

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования*

***«МИРЭА – Российский технологический университет»***

# РТУ МИРЭА

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ** «**Методы исследования фазовых равновесий»**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 18.03.01 «Химическая технология»**

**ПРОФИЛЬ**

**"Химическая технология органических веществ"**

**КВАЛИФИКАЦИЯ ВЫПУСКНИКА**

**БАКАЛАВР**

**Москва 2021**

1

# Оглавление

Введение…………………………………………………………………...…2

1. КРАТКИЙ ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ………...........3
   1. Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия

бинарных систем………….………………………………..…..……..………..3

* 1. Экспериментальные методы определения зависимости упругости паров от температуры или температуры кипения от давления. ……...........12
  2. Методы анализа составов равновесных фаз………………………17
  3. Источники систематических погрешностей при исследовании

фазового равновесия…………………………………………………………..18

1. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ…………………………….................................20
   1. Общие правила работы в химической лаборатории ……………..20
   2. Лабораторный практикум…………………………………..............20

ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЁТА О РАБОТЕ ………………………..…..................25

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА…………………..………………………..........26

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА………………………………………26

2

# Введение

Ключевую роль в разработке принципиальных схем разделения смесей продуктов основного органического и нефтехимического синтеза играет информация о физико-химических свойствах системы. Природа фазового поведения системы может, как накладывать ограничения на процессы ректификационного разделения, так и определять пути их преодоления. К таким термодинамическим ограничениям относятся азеотропы различной компонентности и порождаемые ими сепаратрические многообразия (ограничения парожидкостного равновесия). Наиболее доступным методом исследования фазового равновесия является математическое моделирование с использованием современных программных комплексов и различных математических моделей. В расчетном эксперименте ключевую роль играет адекватность математического моделирования, т.е. соответствие моделируемых свойств системы реальному объекту. Последнее проверяется путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных о фазовом равновесии. Затруднительна оценка адекватности моделирования при отсутствии экспериментальных данных, например, когда при разработке новых технологий приходится иметь дело с веществами, физико-химические свойства которых пока мало изучены или не изучены вовсе.

В настоящем пособии рассмотрены экспериментальные методы исследования равновесия жидкость-пар бинарных систем, а также температурной поверхности трехкомпонентных систем, изложены проблемы, которые возникают в ходе эксперимента и способы их решения.

3

# Краткий обзор экспериментальных методов

Все экспериментальные методы исследования парожидкостного равновесия можно разделить на два класса в зависимости от условий установления равновесия:

* *изотермические методы*, когда в качестве термодинамического параметра, поддерживаемого постоянным в течение опыта, выбирается температура, а измеряется установившееся общее равновесное давление;
* *изобарические методы*, в которых обеспечивается постоянство общего давления, а измеряется установившаяся равновесная температура.

При выборе того ли иного типа экспериментальных исследований необходимо учитывать следующее: во-первых, с какой целью будут использоваться полученные равновесные данные и, во-вторых, какого типа данные (изотермические или изобарические) предпочтительнее для получения математической модели фазового равновесия.

В технологии основного органического и нефтехимического синтеза информация о парожидкостном равновесии используется для расчета массообменных (дистилляция, ректификация) или совмещенных процессов. Эти процессы, если пренебречь гидравлическим сопротивлением массообменных устройств или слоя катализатора, протекают при постоянном давлении.

Используемые в настоящее время при моделировании фазовых равновесий уравнения локальных составов предполагают, что оцененные по бинарным экспериментальным данным параметры не зависят от температуры. Если для оценки параметров модели использованы изотермические данные, то модель будет давать адекватное описание равновесий только в окрестности *Т*=*const.* Данный недостаток может быть устранен, если для оценки параметров использовать изобарические данные.

Таким образом, предпочтительнее получение данных о фазовом равновесии в изобарических условиях.

## Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия бинарных систем

Существует сравнительно мало систем, для которых данные о равновесии между жидкостью и паром могут быть рассчитаны по законам Рауля и Дальтона. Для большинства систем равновесные соотношения нельзя предугадать, исходя из теоретических соображений, они должны быть получены при помощи прямого экспериментального определения. Прямое

экспериментальное определение данных по равновесию между паром и жидкостью состоит в установлении равновесия между жидкостью и паром, отборе проб жидкости и пара, находящихся в равновесии, и аналитическом определении концентраций обеих фаз.

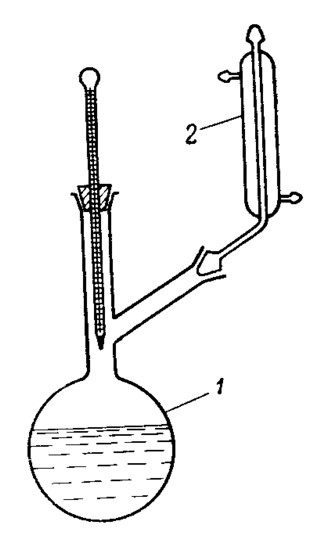
Рассмотрим основные методы экспериментального исследования парожидкостного равновесия (ПЖР) бинарных систем. Описание приборов, применяемых для исследования фазового равновесия, а также их схематичное изображение взяты из [1,2].

*Дистилляционный метод*

или метод однократного испарения является самым старым экспери-

ментальным методом изучения равновесия между жидкостью и паром. Идея метода заключается в том, что из жидкой смеси отгоняется небольшая, по сравнению с количеством жидкости, проба пара, который затем конденсируется, а конденсат подвергается анализу. Количество исходной жидкой смеси берется с учетом количества отгоняемого пара так, чтобы состав жидкой фазы в результате отбора пробы пара изменялся как можно меньше.

Аппаратурное оформление метода очень простое. На рисунке 1 показана схема прибора.



