



# Основы теории и моделирования процессов разделения

ФИО преподавателя: Раева Валентина Михайловна

e-mail: [raeva@mirea.ru](mailto:raeva@mirea.ru)



# Условия обучения

- По итогам изучения дисциплины проводится экзамен
- В течение семестра необходимо выполнить  
6 заданий
- Для допуска к экзамену необходимо набрать не менее 40 баллов



# Темы дисциплины

1. Основные определения термодинамики гетерогенных равновесий
2. Типы фазовых равновесий
3. Методы расчета парожидкостных равновесий бинарных систем
4. Расчет ПЖР неидеальных систем
5. Частные формы уравнения Ван дер Ваальса – Сторонкина
6. Влияние условий на парожидкостное равновесие.  
Законы Вревского
7. Эволюция бинарных азеотропов
8. Методы ректификационного разделения бинарных азеотропных смесей



# Список литературы

- Раева В.М. Фазовые равновесия бинарных систем: Учебное пособие. [Электронный ресурс]– М.: РТУ МИРЭА, 2018.
- Раева В.М., Жучков В.И. Зависимости состав – свойство бинарных и трехкомпонентных систем неэлектролитов: Учебно-методическое пособие. [Электронный ресурс]: М. – Московский технологический университет (МИРЭА), 2016.
- Фролкова А.К., Раева В.М., Серафимов Л.А. Классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций: Учебно-методическое пособие. – М.: МИТХТ, 2010. 36 с.
- Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Пер. с англ. под ред. В.Б. Бескова. – Москва: Мир, 1989. 688 с.
- Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для вузов. - Москва: Высшая школа, 2010. - 408 с.
- Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник: – Ленинград: Химия, 1971.- 847 с.

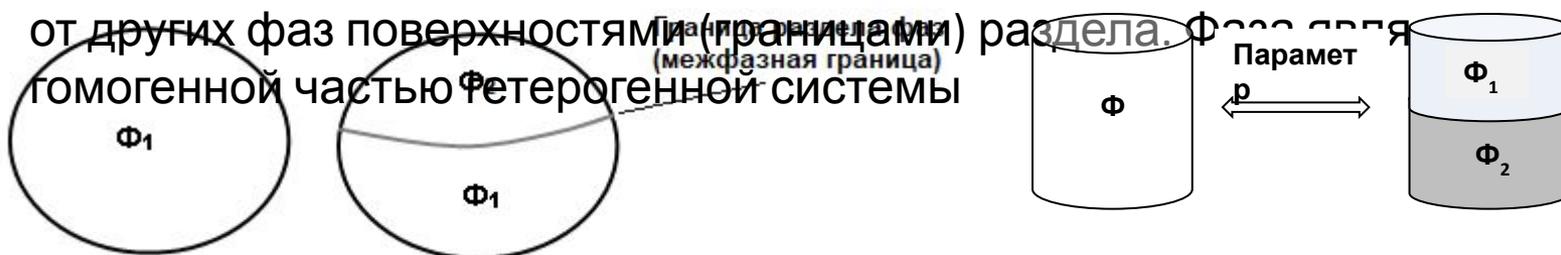


## Лекция 1. Основные определения термодинамики гетерогенных равновесий

**Термодинамическая система (ТС)** – совокупность макроскопических тел (фаз), которые могут обмениваться между собой и с окружающей средой энергией и веществом

ТС	Изолированная	Закрытая	Открытая
Обмен с окр. средой	Отсутствует	Энергия	Энергия, вещество

**Термодинамическая фаза (ТФ)** – однородная по физическим, химическим и термодинамическим свойствам часть гетерогенной системы, отделенная



**Компоненты** – химически индивидуальные вещества, из которых состоит термодинамическая система



## Переменные (параметры)

- **Интенсивные**

Не зависят от количества вещества, массы, объема, размера

не суммируются

Температура, давление,  
химический потенциал  
компонента

Имеют «меру в не себя»



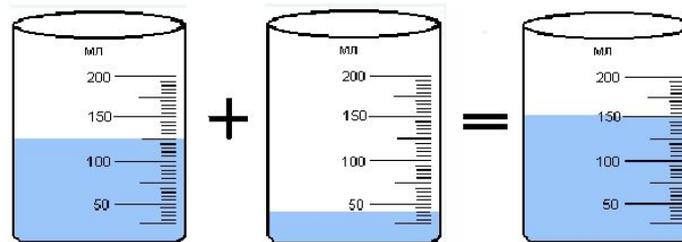
изменение интенсивной величины  
определяется изменением  
экстенсивной

