

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО СМЕЩЕНИЯ СОСТАВА ТРОЙНОГО АЗЕОТРОПА

М. СУСАРЕВ, Л. КУДРЯВЦЕВА

В справочной и текущей литературе собрано большое число экспериментальных данных о составах тройных азеотропов. Смещение составов азеотропов при изменении температуры исследовано, однако, лишь для немногих систем. В связи с распространением методов так называемой азеотропной перегонки и увеличением числа известных тройных азеотропов вопрос этот представляет не только теоретический интерес, но приобретает и определенное прикладное значение.

Строгое термодинамическое решение вопроса об изменении состава тройного азеотропа при изменении температуры дано в работе А. В. Сторонкина и А. Г. Морачевского [1]. Они показали, в частности, что знак разности $L_i - Q_{12}$ (где L_i — парциальная молярная теплота испарения компонента i , а Q_{12} — дифференциальная молярная теплота образования пара из раствора) для тройных систем, в отличие от бинарных, не определяет полностью знак производной $(dx_i/dT)_{a_3}$ (типы взаимодействия компонентов подразумеваются заданными).

В настоящем сообщении мы рассмотрим вопрос об изменении состава тройного азеотропа при изменении температуры, связав его с вопросом о влиянии изменения температуры на расположение в концентрационном треугольнике кривых равных распределений $x_i^{(2)}/x_i^{(1)}$ двух компонентов между сосуществующими раствором и идеальным паром.

Величина отношения распределений двух компонентов

$$\alpha_{12} = \frac{x_1^{(2)}/x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}/x_2^{(1)}} \quad (1)$$

(x_i — молярная доля i -го компонента в фазе «р») имеет существенное значение для характеристики фазовых процессов, осуществляемых часто с целью разделения смесей на компоненты.

Поверхность давления или температуры трехкомпонентной двухфазной системы можно рассматривать как совокупность бесконечного множества кривых, на которых выполняется условие постоянства величины α_{12} . Последнее условие можно назвать условием кратности величин распределений первого и второго компонентов, а кривые, на которых оно выполняется, — кривыми кратных распределений.

В основу вывода дифференциального уравнения кривых кратных распределений может быть положена известная форма условий равновесия

$$d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)} = d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)^{(2)}, \quad (2)$$

где ζ — молярный термодинамический потенциал Гиббса

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right) = \mu_1 - \mu_2 \quad (\mu - \text{химический потенциал}).$$

Условие (2) может быть приведено [2] к форме (3):

$$\frac{L_1 - L_2}{T} dT + (\Delta v_2 - \Delta v_1) dP + D \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(1)} - D \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(2)} = 0, \quad (3)$$

где L_i — парциальная молярная теплота i -го компонента,

Δv_i — приращение парциального молярного объема i -го компонента при переходе из первой фазы во вторую,

D — дифференциал по составу.

При условии $a_{i2} = \text{const}$, т. е. на кривых кратных распределений существует следующая связь между изменениями составов сосуществующих фаз:

$$d \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(1)} = d \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(2)} = d \ln \frac{x_1}{x_2}. \quad (4)$$

Раскроем дифференциал по составу в соотношении (3). Учитывая (4), рационально выбрать в качестве одной из независимых переменных состава $\ln \frac{x_1}{x_2}$. В качестве второй независимой переменной возьмем молярную долю третьего компонента. Уравнение (3) примет вид

$$\begin{aligned} & \frac{L_1 - L_2}{T} dT + (\Delta v_2 - \Delta v_1) dP + \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(1)}}{\partial \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(1)}} \right]_{T, P, x_3^{(1)}} d \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(1)} + \\ & + \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(1)}}{\partial x_3^{(1)}} \right]_{T, P, \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(1)}} dx_3^{(1)} - \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(2)}}{\partial \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(2)}} \right]_{T, P, x_3^{(2)}} d \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(2)} - \\ & - \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(2)}}{\partial x_3^{(2)}} \right]_{T, P, \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(2)}} dx_3^{(2)} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Для систем раствор (фаза 1) — идеальный пар (фаза 2) последнее слагаемое в уравнении (5) равно нулю, а вторым слагаемым можно пренебречь [2].