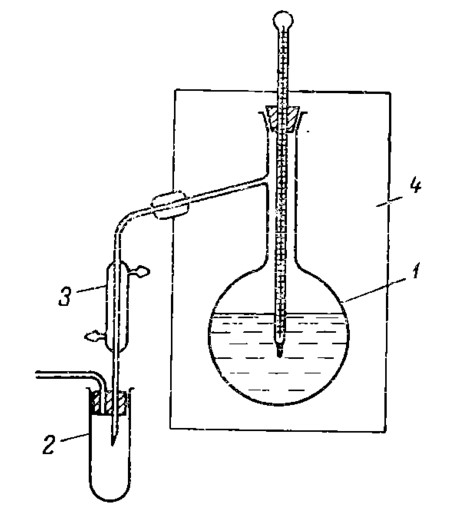
### Рисунок 1. Схема установки для исследования равновесия методом однократного испарения 1 – перегонная колба, 2 – конденсатор

Установка состоит из колбы и поворачивающего в шлифе конденсатора. После загрузки смеси устанавливается конденсатор, который работает как холодильник. Когда прибор прогреется и установится равновесие, конденсатор поворачивается вниз, после чего отгоняется нужное количество пара.

Данная конструкция интересна тем, что в зависимости от положения конденсатора, прибор работает или в циркуляционном режиме, или в режиме однократного испарения.

Дистилляционный метод может применяться как при изотермических, так и при изобарических условиях.

Достоинство данного метода заключается в том, что исследование равновесия можно провести относительно быстро. Однако для получения точных результатов необходимо исключить возможную частичную конденсацию пара на стенках перегонной колбы, приводящую к систематическим погрешностям. Во избежание этой погрешности нужно предотвратить потери тепла стенками колбы в окружающую среду. Для этого весь прибор помещают в термостат. Принципиальная схема такой установки показана на рисунке 2.



### Рисунок 2. Схема установки для исследования равновесия методом однократного испарения с термостатированием

*1 – перегонная колба, 2 – приемник конденсата, 3 – конденсатор, 4 – термостат*

Существенным недостатком дистилляционного метода является невозможность точного измерения равновесной температуры, громоздкость установки, вызванная необходимостью предотвращения частичной конденсации пара, большой расход веществ.

*Динамический метод (метод струи инертного газа)*

Динамический метод заключается в насыщении инертного газа, пропускаемого над раствором, парами исследуемых веществ и последующим анализе полученного таким образом равновесного пара. Один из самых старых методов исследования равновесия между жидкостью и паром применен Тамманом в 1888 году. Обычно этот метод используется в тех случаях, когда для определения состава паровой фазы требуется очень небольшое количество смеси. Это дает возможность заранее задавать составы жидкой фазы.

Другая особенность динамического метода заключается в том, что он очень удобен для получения данных о равновесии при постоянной температуре.

Основными условиями, необходимыми для получения точных данных, при использовании динамического метода являются: точное определение объема проходящего газа; полное насыщение газа парами жидкости; полнота конденсации или поглощения паров исследуемого раствора.

Продолжительность эксперимента зависит от свойств исследуемой системы и температуры. Чем выше температура, тем при прочих равных условиях меньше затраты времени.

Недостатками динамического метода являются сравнительно большой расход веществ для исследования и большая продолжительность эксперимента при низкой температуре. Кроме того, этот метод применим лишь в тех случаях, когда имеются простые и надежные методы выделения из газового потока паров компонентов и их количественного анализа.

*Циркуляционный метод*

Данный метод является наиболее распространенным методом исследования равновесия между жидкостью и паром в системах, компоненты которых при нормальных условиях представляют собой жидкости.

Циркуляционный метод заключается в отгонке пара, его конденсации и возвращении конденсата паровой фазы в прибор, пока составы жидкости в приборе и конденсата в паровой фазе не будут отвечать условиям равновесия. Циркуляционные приборы применяются для исследования равновесия между жидкостью и паром при атмосферном давлении, а также под вакуумом и при повышенном давлении. Основное достоинство циркуляционных приборов – возможность отбора любых количеств проб равновесных фаз. Рассмотрим работу циркуляционного прибора (рисунок 3).

1

2

3

*Рисунок 3. Принцип работы циркуляционного прибора*

*1 – перегонный куб, 2 – конденсатор, 3 – сборник конденсата пара*

Смесь веществ заданного состава загружается в куб прибора. За счет тепла, подводимого с помощью нагревателя, смесь кипит. Образующийся пар поступает в конденсатор, из которого конденсат стекает в приемник, снабженный переливной трубкой. По последней избыток конденсата возвращается в куб прибора. Такая циркуляция продолжается до тех пор, пока не установится стационарное состояние, характеризующееся тем, что состав пара, покидающего куб, становится равным составу конденсата, возвращаемого в куб из приемника. Такое равенство достигается во времени только асимптотически, при условии отсутствия возмущений в работе прибора. Затем отбирают пробы равновесных фаз (жидкости из куба и парового конденсата из приемника). Состав проб анализируется подходящим способом.

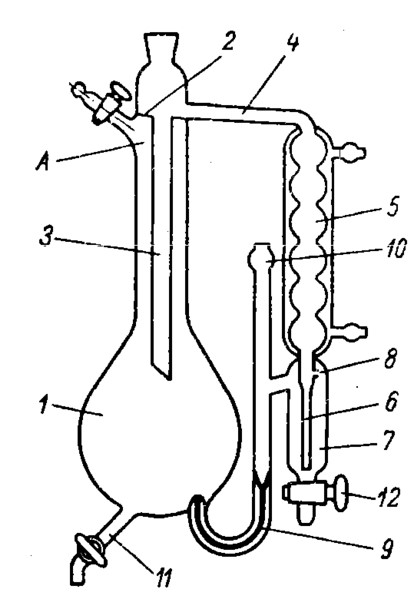
При помещении термометра в жидкость или в паровую фазу нельзя точно измерить равновесную температуру. В первом случае из-за поверхностного натяжения жидкости и гидростатического эффекта жидкость перегрета и измеренная в ней температура выше равновесной. Во втором случае температура, измеренная в паровом пространстве над кипящей жидкостью, является не температурой кипения, а температурой конденсации, которая всегда ниже равновесной температуры кипения.

