

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ – ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ С ОДНИМ АССОЦИИРУЮЩИМСЯ КОМПОНЕНТОМ

©2024 г. В. А. Лотхов*, С. Я. Квашнин, А. В. Полковниченко**, Н. Н. Кулов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

*e-mail: vlotk2011@mail.ru

**e-mail: anzakhlevniy@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023.

После доработки 13.05.2024

Принята в печать 01.08.2024

При моделировании фазового равновесия жидкость – пар зачастую не учитывают реальную структуру раствора, принимая мономолекулярную структуру веществ. В работе предложен экспериментальный комбинированный метод определения молекулярной массы ассоциированных компонентов и степени их ассоциации. Метод включает несколько стадий. На первой стадии экспериментальным путем находят мольную теплоту парообразования вещества по данным о зависимости давления пара от температуры. На второй стадии экспериментально определяют массовую теплоту парообразования вещества. На третьей стадии на основе этих данных вычисляют молекулярную массу вещества из отношения массовой теплоты парообразования к мольной. На примере системы вода – уксусная кислота показано образование молекулярных комплексов уксусной кислоты как в паровой, так и жидкой фазах и их влияние на фазовое равновесие.

Ключевые слова: дистилляция, ректификация, фазовое равновесие жидкость – пар, ассоциация компонентов, степень ассоциации

DOI: 10.31857/S0040357124050048 EDN: WDKJMF

ВВЕДЕНИЕ

Определение условий фазового равновесия между сосуществующими фазами составляет надежную основу расчета предельных показателей технологических процессов и движущих сил, определяющих кинетику этих процессов. Знание закономерностей парожидкостного равновесия как в бинарных, так и в многокомпонентных системах необходимо также для понимания механизма процесса [1], развития и усовершенствования универсальных методов разделения, к которым можно отнести в первую очередь дистилляцию и ректификацию. Они широко применяются в нефтехимической промышленности для получения многих продуктов сложного состава и получения индивидуальных веществ из воздуха, разделения изотопов и изомеров. В последнее время все в большем масштабе находит применение ректификация, сопровождаемая химическим взаимодействием компонентов. Вместе с целенаправленными реакциями в системе протекают химические взаимодействия между одинаковыми (ассоциация) или разнородными

(сольватация) молекулами. Это приводит к тому, что свойства парожидкостной системы существенно усложняются. Наглядным примером служат результаты изучения фазового равновесия жидкость – пар в системах вода – уксусная кислота и вода – пропионовая кислота [2].

В монографии Уэйлеса [3] отмечено, что пары муравьиной и уксусной кислот при температуре, немного превышающей точку кипения при атмосферном давлении, бимолекулярны. Отклонение параметров растворов полярных веществ от идеальных растворов часто является результатом ассоциаций. В качестве примера приведены относительные молекулярные массы уксусной кислоты, крезола, нитробензола в растворе бензола. При этом отмечается, что степень ассоциации зависит от растворителя.

Поскольку аналитический состав отражает суммарное число свободных и связанных мономолекулярных частиц во всех присутствующих молекулярных образованиях, расчет без учета ассоциации может приводить к грубым ошибкам в значениях термодинамических функций системы [4]. Для расчета неидеальности паровой

фазы, обусловленной ассоциацией, предложена дырочная решеточная квазихимическая модель. Авторами этой работы показано, что эта модель успешно описывает данные по равновесию жидкость – пар в системах уксусная кислота – алкан.

В справочнике [5] в многочисленных таблицах, например, для системы вода – уксусная кислота (табл. 276–292), приведены данные о парожидкостном равновесии в широком диапазоне изменения концентраций, температур и давлений, из которых следует, что низкокипящий компонент вода ($T_{\text{к}}^{\text{Вода}} = 100^\circ\text{C}$, $H^{\text{Вода}} = 9717$ кал·моль⁻¹) имеет более высокую теплоту испарения, чем высококипящий компонент уксусная кислота ($T_{\text{к}}^{\text{УК}} = 117.9^\circ\text{C}$, $H^{\text{УК}} = 5660$ кал·моль⁻¹) [6]. Этот результат находится в противоречии с термодинамическим уравнением Клаузиуса-Клапейрона (1). Аналогичную картину можно наблюдать и для других бинарных и многокомпонентных систем, содержащих компоненты, обладающие активными водородными связями.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}, \quad (1)$$

где P – давление, мм рт. ст.; T – температура, К; L – удельная теплота фазового перехода, кал·моль⁻¹; ΔV – изменение удельного объема тела при фазовом переходе, см³.