При соблюдении условия $a_{ik} = \text{const}$ с учетом (4) уравнение (5) можно привести к виду

$$\begin{aligned} & \frac{L_1 - L_2}{T} dT + \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(1)}}{\partial x_3^{(1)}} \right]_{T, P, \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(1)}} dx_3^{(1)} + \left\{ \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(1)}}{\partial \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(1)}} \right]_{T, P, x_3^{(1)}} - \right. \\ & \left. - \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)^{(2)}}{\partial \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(2)}} \right]_{T, P, x_3^{(2)}} \right\} d \ln \frac{x_1}{x_2} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Полученное уравнение является дифференциальным уравнением семейства поверхностей, на которых выполняется условие кратности величин распределений первого и второго компонентов между сосуществующими раствором и паром. Из него при усло-

Составы тройных и бинарных азеотропов

Р мм рт. ст.	Ацетон-хлороформ-гексан				Ацетон-хлороформ			Ацетон-гексан			Хлороформ-гексан		
	t° C	x _i · 100			t° C	x _i · 100		t° C	x _i · 100		t° C	x _i · 100	
		ацетон	хлоро- форм	гексан		ацетон	хлоро- форм		ацетон	гексан		хлоро- форм	гексан
760	60,8	8,0	60,7	31,3	64,5	36,5	63,5	49,8	64,0	36,0	60,3	78,4	21,6
600	53,0	7,6	60,1	32,3	57,5	37,3	62,7	43,0	63,6	36,4	53,3	77,7	22,3
400	41,9	7,8	56,5	35,7	46,5	38,1	61,9	32,0	63,0	37,0	42,0	76,8	23,2
200	26,8	11,5	46,8	41,7	33,5	39,0	61,0	17,0	62,3	37,7	27,0	75,8	24,2

нии $x_3 = \text{const}$ и путем несложных преобразований знаменателя и числителя получаем дифференциальное уравнение, характеризующее смещение кривой кратных распределений при изменении температуры

$$\left[\frac{d \ln \frac{x_1}{x_2}}{dT} \right]_{x_3^{(1)}, \alpha_{12}} = - \frac{1}{\left[\partial \ln \alpha_{12} / \partial \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right)^{(1)} \right]_{T, P, x_3^{(1)}}} \cdot \frac{L_1 - L_2}{RT^2} \quad (7)$$

(α_{12} слева — индекс, указывающий, что производная берется вдоль кривой кратных распределений).

Знак производной (7) определяет, правее или левее на заданном сечении треугольника составов ($x_3^{(1)} = \text{const}$) окажется рассматриваемая кривая в результате изменения температуры. Знак знаменателя правой части уравнения определяется характером отступления от законов идеальных растворов при взаимодействии первого и второго компонентов. В принципе возможно, что при переходе из одной области составов тройной системы в другую знаменатель может изменить знак. В момент смены знака будет выполняться условие, характерное для идеальных систем: относительная летучесть (α) перестанет быть функцией состава. Следует однако полагать, что явление смены знака знаменателя на практике должно встречаться весьма редко. Оно будет иметь место, в частности, тогда, когда в соответствующей бинарной системе относительная летучесть будет иметь экстремум. В подавляющем большинстве случаев знак знаменателя может быть определен по данным о бинарной системе, и вопрос о смещении кривой $\alpha_{ik} = \text{const}$ при изменении температуры решается на основе сопоставления теплот испарения первого и второго компонентов с учетом знака знаменателя.

Для частного случая, отвечающего равенству распределений первого и второго компонентов между сосуществующими раствором и паром ($\alpha_{12} = 1$), соотношение (7) легко преобразуется к следующему виду

$$\left[\frac{d \ln \frac{x_1}{x_2}}{dT} \right]_{x_3^{(1)} \alpha_{12} = 1} = \frac{1}{1 - \left[\frac{\partial (x_1/x_2)^{(2)}}{\partial (x_1/x_2)^{(1)}} \right]_{T, P, x_3^{(1)}}} \cdot \frac{L_1 - L_2}{RT^2} \quad (8)$$

Любая тройная азеотропная система при данной температуре (давлении) имеет три подобных кривых, точка пересечения которых на треугольнике составов отвечает составу тройного азеотропа. Смещение этих кривых при изменении температуры обуславливает соответствующее изменение состава азеотропа.*

* При условии $T = \text{const}$ из уравнения (6) получаем дифференциальное уравнение, позволяющее учесть расположение кривых кратных распределений (и, как частный случай, расположение кривых равных распределений) на треугольнике составов, использованное нами в предыдущей статье [3].