Указанный недостаток устранен в приборах с одновременной циркуляцией обеих фаз, обеспечиваемой благодаря использованию насоса Коттреля. Циркуляция фаз достигается за счет разности плотностей сплошной жидкости и образующейся в насосе Коттреля парожидкостной смеси. Смесь жидкости (в виде капель и пленок) и пара выбрасывается из насоса на гильзу термометра. Здесь перегретые частицы жидкости частично испаряются и в результате термометром фиксируется действительно равновесная температура кипения. Одно из существенных затруднений, с которым приходится сталкиваться экспериментатору при работе со стеклянными приборами, - неравномерность кипения раствора в кубе или кипятильнике, сопровождающаяся толчками вследствие самоиспарения перегретой жидкости. Обусловлено это отсутствием центров парообразования на гладкой поверхности стекла. Неравномерность кипения тем больше, чем больше поверхностное натяжение жидкости и ниже давление. Обычно наибольшие трудности возникают при кипении водных растворов различных веществ. Чтобы обеспечить наличие достаточного количества центров парообразования, в куб помещают (если это позволяет конструкция прибора) кусочки пористой керамики, запаянные с одной стороны капилляры длиной 1-3 см, или напаивают толченое стекло на соприкасающуюся с жидкостью поверхность кипятильника. Эти меры очень важны, однако, не всегда устраняют неравномерность кипения. Резкое вскипание жидкости приводит к мгновенному повышению давления в кубе, вследствие чего жидкость из куба может перебрасываться в приемник парового конденсата.

Рассмотрим основные типы приборов, основанные на циркуляционном методе исследования равновесия жидкости и пара.

Прибор Отмера был предложен в 1928 году. Фактически это был первый работоспособный прибор циркуляционного типа, получивший широкое применение.

Один из наиболее распространенных вариантов прибора Отмера представлен на рисунке 4.



### Рисунок 4. Прибор Отмера

*1 – круглодонная колба, 2 – перегородка, 3 – центральная трубка прибора, 4 – стеклянная трубка, 5 – конденсатор, 6 – центральная трубка приемника, 7 – приемник конденсата, 8 – отверстие, 9 – переливная трубка, 10 – патрубок, 11, 12 – краны.*

Основная идея прибора Отмера заключается в термостатировании центральной трубки, по которой отбирается при кипении пар, этим же паром. В связи с тем, что до начала работы прибор заполнен инертным газом, после того, как жидкость в кубе закипит, инертный газ удаляется через патрубок, и пространство между стенками куба и центральной трубкой заполняется паром. Это должно предотвратить изменение состава отбираемого пара за счет его частичной конденсации в центральной трубке. Чтобы избежать погрешности за счет конденсации пара в головке прибора, перегородка делается с небольшим наклоном к конденсатору. Благодаря этому конденсат, образующийся в головке прибора, стекает в конденсатор.

Для предотвращения неравномерности кипения жидкости в приборе

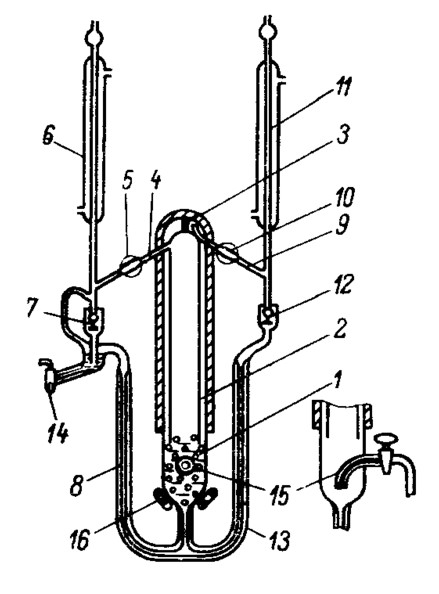
Отмера предусмотрено следующее: во-первых, сужение переливной трубки в месте входа ее в куб до 3 мм, во-вторых, на 30-50 мм более высокий уровень жидкости в приемнике конденсата.

Сужение переливной трубки создает гидравлическое сопротивление, затрудняющее переброс жидкости из куба в приемник конденсата. Разность уровней также служит для этих целей.

Особенностью прибора Отмера является большое паровое пространство. С одной стороны большое паровое пространство исключает погрешности вследствие уноса паром брызг жидкости, а с другой – создает условия для частичной конденсации пара, отбираемого из куба. Из-за конденсации пара на более холодных наружных стенках его состав изменяется, что сопровождается понижением температуры. В результате этого создается разница температур на центральной трубке прибора. Поэтому пар, движущийся внутри нее, частично конденсируется. Во избежание этого исследователи стали изолировать паровое пространство перегонного куба, а также снабжать его электроподогревателем для компенсации потерь тепла в окружающую среду. Такой прием усложняет работу на приборе, т.к. возникает необходимость регулировать интенсивность нагрева во избежание перегрева пара, обуславливающего ошибки в изменении температуры. Трудности, связанные с этим, тем больше, чем больше поверхность прибора. Трудность создания адиабатических условий работы перегонного куба, значительный расход веществ для проведения исследований и относительно большое время, требующееся для установления равновесия (1-3 часа), являются недостатками прибора Отмера. Тем не менее, приборы этого типа широко применяются для исследования равновесия между жидкостью и паром при атмосферном давлении и под вакуумом.

В приборе Бушмакина использована та же идея, что и в приборе Отмера, - термостатирование пространства, по которому отбираются пары кипящей жидкости с помощью этих же паров. Принципиальное различие заключается в том, что в приборе Бушмакина термостатирование производится движущимся потоком пара. Общий вид прибора показан на рисунке

5.



