{ кг.}$$

Пример 3. Определить массу сероуглерода (кг) в жидкой и парообразной фазах, если 5 кг смеси, содержащей 40% сероуглерода, нагреть до 317 К.

Решение. При 317 К исходная система (фигуративная точка *O*, рис. 15.28) состоит из жидкости (фигуративная точка *m*) и пара (фигуративная точка *n*). Обозначим массу жидкости через *X* кг, массу пара — (5 — *X*) кг. По правилу рычага

$$\frac{X}{5 - X} = \frac{\overline{On}}{\overline{Om}} = \frac{51 - 40}{40 - 23} = \frac{11}{17}$$

Отсюда масса жидкости $X = 1,96$ кг, масса пара $(5 - 1,96) = 3,04$ кг. Жидкость содержит сероуглерода 23%, пар — 51%. Масса сероуглерода в жидкости равна $1,96 \cdot 0,23 = 0,45$ кг, а в паре $3,04 \cdot 0,51 = 1,55$ кг.

[Кудряшов, Каретников]

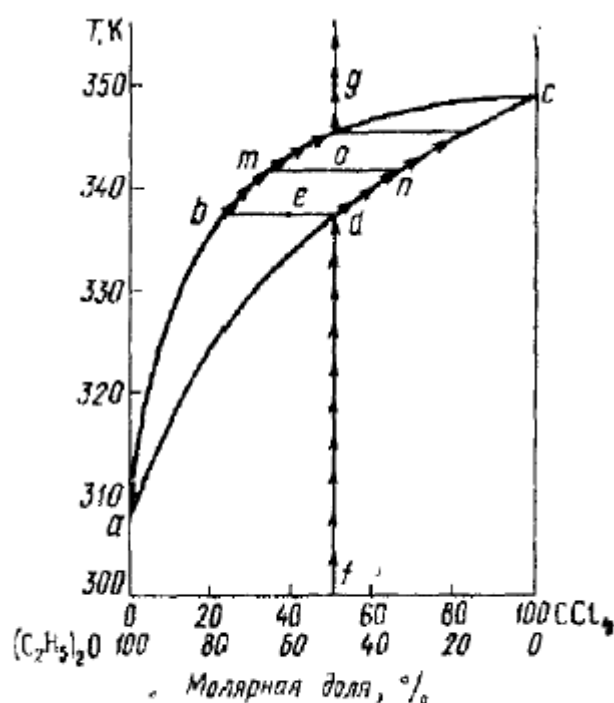


Рис. 25. Диаграмма кипения системы $(C_2H_5)_2O-CCl_4$ при $1,0133 \cdot 10^5$ Па

5. Проанализируйте фазовое состояние системы $CCl_4 - C_2H_5OC_2H_5$ на основании диаграммы кипения (рис. 25). Проведите анализ процесса нагревания системы с молярной долей CCl_4 50 %.

Р е ш е н и е. Выше кривой abc состава насыщенного пара все системы находятся в состоянии пара. Системы гомогенные, однофаз-

ные. Ниже кривой *adc* состава кипящей жидкости все системы находятся в жидком состоянии. Системы гомогенные, однофазные. Между кривыми *abc* и *adc* система гетерогенная, две фазы, жидкость и пар. Для определения состава равновесных фаз через точку заданного состояния необходимо провести изотерму, так как фазы, находящиеся в равновесии, должны иметь одинаковую температуру. Пересечение изотермы с кривой *adc* состава кипящей жидкости дает состав жидкой фазы, который определяется по оси абсцисс. Пересечение изотермы с кривой *abc* насыщенного пара дает состав пара. Так, система с молярным содержанием CCl_4 40% при 338 К — гетерогенная (точка *e*). Она содержит две фазы, находящиеся в равновесии. Одна фаза — кипящая жидкость с молярным содержанием CCl_4 50%, другая — насыщенный пар с молярным содержанием CCl_4 24 %. Если жидкую систему с молярным содержанием CCl_4 50 % (точка *f*) нагреть до 338 К, то начнется кипение системы. Молярный состав пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, будет 24 % CCl_4 . Состав пара беднее тетрахлоридом углерода, чем жидкость. Из жидкой фазы в пар преимущественно уходит диэтиловый эфир. Отсюда жидкая фаза обедняется $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и ее состав меняется, как это показано стрелками на рис. 25. Вместе с изменением состава кипящей жидкости меняется и состав пара, находящегося в равновесии с ней. Изменение состава пара показано стрелками на кривой *abc*. При 342 К в равновесии будут находиться пар и жидкость. Молярные составы жидкой фазы CCl_4 65 % и пара CCl_4 35 %. Изменение состава жидкости и пара и температуры фазового равновесия будет происходить до тех пор, пока состав пара не станет равным составу исходной жидкости *f*. При 345,4 К молярный состав пара будет 50% CCl_4 , вся жидкая фаза превратится в пар. Система станет гомогенной. Молярный состав последней капли жидкости 84 % CCl_4 . При дальнейшем нагревании состав пара меняться не будет.

Процесс охлаждения системы с молярной долей CCl_4 50 % будет обратным разобранному. Пусть исходная система имеет молярный состав 50 % CCl_4 . При 350 К эта система (точка *g*) находится в состоянии пара. При охлаждении ее до 345,4 К система станет гетерогенной, появится первая капля жидкой фазы. Ее молярный состав 84 % CCl_4 . Так как из пара в жидкую фазу преимущественно уходит CCl_4 , то пар обедняется CCl_4 и его состав изменяется по кривой *abc*. Вместе с изменением состава пара меняется и состав жидкой фазы, находящейся с паром в равновесии. Изменение состава кипящей жидкости происходит по кривой *adc*. Изменение составов жидкой и паровой фаз приводит к изменению температуры конденсации. При 338 К состав жидкой фазы станет равным составу исходного пара. При этой температуре система станет гомогенной, исчезнет последняя порция пара. При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы не изменяется.