Таблица 1

при различных давлениях (температурах)

Р мм рт. ст.	Этанол-хлороформ-гексан				Гексан-этанол			Хлороформ-этанол		
	$t^{\circ}\text{C}$	$x_i \cdot 100$			$t^{\circ}\text{C}$	$x_i \cdot 100$		$t^{\circ}\text{C}$	$x_i \cdot 100$	
		хлоро- форм	гексан	спирт		гексан	спирт		хлоро- форм	спирт
760	57,5	44,0	35,8	20,2	58,5	65,9	34,1	59,3	84,1	15,9
600	50,9	48,2	34,0	17,8	52,3	66,9	33,1	52,9	86,2	13,8
400	40,4	52,9	31,8	15,3	41,9	69,5	30,5	42,0	88,6	11,4
200	28,0	58,9	29,4	11,7	25,5	76,7	23,3	24,6	91,9	8,1

Как следует из соотношения (8), при условии сохранения равенства распределения компонентов 1 и 2 между раствором и паром изменение состава бинарного растворителя 1—2 в сечениях треугольника составов, отвечающих условию $x_3^{(1)} = \text{const}$, при изменении температуры зависит от типа взаимодействия первого и второго компонентов и от соотношения их теплот испарения из раствора. Положительный характер отступлений от законов идеальных растворов при взаимодействии компонентов бинарной системы 1—2 отвечает положительному знаку знаменателя соотношения (3), отрицательный характер — отрицательному знаку.

Таблица 2

Составы тройных и бинарных азеотропов при температурах 55, 45 и 35° С

Азеотроп	Хлороформ-гексан-этанол			Гексан-этанол		Хлороформ-этанол		Хлороформ-гексан		Ацетон-хлороформ-гексан			Ацетон-хлороформ		Ацетон-гексан	
	x_i			x_i		x_i		x_i		x_i			x_i		x_i	
	хлоро- форм	гек- сан	спирт	гек- сан	спирт	хлоро- форм	спирт	хлоро- форм	гек- сан	аце- тон	хлоро- форм	гек- сан	аце- тон	хлоро- форм	аце- тон	гек- сан
55	0,457	0,351	0,192	0,664	0,336	0,856	0,144	0,779	0,221	0,077	0,603	0,320	0,375	0,625	0,646	0,354
45	0,509	0,327	0,164	0,685	0,315	0,880	0,120	0,770	0,230	0,076	0,579	0,345	0,383	0,617	0,637	0,363
35	0,551	0,309	0,140	0,717	0,283	0,900	0,100	0,763	0,237	0,090	0,531	0,379	0,389	0,311	0,632	0,368

Для иллюстрации выводов, вытекающих из анализа уравнения (8), обратимся к данным, представленным в табл. 1, 2, 3 и на рис. 1.

Таблица 3

Теплоты испарения чистых компонентов (L_i^0), теплоты испарения компонентов из бинарных азеотропов (L_i) и теплоты испарения бинарных азеотропов (Q_{12}) в ккал/моль по данным о температурной зависимости давлений пара (p_i^0 , p_i и P)

Система	L_1^0	L_2^0	Q_{12}	L_1	L_2
Ацетон(1)-хлороформ(2)	7,50	7,26	7,64	7,69	7,56
Хлороформ(1)-гексан(2)	7,26	7,06	7,04	7,05	6,98
Ацетон(1)-гексан(2)	7,50	7,06	6,93	6,95	6,93
Гексан(1)-этанол(2)	7,06	10,78	7,74	7,12	9,84
Хлороформ(1)-этанол(2)	7,26	10,78	7,24	7,03	9,75

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о смещении составов азеотропов в системах хлороформ-гексан-этиловый спирт и ацетон-хлороформ-гексан при изменении давления в интервале 760—200 мм рт. ст. Составы азеотропов при различных

значениях давления и температуры определялись серией ректификационных опытов на вакуумной колонке эффективностью ~ 20 теор. тарелок. Значение физико-химических констант, характеризующих чистоту веществ, и анализ бинарных и тройных растворов подробно описан в статьях [4, 5, 6, 7].