- **Экстенсивные**

Зависят от количества вещества, массы, объема, размера

суммируются,  
определяются по аддитивности

Масса, количество вещества,  
объем, внутренняя энергия,  
энтальпия, энтропия



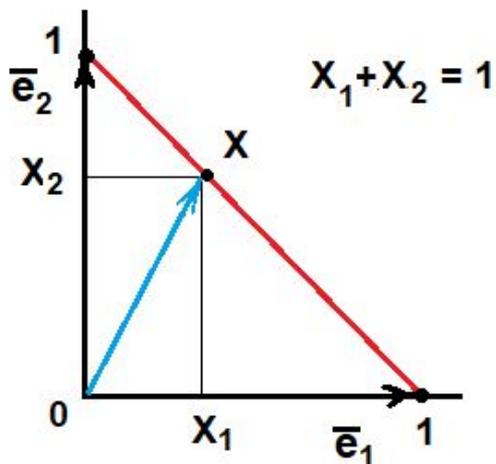
Имеют «меру в себе»



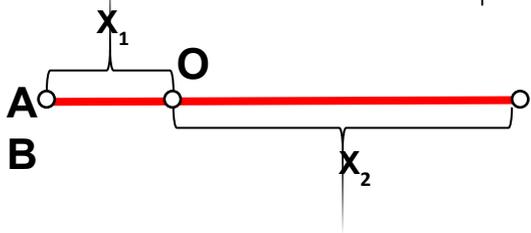


# Геометрическая интерпретация состава (мольные доли)

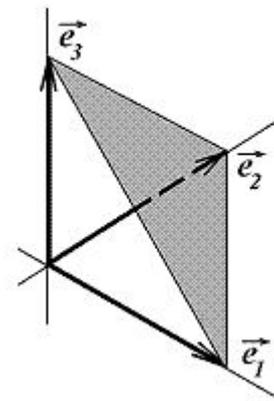
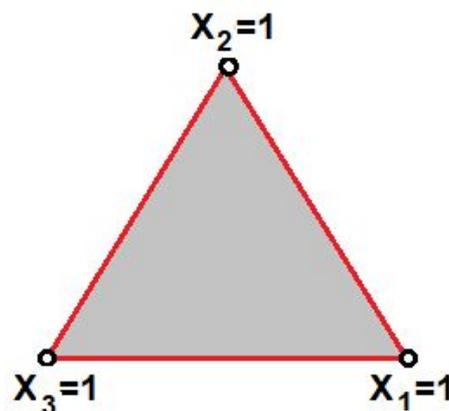
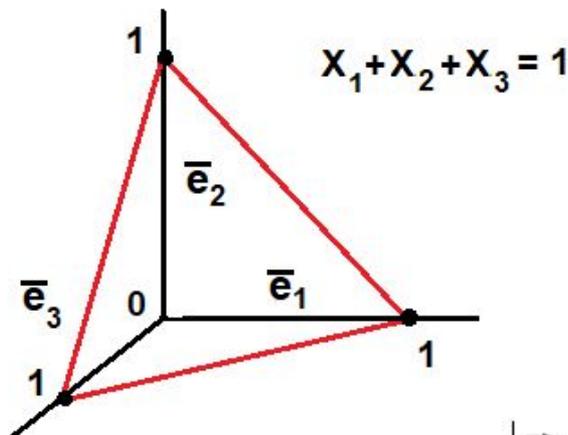
Бинарные системы