### Рисунок 5. Прибор Бушмакина

*1 – цилиндрический сосуд, 2 – перевернутый колокол, 3 – припаянный стержень, 4, 9, 15 – стеклянные трубки, 5, 10, 14 – краны, 6, 11 – обрат-*

*ные конденсаторы, 7 – приемник конденсата, 8, 13 – переливные трубки,*

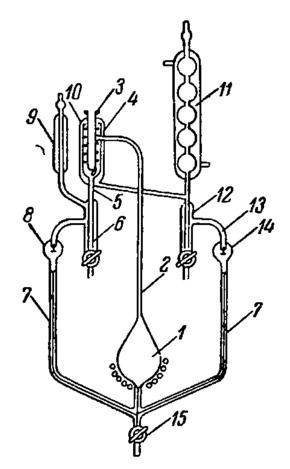
### – счетчик капель, 16 – коническая подставка

Прибор может работать при атмосферном давлении и под вакуумом. Пробы жидкости и конденсата пара могут отбираться при работающем приборе или после его остановки и охлаждения. В первом случае пробу следует отбирать в охлажденный сосуд.

В приборе Бушмакина не предусматривается измерение температуры киепния жидкости, но это можно сделать, поместив в паровом пространстве прибора карман для термометра. При правильной работе получаются надежные данные о равновесии между жидкостью и паром.

Основной принцип конструкции прибора Джилеспи – применение трубки Коттреля для точного измерения температуры кипения смеси. Общий вид прибора изображен на рисунке 6.

Составы равновесных фаз в приборе зависят не только от состава жидкости, загруженной в прибор, но и от режима его работы, т.к. в зависимости от количества жидкости в колбе и интенсивности ее нагрева изменяется соотношение между фазами в парожидкостной смеси.



### Рисунок 6. Прибор Джилеспи

*1 – колба, 2 – трубка Коттреля, 3 – карман для термометра, 4 – головка прибора, 5,7 – стеклянные трубки, 6, 12 – приемники, 8, 14 – капель-*

### ницы, 9, 11 – обратные холодильники, 10 – цилиндрическая воронка, 13 – переливная трубка, 15 - кран

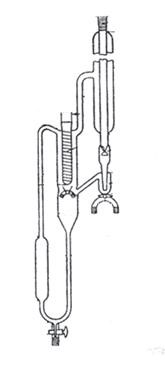
При заданной интенсивности нагрева жидкости ее относительное содержание в парожидкостной смеси возрастает. Это дает возможность несколько варьировть состав получаемых равновесных фаз, используя одну и ту же исходную смесь. Для установления желаемого режима работы прибора в него заливается несколько больше жидкости, чем нужно, а избыток сливается после того, как жидкость закипит.

В приборе Джилеспи обеспечивается высокая точность измерения температуры кипения смеси. Для предотвращения погрешности вследствие уноса жидкости паром при кипении не требуется большое паровое пространство, как в приборах Отмера и Бушмакина.

Данный прибор пригоден для работы при атмосферном давлении и под вакуумом. Для поддержания заданного давления верхние концы конденсаторов присоединяются к моностату. Опыт показывает, что при правильной работе с помощью прибора Джилеспи получаются достаточно точные данные.

На рисунке 7 представлен модифицированный эбулиометр Свентославского. Данный прибор используется для проведения лабораторных работ по исследованию парожидкостного равновесия бинарных смесей.

12



1

2

3

4

5

6

7

8

*Рисунок 7. Модифицированный эбулиометр Свентославского*

*1 –кипятильник с электрообогревом, 2 –трубка Коттреля, 3 – гильза термометра, 4 – обратный конденсатор, 5 – счетчик капель, 6 – сборник пробы парового конденсата, 7-8 – вентили для отбора проб парового конденсата и жидкости.*

## Экспериментальные методы определения зависимости упругости паров от температуры или температуры кипения от давления

Для термодинамической проверки и обработки опытных данных о равновесии между жидкостью и паром необходимо знать давления паров чистых компонентов и смесей. Если при исследовании равновесия давление поддерживается постоянным, то задача сводится к правильному измерению температуры кипения смесей. Если условия равновесия определяются при постоянной температуре, то требуется определить давление паров смесей при этой температуре.

Давление паров и температура кипения чистого вещества или смеси – взаимно связанные величины. Эта связь определяется физикохимическими свойствами исследуемой жидкости. Для установления этой связи можно использовать два метода:

1. измерять температуру кипения смеси при постоянном давлении

(динамический метод);

1. определять давление паров при заданной температуре (статический метод).

Данные методы различаются и методикой, и техникой проведения экспериментальной работы.

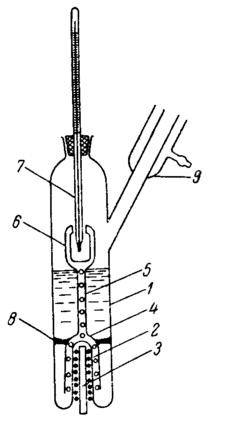
*Динамический метод (Р=const)*

Динамический метод основан на измерении температуры кипения жидкости при определенном давлении.

В состоянии равновесия жидкость и пар должны иметь одинаковую температуру. Однако, кипящая жидкость имеет несколько более высокую температуру, чем пар. Перегрев жидкости обусловлен главным образом двумя причинами - влиянием гидростатического давления и действием поверхностного натяжения, за счет которого давление пара в образующемся пузырьке больше, чем над поверхностью жидкости. За счет перегрева температура кипящей жидкости может быть больше истинной на величину 0,2°С и более. В приборы для измерения температуры кипения рекомендуется помещать «кипелки», играющие роль центров парообразования, для уменьшения перегрева жидкости.

Для точного определения температуры кипения смеси необходимо устранить перегрев жидкости и частичную конденсацию пара. Впервые это удалось осуществить в эбулиометрах Коттреля и Уошборна. Принцип работы данных приборов основан на орошении термометра парожидкостной смесью, которая поднимается по трубке за счет разности плотностей парожидкостной смеси и жидкости. Эту трубку часто называют насосом Коттреля.

На рисунке 8 показана одна из модифицированных конструкций прибора Уошборна.