Составы азеотропов для температуры 55, 45 и 35° С, приведенные в табл. 2, были получены интерполяцией соответствующих данных табл. 1.

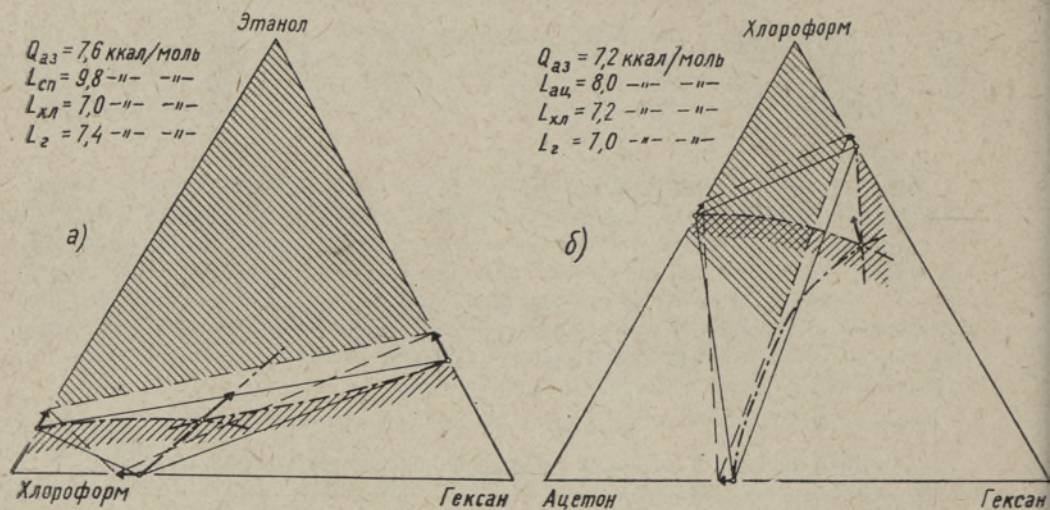


Рис. 1. Изменение составов тройных и бинарных азеотропов в интервале температур 35—55° С.

Смещение составов азеотропов систем хлороформ-гексан-этанол и ацетон-хлороформ-гексан графически представлено на рис. 1. Величины теплот испарения чистых компонентов (L_i^0), теплот испарения компонентов из азеотропных растворов (L_i) и теплот испарения азеотропных растворов (Q_{12}) рассчитывались соответственно из данных о температурной зависимости давления пара чистых компонентов, парциальных и общих давлений пара бинарных и тройных растворов, азеотропных при 55° С [4, 5, 6, 7, 8]. Расчет велся в предположении идеальности свойств пара. Данные для чистых компонентов и бинарных азеотропов содержатся в табл. 3, данные для тройных азеотропов приведены на рис. 1. Изменение составов азеотропов передается на рисунке с помощью стрелок, исходные точки которых отвечают 35° С, а конечные точки — 55° С.

Рис. 1а иллюстрирует температурное смещение азеотропных составов системы хлороформ-гексан-этанол. Три линии треугольника составов, соединяющие исходные составы (35°) бинарных и тройных азеотропов, близкие по характеру к прямым, являются кривыми равных распределений трех соответствующих пар компонентов. Ход этих кривых в треугольнике составов выявляется по данным о равновесии жидкость — пар при 35° С. Как видно из рисунка, состав тройного азеотропа перемещается по кривой равных распределений хлороформа и гексана. Этот факт находится в полном соответствии с данными о теплотах испарения рассматриваемых компонентов из азеотропных растворов и с уравнением (8). Близость теплот испарения хлороформа и гексана из бинарного и тройного азеотропов (а следовательно, и из растворов, принадлежащих кривой равенства их распределений) обуславливает близость величины производной (8) к нулю (если отнести индексы 1 и 2 к хлороформу и гексану соответственно). Это означает, что рассматриваемая кривая почти не изменяет своего расположения при изменении температуры. Так как тройной азеотроп при изменении температуры не может сойти ни с одной из трех кривых равных распределений, то он будет перемещаться по рассматриваемой кривой, практически по прямой, проходя-