В результате теоретического анализа процесса периодической дистилляции бинарной смеси вода – уксусная кислота, основываясь на диаграмме Понсона – Савари, авторы [7] пришли к ошибочному заключению, что теплота испарения кубовой жидкости снижается, в то время как она обогащается тяжелокипящим компонентом. Причина состоит в том, что при построении диаграммы Понсона – Савари не учтена ассоциация уксусной кислоты.

Цель настоящей работы – выяснение степени ассоциации и изучение ее воздействия на фазовую диаграмму жидкость – пар на примере бинарной смеси вода – уксусная кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона (1) является основным уравнением, связывающим скрытую теплоту фазового превращения с температурой, равновесным давлением и объемами сосуществующих фаз. На этом уравнении основан метод определения мольной теплоты фазового перехода (H_M) при равновесии двух фаз в однокомпонентных системах, которое в интегральной форме имеет следующий вид:

$$\ln(P) = -\frac{H_M}{RT} + const, \quad (2)$$

где P – давление, мм рт. ст.; H_M – мольная те-

плота испарения, кал·моль⁻¹; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная 1.987 кал·моль⁻¹·К⁻¹; $const$ – постоянная интегрирования.

Уравнение (2) в координатах $\ln(P)$ против $1/T$ представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой равен H_M/R . В данном случае принимаем, что мольная энтальпия не зависит от давления при постоянной температуре.

В лабораторной практике часто применяют также другой метод для определения массовой теплоты испарения (H_W). Конденсацию пара осуществляют в калориметре. Теплота испарения передается хладагенту. Измеряя расход хладагента и его температуру, а также массу сконденсированного пара, находят удельную массовую теплоту испарения.

Проводя измерения энтальпий испарения первым и вторым методами для одной и той же жидкости, получим значения H_M и H_W . Отношение H_M/H_W дает значение молекулярной массы исследуемого вещества (M_a). Степень ассоциации (f_a), как правило, вычисляют как отношение найденного в опыте свойства жидкости к свойству, которым она обладала бы в мономолекулярном состоянии:

$$f_a = M_a/M, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса компонента в мономолекулярном виде, г·моль⁻¹; $M_a = H_M/H_W$ – молекулярная масса ассоциированного компонента, г·моль⁻¹; H_M – мольная теплота испарения, кал·моль⁻¹; H_W – массовая теплота испарения, кал·г⁻¹.

Значения степеней ассоциации низкомолекулярных карбоновых кислот содержатся в табл. 1. В ней же для сравнения приведены рассчитанные молекулярные массы тетрахлорида углерода, *n*-гептана и воды. В последнем столбце табл. 1 приведены значения теплот парообразования при нормальной температуре кипения, заимствованные из базы данных по свойствам, содержащейся в книге Рида, Праусница и Шервуда [6]. К сожалению, эти значения не согласуются со значениями, рассчитанными по уравнению Клаузиуса-Клапейрона (1) с использованием коэффициентов уравнения Антуана, находящихся в этой же базе данных. По-видимому, эти авторы не учитывают реальную структуру жидкости, принимая ее для всех веществ мономолекулярной. Значения H_M , определенные по уравнению Клаузиуса-Клапейрона (1), приведены в пятом столбце табл. 1. Значения H_W заимствованы из работ [8, 9].

В восьмом столбце приведены значения степеней ассоциации карбоновых кислот, найден-

Таблица 1. Значения мольной теплоты парообразования, определенной по формуле Клаузиуса-Клапейрона (1), и степеней ассоциации

Вещество	M , г·моль ⁻¹	T_k , °C	$H_W^{[8,9]}$, кал·моль ⁻¹	$H_M^{ур.(1)}$, кал·г ⁻¹	$M_a = \frac{H_M^{ур.(1)}}{H_W^{[8,9]}}$, г·моль ⁻¹	$f_a = \frac{M_a}{M}$	$f_a^{[10]}$	$H_M^{[6]}$, кал·моль ⁻¹
Муравьиная кислота	46	100.6	118.2	8325	70.4	1.53	4.17	5240
Уксусная кислота	60	117.9	93.1	9489	101.9	1.70	2.48	5660
Пропионовая кислота	74	141.1	98.8	11263	114.0	1.54	1.82	7311
Масляная кислота	88.1	163.2	114.0	12477	109.4	1.24	-	10400
CCl ₄	153.8	76.5	46.0	7075	153.8	1.00	-	7458
н-гептан	100	98.4	75.7	8167	107.9	1.08	-	7576
Вода	18	100.0	539.0	10014	18.6	1.03	-	9717