### Рисунок 8. Эбулиометр Уошборна

*1 – цилиндрический сосуд, 2 – выступ, 3 – электрообогреватель, 4 – воронка, 5 – трубка Коттреля, 6 – отводы, 7 – термометр, 8 – ножки,*

*9 – обратный холодильник.*

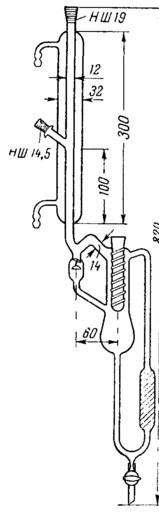
Пар, образующийся в результате нагрева до кипения жидкости, поступает под перевернутую воронку, заканчивающуюся трубкой Коттреля.

Парожидкостная смесь поднимается по трубке и орошает термометр. Жидкость, выбрасываемая из трубки Коттреля, возвращается в прибор. Туда же возвращается из обратного холодильника конденсат паровой фазы. При движении по трубке Коттреля пар и жидкость находятся в тесном контакте, в результате чего между ними устанавливается состояние, близкое к равновесию.

Эбулиометры такого типа обеспечивают возможность получения очень точных результатов. Существуют несколько принципиальных конструкционных особенностей аппарата, обеспечивающих эффективную работу эбулиометра:

* оптимальный размер трубки Коттреля составляет 6-8 мм, отводов – 3-4 мм. Данные размеры обусловлены следующим фактом: если диаметр трубки Коттреля существенно превышает размер образующихся пузырьков пара, то в трубке происходит сепарация пара, жидкость не увлекается паровыми пузырьками и не создается стабильный поток парожидкостной смеси, орошающей термометр. Если диаметр трубки и отводов будет слишком мал, то при движении парожидкостной смеси создается слишком большое гидравлическое сопротивление, в результате чего пар может выбрасываться из-под воронки, что приведет, в свою очередь, к нарушению работы прибора;
* зазор между воронкой и выступом должен составлять от 3 до 4 мм;
* высота трубки Коттреля должна быть не менее 3 см. Чем выше уровень жидкости и высота трубки и чем интенсивнее кипит жидкость, тем больше движущая сила циркуляции и лучше орошение термометра парожидкостной смесью;
* рекомендуемый объем эбулиометра – 50-100 мл для измерения температур кипения чистых веществ или смесей, компоненты которых мало различаются по температурам кипения и 100-200 мл для смесей веществ с сильно различающимися температурами кипения (более 50°С). При большом различии температур кипения компонентов смеси, особенно при больших концентрациях высококипящего компонента, измеряемая температура повышается с увеличением интенсивности кипения. Это объясняется тем, что при кипении образуется пар с большой концентрацией низкокипящего компонента, в результате чего его содержание в жидкости, движущейся в трубке Коттреля, несколько уменьшается. К этому же приводит задержка конденсата пара в конденсаторе. Чтобы уменьшить эту погрешность, следует интенсивность кипения поддерживать на таком минимальном уровне, который необходим для нормальной работы эбулиометра. Погрешность несколько уменьшается также при увеличении объема жидкости в приборе и высоте ее уровня.

На рисунке 9 изображен один из наиболее распространенных типов эбулиометра Свентославского. Исследуемая жидкость заливается в куб прибора (объемом 40-150 мл). При кипении парожидкостная смесь поднимается по трубке Коттреля и попадает в сепарационное пространство, орошая гильзу термометра, на которой напаяна стеклянная спираль для обеспечения более длительного контакта с жидкостью. Гильза термометра помещена внутрь цилиндра. В сепарационном пространстве происходит разделение жидкости и пара. Последний поступает в конденсатор. Конденсат стекает в счетчик капель, предназначенный для контроля интенсивности кипения по числу капель. Для исключения потерь тепла через гильзу термометра последнюю наполняют высококипящей жидкостью, например, глицерином. Жидкость, стекающая с гильзы, и конденсат пара смешиваются и возвращаются в куб прибора.



1

2

3

4

5

6

7

8

*Рисунок 9. Эбулиометр Свентославского*

*1 – куб прибора, 2 – кипятильник с электрообогревом, 3 – трубка Коттреля, 4 – гильза термометра, 5 – сепарационное пространство, 6 – обратный конденсатор, 7 – счетчик капель, 8 – вентиль для отбора проб жидкости.*

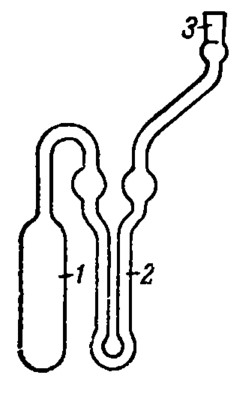
Для обеспечения равномерного кипения жидкости на внутренние стенки колбы напаивается мелкая стеклянная крошка, играющая роль центров парообразования. Уровень жидкости в приборе должен быть на 1-3 см ниже гильзы термометра. Эбулиометр может быт снабжен краном для слива жидкости.

Конструкционные особенности эбулиометра Свентославского: - внутренний диаметр трубки Коттреля – 5-7 мм;

- объем прибора – от 50 до 200 мл.

*Статический метод (Т=const)*

Принцип измерения давления паров при постоянной температуре заключается в том, что закрытый сосуд с исследуемой жидкостью помещается в термостат, и с помощью измерительной системы фиксируется давление пара. Приборы такого типа называются изотенископами, а метод изотенископным. Одна из простейших конструкций изотенископа представлена на рисунке 10.



### Рисунок 10. Изотенископ

*1 – стеклянная ампула, 2 – U-образная трубка, 3 - шлиф*

*.*

В стеклянную ампулу на 2/3 наливается исследуемая жидкость. Шлифом изотенископ соединяется с обратным холодильником, противоположный конец которого сообщается с системой для измерения и регулирования давления. Изотенископ помещают в термостат и давление понижают до тех пор, пока жидкость не закипит. При этом из системы удаляется воздух. Затем в измерительной системе давление постепенно повышается до тех пор, пока уровни жидкости в U-образной трубке, играющей роль нульманометра, не сравняются. Это давление и равно давлению паров при заданной температуре. Затем температура в термостате повышается, и фиксируется давление пара при новом значении температуры.