щей через бинарный и тройной азеотропы. Располагая данными о теплотах испарения и характере взаимодействия компонентов в двух остальных бинарных системах, нетрудно предсказать область, в которую, двигаясь по кривой равного распределения хлороформа и гексана, сместится состав тройного азеотропа. Производная (8) для точек остальных двух кривых равных распределений будет величиной положительной, если индекс 1 в каждой из них приписать этиловому спирту. Действительно, хлороформ и гексан образуют со спиртом азеотропы, характеризующиеся максимумом давления (знаменатель положителен), и теплота испарения спирта больше теплот испарения двух других компонентов (числитель положителен). В результате, при повышении температуры обе рассматриваемые кривые, а вместе с ними и тройной азеотроп сместятся к вершине спирта.

Подобный характер температурного изменения состава тройного азеотропа будут иметь системы, взаимодействие компонентов в которых характеризуется одинаковым типом отклонения от законов идеальных растворов и близкими значениями теплот испарения двух компонентов, намного меньшими теплоты испарения третьего компонента. Аналогичный характер температурного смещения составов тройных азеотропов, в частности, имеют тройные системы, исследованные одним из нас ранее [1].

Характер изменения состава тройного азеотропа системы ацетон-хлороформ-гексан обусловлен тем, что при взаимодействии его компонентов имеют место как положительные отклонения от законов идеальных растворов, так и отрицательные (ацетон-хлороформ), а также тем, что теплоты испарения компонентов близки по величине. Аналогично предыдущему случаю, сопоставляя величины теплот испарения каждой пары компонентов и учитывая знак знаменателя в каждом случае, можно предсказать направление температурного смещения тройного азеотропа. Кривые равных распределений ацетон (1)-гексан (2) и хлороформ (1)-гексан (2) должны сместиться при повышении температуры к вершинам ацетона и хлороформа соответственно. Для кривой равных распределений ацетон (1)-хлороформ (2) производная (8) имеет отрицательный знак (числитель положителен, знаменатель отрицателен). Рассматриваемая кривая равных распределений при повышении температуры сместится к вершине хлороформа.

Экспериментальные данные по смещению состава тройного азеотропа, представленные на рис. 16, согласуются с оценкой направления смещения, сделанного на основе уравнения (8).

Такой метод оценки при наличии весьма небольшого числа исходных данных позволяет выявить на треугольнике составов сектор, в который сместится при изменении температуры состав тройного азеотропа.

В первой системе сектор занимает большую часть треугольника составов, заключенную между вершиной спирта и участками двух кривых равных распределений, соединяющих составы бинарных азеотропов, образуемые спиртом, с составом тройного азеотропа. Во второй системе рассматриваемый сектор заключен между вершиной хлороформа и соответствующими участками двух кривых равных распределений, начинающихся в бинарных азеотропах, образуемых хлороформом. Правило, предложенное нами в [3], позволяет выявить условия, дополнительно ограничивающие предсказываемую область смещения состава тройного азеотропа при изменении температуры от t_1 до t_2 . Согласно этому правилу в первой системе состав тройного азеотропа, перемещаясь в треугольнике концентраций при изменении температуры (от 35 до 55°С) в указанном на рис. 1а направлении, не может достигнуть пунктирной прямой, соединяющей составы бинарных азеотропов этанол-гексан и этанол-хлороформ при 55°С (t_2). Согласно правилу и при этой температуре азеотроп должен лежать внутри треугольника, вершины которого отвечают составам бинарных азеотропов. Таким образом, из выявленного ранее сектора треугольника должна быть исключена часть (заштрихованная на рисунке), заключенная между указанной прямой и вершиной этанола. Аналогичные рассуждения приводят к тому выводу, что точка, отвечающая составу седлового азеотропа второй системы (рис. 16), при повышении температуры до 55°С (t_2)

не может достичь пунктирной прямой, соединяющей составы азеотропов хлороформ-гексан и ацетон-гексан при температуре 55°C (t_2), так как согласно правилу состав тройного седлового азеотропа должен лежать вне треугольника, вершинами которого являются составы бинарных азеотропов. Как видно из рисунка, экспериментальные данные находятся в согласии с этим положением.