ные экспериментальным путем на основе температурной зависимости вязкости жидкости. Диапазон изменения температур находился в интервале от 10 до 40°C [10].

В случае уксусной кислоты при 118°C и 0.94 атмосферного давления объем, вычисленный по закону идеального газа на основе молекулярной массы, равной 60 г·моль⁻¹, в 1.65 раза больше объема, определенного в опыте ([11], с. 212). Экспериментальное определение молекулярной массы муравьиной кислоты при 30°C и 760 мм рт. ст. на основе уравнения Клапейрона-Менделеева (4) позволило найти степень ассоциации, равной 1.88 [12]:

$$PV = \frac{m}{M} RT. \quad (4)$$

Методами потенциометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии проведено экспериментальное исследование реакции ассоциации муравьиной и уксусной кислот в водных растворах. Показано, что как в паровой, так и в жидкой фазах доминантной формой существования муравьиной и уксусной кислот является димерная форма [13]. Результаты рассмотренных выше исследований согласуются с данными настоящей работы, найденными комбинированным методом. Экспериментально найденные значения константы рав-

новесия реакции ассоциации (K_P) уксусной кислоты содержатся в табл. 2:

$$K_P = \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}^2}, \quad (5)$$

где P – парциальное давление, мм рт. ст.; B_1 – мономерная форма; B_2 – димерная форма.

Температурная зависимость K_P может быть описана уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (6)$$

В результате обработки содержащихся в табл. 2 экспериментальных данных в диапазоне изменения температуры от 40 до 118°C получена формула:

$$K_P = 9.97 \times 10^{-11} e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (7)$$

где $\Delta H = 14248$ – теплота реакции ассоциации, кал·моль⁻¹.

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из компонента А (вода) и В (уксусная кислота) (рис. 1). Между молекулами В происходит химическое взаимодействие, приводящие к образованию ассоциированных компонентов как в жидкости, так и паровой фазах. Константа

Таблица 2. Зависимость константы равновесия реакции ассоциации уксусной кислоты от температуры

T , К	313.2	315.2	333.2	353.2	354.1	391.2
K_P	0.885	0.658	0.191	0.045	0.041	0.010
Источник	[2]	[8]	[2]	[2]	[8]	н р*

* Настоящая работа.

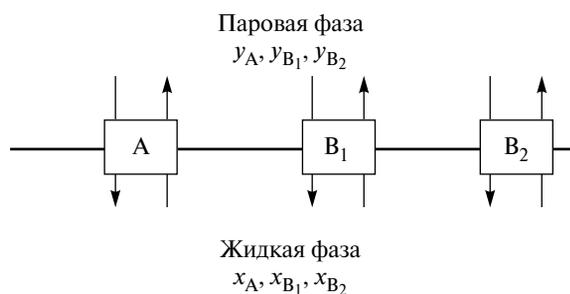


Рис. 1. Схема химического и фазового пар – жидкость равновесий в бинарной системе вода (A) – уксусная кислота в мономолекулярном (B_1) и димолекулярном (B_2) состояниях.

равновесия реакции ассоциации в паровой фазе равна $K_y = y_{B_2} / y_{B_1}^2$, в жидкой фазе –

$$K_x = x_{B_2} / x_{B_1}^2.$$

Для расчета мольных концентраций компонентов в сосуществующих равновесных жидкой (x) и паровой (y) фазах (исходя из массовых долей, определенных в опытах, поскольку априори молекулярные веса не всегда известны) воспользуемся системой уравнений, включающих два уравнения материального баланса, выраженных в мольных и массовых единицах измерения концентрации

$$\begin{aligned} x_A + x_{B_1} + x_{B_2} &= 1, \\ W_A &= \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_{B_1} M_{B_1} + x_{B_2} M_{B_2}}, \end{aligned} \quad (8)$$

и уравнения равновесия реакции ассоциации

$$x_{B_2} = K_x x_{B_1}^2, \quad (9)$$

где K_x – константа реакции ассоциации компонента в жидкости.