Достоинство изотенископа в простоте и чувствительности, обусловленной тем, что нульманометр заполнен жидкостью с небольшой плотностью. Основной недостаток данного метода заключается в необходимости тщательного удаления из системы воздуха или других инертных газов. Это достигается путем вытеснения инертного газа парами исследуемой жидкости. Поскольку это связано с частичным ее испарением, такой прием применим только для измерения давления паров чистых веществ.

Метод измерения давления паров при постоянной температуре получил широкое распространение применительно к веществам, являющимся при обычных условиях газами.

## Методы анализа составов равновесных фаз

Одним из старейших методов исследования составов равновесных фаз является рефрактометрия. Основным достоинством данного метода является высокая точность определения составов, техническая простота и доступность. Показатель преломления принадлежит к числу физических характеристик, которые можно измерить с высокой точностью (0,01%) и небольшой затратой времени, при незначительном количестве вещества

(0,05-0,5 г).

Значение показателя преломления зависит от плотности вещества. Обычно при увеличении плотности увеличивается и показатель преломления. Диаграмма зависимости показателя преломления от состава бинарных систем может иметь различный вид. Зависимость может быть представлена прямой или кривой с небольшой кривизной (с выпуклостью к оси составов или к оси показателей преломления). Иногда на зависимостях могут встречаться экстремумы, причем одинаковые значения показателя преломления будут соответствовать разным составам бинарной смеси.

Измерение показателя преломления дает возможность определять состав бинарных смесей. Для этого используются эмпирические расчетные формулы и графики. Сочетание рефрактометрических измерений с определением других физических свойств или с химической обработкой исследуемого вещества позволяет анализировать тройные и более сложные смеси. В лабораторных работах предусмотрено использование рефрактометров типа ИРФ-454 БМ.

Наиболее распространенным, надежным и универсальным методом анализа составов бинарных и многокомпонентных смесей является хроматография. Данный метод основан на многократном распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Подвижной фазой может служить жидкость или газ, протекающие под давлением через слой неподвижной фазы. Неподвижная фаза (сорбент) представляет собой твердое пористое вещество с развитой поверхностью или пленку жидкости, нанесенную на поверхность твердого инертного носителя.

В лабораторном практикуме используется газовый хроматограф Хромос ГХ-1000. Данный хроматограф предназначен для качественного и количественного анализа органических и неоганических газообразных и жидких проб с температурой кипения до 400°С. Рабочие условия применения хроматографа: температура окружающего воздуха – 10-35°С, атмосферное давление – 630-800 мм рт. ст.

**1.4 Источники систематических погрешностей при иссле-**

## довании фазового равновесия

Исследование равновесия между жидкостью и паром связано с неизбежными погрешностями. Последние могут быть двух типов — случайные и систематические. Случайные погрешности обнаружить легко по разбросу экспериментальных данных. Значительно сложнее обнаружить систематические погрешности. Примеры систематических ошибок и методы их устранения приведены ниже:

*Наличие примесей в используемых веществах, особенно воды.* В таких случаях из-за образования положительных азеотропов с компонентами смеси возможно понижение измеряемой температуры кипения и изменение состава парового конденсата. Очевидно, перед исследованием фазовых равновесий вещества должны быть тщательно очищены и осушены. Методы очистки многих органических веществ приведены в справочниках.

*Наличие систематических погрешностей в измерении равновесных величин: давления, температуры и составов равновесных фаз*. Чтобы уменьшить эти погрешности требуется тщательная калибровка измерительных устройств и серьезное исследование применяемых методов анализа составов фаз. Возникновение систематических погрешностей при измерении равновесной температуры обсуждалось ранее.

*Парциальная конденсация пара в сепарационной камере и на отрезке паропровода, соединяющего сепарационную камеру с обратным конденсатором*. В результате парциальной конденсации жидкость обогащается легколетучим компонентом. Эта погрешность тем больше, чем больше разность температур равновесия и окружающий прибор среды и чем меньше скорость испарения в насосе Коттреля. Чтобы уменьшить парциальную конденсацию, используют компенсационный обогрев и теплоизоляцию прибора.

Неполная сепарация жидкой и паровой фаз в сепарационной камере приводит к *уносу микрокапель жидкости с паром и попаданию их в сборник парового конденсата*, в результате чего состав отбираемой пробы пара обогащается тяжелокипящим компонентом. Эта погрешность тем больше, чем больше скорость испарения в насосе Коттреля и, следовательно, больше скорость парового потока. Чтобы уменьшить унос, скорость парового потока должна поддерживаться на оптимальном уровне (1-2 капли парового конденсата в секунду) вручную или с помощью автоматизированной системы управления. Следует заметить, что в случае азеотропных систем на обогащение паровой фазы конкретным компонентом – в результате рассмотренных выше источников погрешностей – влияет положение состава жидкости относительно экстремума на изобарах температур.

*Неравномерность кипения в насосе Коттреля, связанная с перегревом жидкости*. В результате чего частота поступления парожидкостной смеси в сепарационную камеру уменьшается и носит характер выброса (гидравлический удар). Пар увлекает за собой большое количество жидкости, которая не успевает отделиться в сепарационной камере и поступает в сборник парового конденсата. Такие выбросы менее опасны при работе с эбулиометром (отсутствует сборник парового конденсата), так как они приводят лишь к кратковременному повышению измеряемой температуры. В случае же прибора фазового равновесия меняется состав жидкости в сборнике в сторону значительного обогащения тяжелокипящим компонентом и для прихода в стационарное состояние, соответствующее равновесию, требуется значительное время. Очевидно, что в случае, когда выбросы следуют один за другим, правильно установить состав равновесного пара невозможно.

