

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. РЕШЕТНИКОВ

ЭФФЕКТИВНОЕ МОЛЯРНОЕ ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ
РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ БИНАРНОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 16 X 1950)

Исходя из функции $G = (n_1 + n_2)P$, нами было выведено ⁽¹⁾ уравнение ван-дер-Ваальса в его частной форме при $\partial v / \partial N = 0$ и $v' - v \cong RT/P$ и показано, что для вычисления состава равновесной газовой фазы необходимо и достаточно знать общее давление пара и состав жидкой фазы. При этом предполагалось, что молекулярный вес компонентов в жидкой и газовой фазах одинаков и аналитически заданное количество молей компонентов раствора равно эффективному их количеству. В противном случае, т. е. при аномалии молекулярного веса компонента в жидкой фазе, необходимо пользоваться характеристическим способом выражения состава раствора, при котором характеристическая доля компонента $N_x = \frac{y}{y + k(1-y)}$, где y — доля компонента, выраженная любым способом, и k — константа, определяемая из экспериментальных данных ^(2, 3). В этом случае остаются справедливыми те же соотношения, которые применялись при равенстве молекулярного веса компонентов в жидкой и газовой фазах ⁽¹⁾, с заменой молярной доли N на характеристическую долю N_x :

$$P = (1 - N_x) \bar{P}_1 + N_x P_2 = \pi_1 + \pi_2, \quad N'_x = \frac{N_x \bar{P}_2}{P}; \quad (1)$$

$$\bar{P}_2 = P + (1 - N_x) \frac{dP}{dN_x}, \quad \bar{P}_1 = P - N_x \frac{dP}{dN_x}, \quad (2)$$

где, соответственно, для каждого из компонентов раствора: π_1 и π_2 — парциальное давление; \bar{P}_1 , \bar{P}_2 — молярное парциальное давление; N_x — характеристическая доля компонента в жидкой фазе; N'_x — то же в газовой фазе; P — общее давление пара раствора.

В случае, если межмолекулярные силы компонентов вызывают образование дополнительного взаимного количества компонентов раствора, т. е. эффективное количество компонентов становится отличным от аналитически заданного их количества, величина молярного парциального давления \bar{P} , вычисленная по уравнению (2), не будет удовлетворять экспериментальным данным.

Рассмотрим бинарную систему из летучих компонентов А и В как псевдотройную систему, состоящую из сочетаний АА, ВВ и АВ в количествах, соответственно, m_1 , m_2 и m_{12} , выраженных в характеристических единицах измерения. Величина m_{12} представляет собой дополнительное взаимное количество компонентов и является функцией m_1 и m_2 и параметров q , характеризующих эффект от действия межмолекулярных сил:

$$m_{12} = f(m_1, m_2, q).$$

В этом случае следует принять, что

$$G' = P(m_1 + m_2 + m_{12}); \quad (3)$$

величину $m_1 + m_2 + m_{12}$ назовем эффективным количеством компонентов раствора.

Так как G' есть однородная функция первого порядка, то, по теореме Эйлера, имеем

$$G' = m_1 \frac{\partial G'}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial G'}{\partial m_2} + m_{12} \frac{\partial G'}{\partial m_{12}}; \quad (4)$$

$\partial G' / \partial m_1$ назовем эффективным молярным парциальным давлением и обозначим \bar{P}' .

Из (3) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G'}{\partial m_1} &= \bar{P}'_1 = P + (m_1 + m_2 + m_{12}) \frac{\partial P}{\partial m_1}, \\ \frac{\partial G'}{\partial m_2} &= \bar{P}'_2 = P + (m_1 + m_2 + m_{12}) \frac{\partial P}{\partial m_2}, \\ \frac{\partial G'}{\partial m_{12}} &= \bar{P}'_{12} = P + (m_1 + m_2 + m_{12}) \frac{\partial P}{\partial m_{12}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Определим \bar{P}'_1 и \bar{P}'_2 как функцию общего давления пара и характеристической доли компонента $N_x = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$. Так как в этом случае давление пара становится функцией одного переменного N_x , то из (5) получим:

$$\bar{P}'_2 = P + (m_1 + m_2 + m_{12}) \frac{\partial N_x}{\partial m_2} \frac{\partial P}{\partial N_x} = P + (1 - N_x) \left(1 + \frac{m_{12}}{m_1 + m_2} \right) \frac{dP}{dN_x}, \quad (6)$$

$$\bar{P}'_1 = P + (m_1 + m_2 + m_{12}) \frac{\partial N_x}{\partial m_1} \frac{\partial P}{\partial N_x} = P - N_x \left(1 + \frac{m_{12}}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial P}{\partial N_x}, \quad (7)$$

или из (2), (6) и (7) получаем:

$$\bar{P}'_2 = \bar{P}_2 + \frac{m_{12}}{m_1 + m_2} (1 - N_x) \frac{dP}{dN_x}, \quad \bar{P}'_1 = \bar{P}_1 - \frac{m_{12}}{m_1 + m_2} N_x \frac{dP}{dN_x}. \quad (8)$$

Общее давление пара и состав равновесной газовой фазы N'_x , выраженные через эффективные молярные парциальные давления \bar{P}'_2 и \bar{P}'_1 и характеристическую долю компонента N_x , как это нетрудно видеть, определяются следующими равенствами:

$$P = (1 - N_x) \bar{P}'_1 + N_x \bar{P}'_2 = \pi_1 + \pi_2, \quad N'_x = \frac{N_x \bar{P}_2}{P}. \quad (9)$$

Выражения (9) при $m_{12} = 0$ переходят в (1), так как в этом случае из (8) видно, что $\bar{P}' = \bar{P}$.

Рассматривая бинарную систему как псевдотройную систему, состоящую из сочетаний компонентов AA, BB и AB, нами (3) была выведена дробно-квадратичная функция, которая применительно к изменению давления пара бинарного раствора с изменением состава записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} P &= P_1 + (P_2 - P_1) \frac{m_2 + \omega_2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}{m_1 + m_2 + (\omega_1 + \omega_2) \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} = \\ &= P_1 + (P_2 - P_1) \frac{N_x + \omega_2 N_x (1 - N_x)}{1 + (\omega_1 + \omega_2) N_x (1 - N_x)}, \end{aligned} \quad (10)$$

Таблица 1

Функции для изменения давления пара растворов с изменением его состава и полученные из них уравнения для эффективного молярного парциального давления в дифференциальной форме

Автор	Общее давление пара	Эффективное молярное парциальное давление, \bar{P}'
Маргулес	$P = f(m_1, m_2)$	$\bar{P}_2 + (1 - N_x) \frac{dP}{dN_x} \left\{ \frac{f(m_1, m_2, q)}{m_1 + m_2} \right\}$
ван-Лаар	$(1 - N) P_1 \exp \left[\frac{\alpha_2}{2} N^2 + \frac{\alpha_3}{3} N^3 \right] + NP_2 \exp \left[\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (1 - N)^2 - \frac{\alpha_3}{3} (1 - N)^3 \right]$	$\bar{P}_2 + (1 - N) \frac{dP}{dN} \left\{ \frac{(a_2 + \alpha_3 N) N (1 - N)}{1 - (\alpha_2 + \alpha_3 N) N (1 - N)} \right\}$
ван-Лаар	$(1 - N) P_1 \exp [\beta N^2] + NP_2 \exp [\beta (1 - N)^2]$	$\bar{P}_2 + (1 - N) \frac{dP}{dN} \left\{ \frac{2\beta N (1 - N)}{1 - 2\beta N (1 - N)} \right\}$
Гильдебранд	$(1 - N) P_1 \exp \left[\frac{\beta N^2}{[N + \alpha (1 - N)]^2} \right] + NP_2 \exp \left[\frac{\alpha \beta (1 - N)^2}{[N + \alpha (1 - N)]^2} \right]$	$\bar{P}_2 + (1 - N) \frac{dP}{dN} \left\{ \frac{2\alpha \beta N (1 - N)}{[N + \alpha (1 - N)]^3 - 2\alpha \beta N (1 - N)} \right\}$
	$(1 - N) P_1 \exp \left[\frac{\beta v_1 v_2^2 N^2}{[v_2 N + v_1(1 - N)]^2} \right] + NP_2 \exp \left[\frac{\beta v_2 v_1^2 (1 - N)}{[v_2 N + v_1(1 - N)]^2} \right]$	$\bar{P}_2 + (1 - N) \frac{dP}{dN} \left\{ \frac{2\beta v_1^2 v_2 N (1 - N)}{[v_2 N + v_1(1 - N)]^3 - 2\beta v_1^2 v_2 N (1 - N)} \right\}$
	$P_1 + (P_2 - P_1) \frac{N_x + \omega_2 N_x (1 - N_x)}{1 + (\omega_1 + \omega_2) N_x (1 - N_x)}$	$\bar{P}_2 + (1 - N) \frac{dP}{dN} \left\{ (\omega_1 + \omega_2) N_x (1 - N_x) \right\}$