Резюме

1. Выведено дифференциальное уравнение, характеризующее смещение кривых кратных распределений (и, как частный случай, кривых равных распределений) двух компонентов тройной системы раствор — идеальный пар при изменении температуры.

2. Экспериментально исследовано смещение составов азеотропов в системах хлороформ-гексан-этиловый спирт и ацетон-хлороформ-гексан при изменении температуры и давления.

3. Предложен и иллюстрирован на примере двух систем метод оценки области температурного смещения состава тройного азеотропа на концентрационном треугольнике.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский и Л. С. Кудрявцева. ЖФХ, 31, 395, 1957.
2. А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, № 8, 187, 1953.
3. М. П. Сусарев и Л. С. Кудрявцева. Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, № 3, 212, 1963.
4. Л. С. Кудрявцева и М. П. Сусарев. ЖПХ, № 6, 1231, 1963.
5. Л. С. Кудрявцева и М. П. Сусарев. ЖПХ, № 7, 1471, 1963.
6. Л. С. Кудрявцева и М. П. Сусарев. ЖПХ, № 8, 1710, 1963.
7. Л. С. Кудрявцева и М. П. Сусарев. ЖПХ, № 9, 2027, 1963.
8. S. Scatchard, C. L. Raymond, J. Am. Chem. Soc., 60, 1278, 1938.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14. III 1963

Ленинградский государственный университет

KOLMEKOMPONENDILISE ASEOTROOBI KOOSTISE TEMPERATUURILISE NIHKUMISE KONTSENTRATSIOONIPIRKONNA MÄÄRAMINE

M. Sussarev, L. Kudrjajtseva

Resümee

Antud artiklis tuletatakse kolmekomponendilise süsteemi kahe komponendi lahuse ja ideaalauru vaheliste kordsete jaotuste kõvera diferentsiaalvõrrand, mille alusel määratakse temperatuuri muutusest tingitud kordsete jaotuste ja, erijuhusena, võrdsete jaotuste kõvera nihkumine.

Esitatakse katseandmed rõhu ja temperatuuri mõju kohta aseoetroopsete segude (kloroform-heksaan-etiülalkohol ja atsetoon-kloroformheksaan) koostisele.

Kolmiksüsteemi komponentide aurustumissoojuse ning komponentide paaride vastastikuse mõju ideaallahuste seaduspärasustest kõrvalekaldumiste tüübi alusel määrati kahe ülalmainitud kolmikaseotroobi temperatuurse nihkumise kontsentratsioonipiirkonnad.

Näidati, et varem esitatud seos (3) täpsustab kolmikaseotroopide koostise ennustatud temperatuurse nihkumise kontsentratsioonipiirkonda tunduvalt.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
14. III 1963

Leningradi Riiklik Ülikool

DEFINITION OF THE CONCENTRATION REGION OF THE TEMPERATURE SHIFT
OF A TRIPLE AZEOTROPE SYSTEM

M. Sussarev, L. Kudryavtseva

Summary

In the paper a differential equation of the curve of multiple divisions between the ideal vapour and the two-component solution of a triple azeotrope system is derived, on the basis of which the shifts of the multiple divisions caused by a change in the temperature are defined, and, as an extraordinary case, the shifts of the curves of equal divisions.

The authors present experimental data on the effect of temperature and pressure on the composition of azeotropic solutions (chloroform-hexane-ethylalcohol and acetone chloroform-hexane).

The concentration regions of the temperature shift of the two above-mentioned triple azeotropes have been derived on the basis of the type deviating from the general regularities of the mutual influence of the ideal solutions of component couples and evaporation temperature of the three-component system.

It has been shown that the connection (3) presented previously considerably contributes to a greater precision of the forecast of the temperature shift of triple azeotrope systems.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Leningrad State University

Received
March 14th, 1963