*Неполная конденсация паров в обратном конденсаторе* (идет процесс дистилляции и содержание легколетучего компонента в кубе прибора и в сборнике пробы парового конденсата значительно уменьшается – температура растет). Очевидно, вероятность возникновения этой погрешности тем больше, чем меньше поверхность теплообмена в конденсаторе, чем меньше разность температур конденсации и хладоагента t, и чем меньше скорость хладоагента.

Заметим, при планировании исследований систем, характеризующихся малым значением t по отношению к водопроводной воде, эти работы лучше выполнять в холодное время года, когда температура водопроводной воды ниже. Если водопроводная вода не может быть использована в качестве хладоагента из-за низкой температуры конденсации равновесного пара, применяют системы охлаждения с принудительной циркуляцией таких хладоагентов, как изопропанол и т.п., предварительно охлажденных жидким азотом или твердым диоксидом углерода.

20

# Практическая часть

## Общие правила работы в химической лаборатории

К выполнению лабораторной работы допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и ознакомившиеся с правилами внутреннего распорядка.

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие основные правила:

1. Приступая к работе, необходимо познакомиться с местонахождением средств пожаротушения и уметь ими пользоваться;
2. Перед подключением прибора к электросети студент должен показать установку и рассказать последовательность выполнения эксперимента преподавателю. Включение прибора проводится только в присутствии преподавателя;
3. При возникновении аварийной ситуации (при загорании, при отключении электроэнергии, при прекращении подачи воды) необходимо немедленно отключить электрообогревы, обесточить электрощитки и обратиться к преподавателю;
4. Категорически запрещается оставлять без присмотра работающую установку;
5. Рабочее место необходимо содержать в порядке. На столе не должно быть лишних предметов, не относящихся к проведению опыта;
6. По окончании работы следует отключить электрообогрев, обесточить элетрощитки, отключить охлаждающую воду (только после остывания смеси). Рабочие растворы слить в емкость для слива реактивов;
7. Перед уходом студент обязан сдать свое рабочее место преподавателю или лаборанту.

За нарушение или несоблюдение требований техники безопасности студент несет дисциплинарную ответственность.

## Лабораторный практикум

### **Исследование парожидкостного равновесия бинарных смесей**

Целью исследования является экспериментальное изучение парожидкостного равновесия бинарной смеси с получением полных *Т=f(y,x*) (работа I) или неполных *Т=f(x*) (работа II) данных.

21

Задания к работе:

1. Определить на приборе Свентославского температуры кипения двух неограниченно смешивающихся органических растворителей и их смесей различных концентраций (по указанию преподавателя) (работа I и II); отобрать пробы жидкости и конденсата (работа I).
2. Определить показатели преломления чистых веществ, исходных растворов, проб жидкости и конденсата (работа I); определить состав жидкости хроматографическим методом (работа II).
3. Построить калибровочный график зависимости показателя преломления от состава раствора и с его помощью определить состав проб паровой и жидкой фаз (работа I).
4. Построить диаграмму температура кипения – состав жидкости и равновесного пара (работа I) или диаграмму температура кипения – состав жидкости (работа II); сделать вывод о наличии либо отсутствии отклонений от закона Рауля для изученной системы. В случае наличия экстремума на кривой состав – температура кипения определить состав азеотропной смеси.
5. Предложить и обосновать выбор разделения исследуемой смеси.

Этапы выполнения работы

* 1. *Сбор необходимой физико-химической информации (таблица*

*1)*

Таблица 1. Физико-химические свойства компонентов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Компонент | Брутто-  формула | Молярная масса, г/моль | Температура кипения, ºС | Показатель преломления | Плотность, г/см3 |
|  |  |  |  |  |  |

* 1. *Предварительные расчеты.*

Определение рабочего объема эбулиометра. Расчет объемов компонентов, необходимых для приготовления растворов заданного состава (таблица 2). Состав в мольных долях задается преподавателем. Таблица 2. Данные для приготовления смеси заданного состава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  точки | Мольные концентрации, % | | Массовые концентрации, % | | Плотность смеси, г/см3 | Масса сме-  си, г | Масса компонента, г | | Объем компонента, мл | |
| комп. 1 | комп. 2 | комп. 1 | комп. 2 | комп. 1 | комп. 2 | комп. 1 | комп. 2 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

* 1. *Приготовление растворов.*

В сухой конической плоскодонной колбе с притертой пробкой готовят раствор заданной концентрации (объем раствора равен рабочему объему эбулиометра). Колбу с растворами следует держать плотно закрытой. Приготовление смесей осуществляется с помощью аналитических весов. Определение абсолютной ошибки приготовления раствора заданной концентрации (не более 0,5% мол.).

Для работы I необходимо определить показатель преломления приготовленного бинарного раствора.

* 1. *Определение температур кипения и отбор проб конденсата.*

Подготовка прибора (рисунок 7) к работе начинается с его визуального осмотра. Необходимо убедиться, что прибор не имеет никаких внешних повреждений. Все шланги, подводящие охлаждающую воду к прибору, плотно одеты на соответствующие патрубки. Свободный конец шланга от обратного холодильника должен быть помещен в сливной стакан лабораторной канализационной сети. Прибор должен быть пуст. Если на внешних и внутренних стенках присутствуют капли, необходимо прибор просушить.

В перегонный куб помещают исследуемый раствор, предварительно смазав краны. Подают воду в обратный конденсатор и включают нагрев прибора. Время установления равновесия определяется скоростью падения капель в счетчике капель. Если скорость падения капель составляет 120 в минуту, и температура кипения не меняется, т.е. в исследуемой системе установилось состояние, близкое к равновесному, фиксируется температура кипения и отключатся нагрев прибора (работа I и II). После охлаждения проводится отбор проб жидкости и конденсата, определяется их показатель преломления (работа I) или проводится хроматографический анализ раствора (работа II).

Результаты вносятся в таблицу 3.1 (3.2).