где P_1 и P_2 — давления чистых исходных компонентов; ω_1 и ω_2 — константы, определяемые из экспериментальных данных. Знаменатель уравнения (10) $m_1 + m_2 + (\omega_1 + \omega_2) \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ представляет собой эффективное количество компонентов, выраженное через характеристические количества компонентов.

Очевидно, из (10) имеем:

$$m_{12} = (\omega_1 + \omega_2) \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (9), имеем:

$$\bar{P}_2' = P + (1 - N_x) \frac{dP}{dN_x} + (\omega_1 + \omega_2) N_x (1 - N_x)^2 \frac{dP}{dN_x}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (9), получаем

$$N'_x = \frac{N_x \bar{P}_2'}{P} = N_x + N_x (1 - N_x) \frac{d \ln \bar{P}}{dN_x} + (\omega_1 + \omega_2) N_x^2 (1 - N_x)^2 \frac{d \ln P}{dN_x}. \quad (13)$$

Состав равновесной газовой фазы для любого состава раствора легко вычислить, пользуясь уравнением (13) и определив константы уравнения (10) из экспериментальных данных.

Рассмотрим выражения для эффективных молярных парциальных давлений в дифференциальной форме, которые можно получить из некоторых широко известных функций для давления пара бинарных систем (табл. 1).

Из таблицы видно, что уравнения для эффективных молярных парциальных давлений различаются между собой лишь значением функции $f(m_1, m_2, q)$, выделенной фигурными скобками.

Так как уравнения Маргулеса, ван-Лаара и Гильдебранда удовлетворяют соотношению Дюгема — Льюиса⁽⁴⁾ и с той или иной степенью точности оправдываются экспериментальными данными, то следует предположить, что общее выражение для \bar{P}' также оправдывается опытом и спорным является лишь значение функции $f(m_1, m_2, q)$.

При применении дробно-квадратичной функции состав равновесной газовой фазы вычисляется из данных по давлению насыщенного пара раствора. В этом и заключается значительное преимущество дробно-квадратичной функции перед уравнениями Маргулеса⁽⁵⁾, ван-Лаара⁽⁶⁾ и Гильдебранда⁽⁴⁾.

Заметим, что прием вывода выражения (8) для эффективного молярного парциального давления является совершенно общим приемом и применим к выводу выражения для любой эффективной молярной парциальной величины.

Следует полагать, что выражение (8) в общей форме должно быть справедливо для всех эффективных молярных парциальных величин, в том числе и для химического потенциала компонента бинарной системы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
5 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Решетников, ДАН, 68, № 3 (1949). ² М. А. Решетников, ДАН, 68, № 4 (1949). ³ М. А. Решетников, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 19 (1949). ⁴ Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, М., 1938. ⁵ Margules, Sitzungsber. Wien. Akad. (2) 104, 1243 (1895). ⁶ Van Laar, Zs. phys. Chem., 72, 723 (1910); 83, 599 (1913).