В результате решения этой системы уравнений получим:

$$x_{B_1} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (10)$$

Таблица 3. Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость – пар в системе вода (A) – уксусная кислота (B) [14] и результаты расчета равновесных концентраций по уравнениям и коэффициентов относительной летучести

$(W_A)_l$	$(W_A)_v$	$T, ^\circ\text{C}$	x_{B_1}	x_{B_2}	x_A	y_{B_1}	y_{B_2}	y_A	α_{AB}	α_{AB}^{id}
0.106	0.174	108	0.191	0.40	0.410	0.163	0.292	0.545	1.73	1.80
0.286	0.346	104.4	0.133	0.232	0.634	0.107	0.150	0.743	1.67	1.79
0.442	0.586	101.9	0.084	0.106	0.809	0.070	0.072	0.858	1.43	1.78
0.619	0.719	101.3	0.057	0.050	0.893	0.044	0.030	0.927	1.50	1.78
0.745	0.815	100.9	0.040	0.025	0.936	0.030	0.014	0.956	1.49	1.78
0.919	0.939	100.2	0.014	0.003	0.983	0.010	0.002	0.988	1.43	1.77

где $a = \frac{M_{B_2}}{M_A} - q$; $b = \frac{M_{B_1}}{M_A} - q$; $c = q$; $q = 1 - \frac{1}{W_A}$.

Такие же расчеты были выполнены по аналогичным уравнениям для паровой фазы.

Результаты расчета фазового равновесия жидкость – пар в бинарной системе вода – уксусная кислота по приведенным выше уравнениям содержатся в табл. 3 и 4. В первых трех столбцах указанных таблиц приведены первичные экспериментальные данные авторов работ [14, 15]. В них также показаны вычисленные равновесные концентрации компонентов в фазах и коэффициенты относительной летучести.

Если считать, как авторы И. Пригожин и Р. Дефей [16], что раствор состоит из мономерных молекул и ассоциатов, то, согласно определению, исключаются из рассмотрения те взаимодействия между молекулами, которые достаточно сильны, чтобы привести к ассоциации. В этом случае систему можно рассматривать приблизительно идеальной. Отклонения от идеальности будут обусловлены лишь различием в размерах и форме мономеров и димеров. В табл. 3 и 4 в десятом и одиннадцатом столбцах приведены результаты сравнения идеальных α^{id} коэффициентов относительной летучести с опытными (α) значениями коэффициентов относительной летучести, в которых учтены ассоциативные химические взаимодействия. Можно заметить хорошее соответствие между коэффициентами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено воздействие степени ассоциации на фазовую диаграмму жидкость – пар на примере бинарной смеси вода – уксусная кислота. Очевидно, область влияния реакции ассоциации на фазовое равновесие жидкость – пар не ограничи-

Таблица 4. Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость – пар в системе вода (А) – уксусная кислота (В) [15] и результаты расчета равновесных концентраций по уравнениям и коэффициентов относительной летучести

$(W_A)_l$	$(W_A)_v$	$T, ^\circ\text{C}$	x_{B_1}	x_{B_2}	x_A	y_{B_1}	y_{B_2}	y_A	α_{AB}	α_{AB}^{id}
масс. д.			мол. д.							
0.01	0.021	116.3	0.289	0.633	0.077	0.281	0.595	0.125	1.71	1.83
0.03	0.058	113.4	0.258	0.575	0.167	0.237	0.484	0.279	1.93	1.82
0.05	0.090	111.5	0.235	0.524	0.244	0.211	0.421	0.369	1.81	1.81
0.10	0.164	108.4	0.193	0.412	0.395	0.168	0.311	0.521	1.67	1.80
0.15	0.229	106.5	0.167	0.331	0.504	0.139	0.235	0.626	1.65	1.80
0.20	0.291	105.3	0.145	0.269	0.587	0.121	0.186	0.693	1.59	1.79
0.25	0.353	104.3	0.128	0.221	0.651	0.105	0.149	0.746	1.57	1.79
0.30	0.417	103.6	0.114	0.182	0.704	0.091	0.114	0.785	1.63	1.78
0.40	0.524	102.6	0.092	0.125	0.783	0.072	0.077	0.851	1.59	1.78
0.50	0.610	101.8	0.074	0.085	0.841	0.058	0.052	0.889	1.51	1.78
0.60	0.692	101.2	0.059	0.055	0.885	0.046	0.033	0.921	1.50	1.78
0.70	0.777	100.8	0.045	0.033	0.921	0.035	0.019	0.946	1.50	1.78
0.80	0.854	100.5	0.032	0.017	0.951	0.025	0.010	0.965	1.42	1.78
0.90	0.930	100.3	0.017	0.005	0.978	0.012	0.002	0.986	1.58	1.77