Талица 3.1. Результаты экспериментальных исследований (работа I)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № точ ки | Массовые концентрации  (расч.), % | | Массовые концентрации  (эксп.), % | | Показатель преломления | | | Температура кипения, °С | Давление в лаборатории, мм рт. ст. |
| комп. 1 | комп. 2 | комп. 1 | комп. 2 | смеси | конд. | жидк. |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Талица 3.2. Результаты экспериментальных исследований (работа II)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  точки | Массовые концентрации  (расч.), % | | Массовые концентрации  (эксп.), % | | Мольные концентрации,определенные хроматографически, % | | Температура  кипения, °С | Давление в лаборатории, мм рт. ст. |
| комп. 1 | комп. 2 | комп. 1 | комп. 2 | комп. 1 | комп. 2 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

5. *Обработка экспериментальных данных.*

Работа I – построение калибровочного графика (зависимость показателя преломления от состава исходного раствора). По показателям преломления отобранных проб жидкой и паровой фаз определяют концентрацию паровой и жидкой фаз.

Построение зависимости *Т=f(y,x*), *y=f(x*). Расчет коэффициентов распределения компонентов и относительной летучести компонентов и построение соответствующих зависимостей от состава жидкой фазы. Анализ полученных зависимостей.

Работа II – Построение зависимости *Т=f(x*). Анализ полученной зависимости.

### **Исследование температурной поверхности трехкомпонентной смеси**

Целью исследования является экспериментальное изучение температурной поверхности трехкомпонентной смеси, построение диаграммы изотермо-изобар и диаграммы дистилляционных линий трехкомпонентной смеси.

Составы исследуемых растворов трехкомпонентной смеси должны соответствовать точкам пересечения секущих и сечений в треугольнике Гиббса. Пример расположения составов экспериментальных точек показан на рисунке 12.

1

5

1

2

4

3

6

7

8

9

10

15

11

12

13

14

16

17

18

19

20

2 3

*Рисунок 12. Схема расположения составов.*

Задания к работе:

1. Определить на приборе Свентославского температуры кипения различных составов тройной смеси.
2. Построить вспомогательные графики (зависимости *Т=f(x*) для каждой из заданных секущих трехкомпонентной смеси). На основе данных графиков и экспериментальных зависимостей *Т=f(x*) бинарных смесей построить диаграмму изотермоизобар и соответствующую ей диаграмму дистилляционных линий. Определить класс и тип системы.

Этапы выполнения работы

* 1. *Сбор необходимой физико-химической информации (таблица*

*1),* см. стр. 22

* 1. *Предварительные расчеты.*

Определение объемов компонентов, необходимых для приготовления растворов заданного состава (таблица 2). Состав в мольных долях задается преподавателем.

Таблица 2. Данные для приготовления смеси заданного состава.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  то чк и | Мольные концентрации, % | | | Массовые концентрации, % | | | Плотность  смеси, г/см3 | Масса смеси, г | Масса компонента,  г | | | Объем компонента, мл | | |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

1. *Приготовление растворов.*

В сухой колбе с притертой пробкой готовят раствор заданной концентрации (объем раствора равен рабочему объему эбулиометра). Колбу с растворами следует держать плотно закрытой. Определение абсолютной ошибки приготовления раствора заданной концентрации (не более 0,5% мол.).

1. *Определение температур кипения.*

Определение температур кипения смеси осуществляется с использованием прибора, представленного на рисунке 9.

Талица 3. Результаты экспериментальных исследований

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № точки | Массовые концентрации, %  (расч.) | | | Массовые  Концентрации, %  (эксп.) | | | Температура кипения, ºС | Давление и температура в лаборатории, мм рт. ст. |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Методика работы на эбулиометре описана выше в настоящем разделе.

1. *Обработка экспериментальных данных.*

Построение зависимости *Т=f(x*) для всех секущих. Построение диаграммы изотермо-изобар тройной смеси. Построение качественной структуры диаграммы дистилляционных линий, определение ее класса и типа.

25

## Оформление отчета о работе

По окончанию работы необходимо подготовить отчет. Отчет оформляется на листах формата А4 и должен содержать следующие части:

* Введение;
* Обзор методов исследования фазового равновесия бинарных

(тройных) смесей;

* Физико-химические свойства компонентов исследуемой смеси;
* Таблица с результатами предварительных расчетов, необходимых для приготовления смеси заданного состава;
* Описание экспериментальной установки и методики выполнения работы;
* Таблица с результатами экспериментов;
* Результаты обработки полученных данных (таблицы, графики);
* Выводы;
* Список используемой литературы.

***Список обозначений:***

*Т* – температура кипения, ºС P – давление, мм рт. ст.,

*х* – концентрация компонента в жидкой фазе, мол. (масс.) %, *y* - концентрация компонента в паровой фазе, мол. (масс.) %.

26

## Основная литература

1. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Книга I. - М.-Л.: Наука, 1966.-С.7-52.
2. Свентославский В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 244с.
3. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы: монография. М.: Гуманитар. Изд.

Центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.

1. Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М. Хроматографические методы анализа. Учебно-методическое пособие. Издательство Томского политехнического университета. 2010. 82 с.
2. Слепышева О.А., Грицаева М.В. Физико-химические методы анализа. Методические указания к выполнению лабораторных работ. Издательство «Северо-Кавказского государственного технического университета». 2009. 60 с.
3. Мозжухин А.С., Митропольская В.А., Челюскина Т.В. Исследование парожидкостного равновесия с помощью автоматизированной компьютерной системы. Учебно-методическое пособие. М.: МИТХТ им. М.В.

Ломоносова. 2004. 44 с.

1. Анисимов А.С., Челюскина Т.В. экпериментальное изучение равновесий жидкость-пар с помощью автоматизированной системы. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2007. 38 с.

## Дополнительная литература

1. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд. иностр. лит., 1962. 438с.
2. Термодинамика равновесия жидкость-пар: под редакцией А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 344с.

10.Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия,

1982.

11.Раева В.М., Фролкова А.В. Основные законы равновесия жидкостьпар бинарных систем. Учебное пособие. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. 40 с. 12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.