вается низкомолекулярными карбоновыми кислотами. Это влияние распространяется на бинарные и многокомпонентные системы, содержащие компоненты, обладающие способностью образовывать между собой водородные связи.

Существенное влияние степени ассоциации можно ожидать на последовательность выделения фракций различного состава и на предельно возможные составы фракций, а также оно может проявляться при технологических расчетах процессов разделения на материальные и тепловые балансы, явления переноса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01164 (<https://rscf.ru/project/23-79-01164/>).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

const	постоянная интегрирования
f_a	степень ассоциации
ΔH	теплота реакции ассоциации, кал·моль ⁻¹
H_M	мольная теплота испарения, кал·моль ⁻¹
H_W	массовая теплота испарения, г·моль ⁻¹
K_p	константа равновесия реакции ассоциации
K_x	константы равновесия реакции ассоциации в жидкой фазе
K_y	константы равновесия реакции ассоциации в паровой фазе
L	удельная теплота фазового перехода, кал·моль ⁻¹

M	молекулярная масса компонента в мономолекулярном виде, г·моль ⁻¹
M_a	молекулярная масса ассоциированного компонента, г·моль ⁻¹
m	масса, г
P	давление, мм рт. ст.
R	универсальная газовая постоянная, 1.987 кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
T	температура, К (°C)
V	объем, см ³
ΔV	изменение удельного объема тела при фазовом переходе, см ³
W	концентрация компонента, масс. д.
x	концентрация компонента в жидкой фазе, мол. д.
y	концентрация компонента в паровой фазе, мол. д.

$$\alpha = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} \quad \text{коэффициент относительной летучести}$$

ИНДЕКСЫ

A, B	компоненты
B_1	мономерная форма компонента B
B_2	димерная форма компонента B
id	идеальный
l	жидкая фаза
v	паровая фаза
к	кипение
эксп.	эксперимент

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stichlmair J.S., Klein H., Rehfeldt S.* Distillation: Principles and Practice. 2nd Edition. Wiley-AICHE. 2021.
2. *Коган В.Б.* Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968.
3. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
4. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. Морачевского А.Г. Л.: Химия, 1989.
5. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966.
6. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
7. *Vinous H., Zahid U., Bellagi A.* Batch distillations of mixtures containing water and acetic acid: experimental and theory // *Advances in Engineering Research*. Nova Science Publishers, Inc. 2020. Vol. 36. P. 184.
8. Справочник химика. Л.: Химия, 1964.
9. *Гариков М.Г.* Зависимость теплоты испарения углеводородов от сил межмолекулярного взаимодействия // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 12. С. 18.
10. *Смородинов В.С.* Определение степени ассоциации молекул по температурной зависимости вязкости жидкостей // *Известия томского политехнического института им. С.М. Кирова*. 1970. Т. 63. С. 145.
11. *Додж Б.Ф.* Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. М.: Издательство иностранной литературы, 1950.
12. *Лунатов Д.А.* Динамика нестационарного испарения в условиях естественной конвекции в газовой фазе. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИФХИ им. Карпова, 2006.
13. *Шелудько О.Н.* Физико-химические аспекты димеризации муравьиной и уксусной кислот в водных растворах. Автореф. дис.... канд. хим. наук. Краснодар.: Кубанский гос. технол. Университет, 2003.
14. *Garwin L., Hutchison K.E.* Separation of Acetic Acid and Water by Distillation. Effect of Calcium Chloride Addition // *Ind. Eng. Chem.* 1950. Vol. 42. No. 4. P. 727.
15. *Kirschbaum E.* Destillier- und Rektifiziertchnik. Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 1969.
16. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука., 1966.