Правило рычага  $\frac{|OA|}{|OB|} = \frac{x_1}{x_2}$



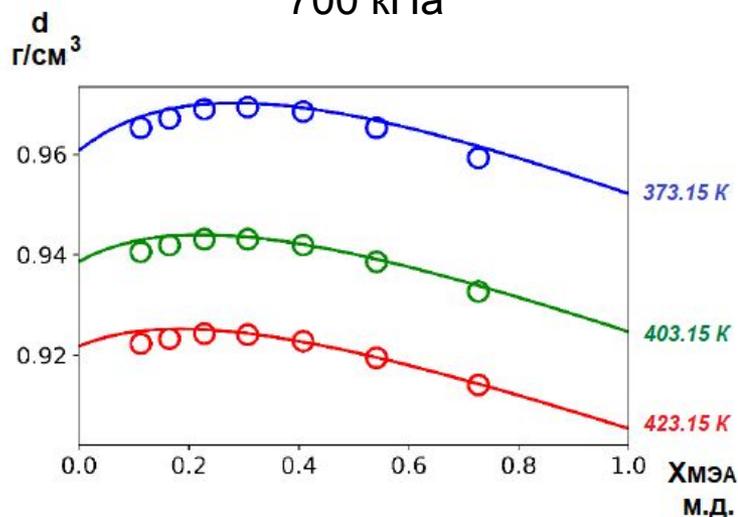
Трехкомпонентные системы



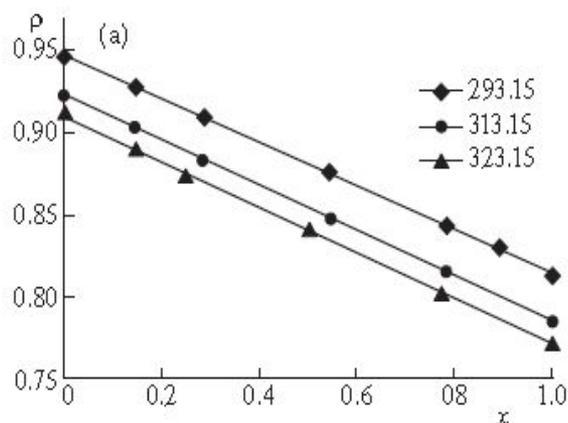
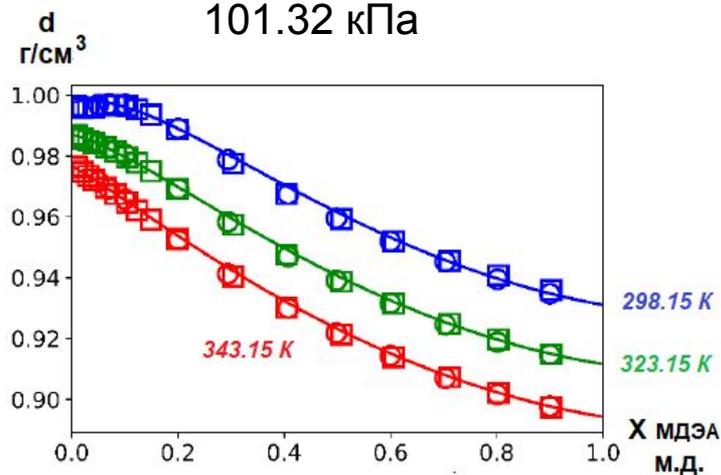


## Примеры данных «состав – плотность»

Вода – моноэтаноламин  
700 кПа



Вода – метилдиэтанолламин  
101.32 кПа



Циклогексен (x) –  
циклогексанон (1-x) 101.32 кПа

Brazilian J. Chem. Eng. 2019.  
[dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20180588](https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20180588)  
Russian J. Phys. Chim. A.2018.  
[doi: 10.31857/S0044453720040287](https://doi.org/10.31857/S0044453720040287)



# Расчетные данные «состав – свойство»

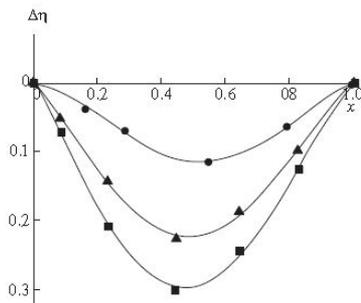
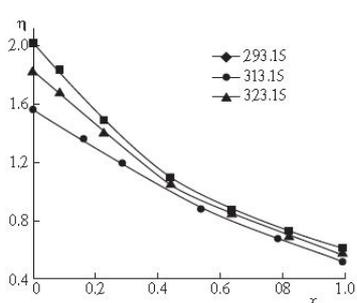
## Данные по плотности:

Адиабатическая сжимаемость  $k_s = u^{-2} \rho^{-1}$

Кинематическая вязкость  $\nu = \eta / \rho$

Избыточный молярный объем  $V^E = V_m - \sum_i x_i M_i / \rho$

Циклогексен (x) – циклогексанон (1-x)  
101.32 кПа



$$k_s = u^{-2} \rho^{-1}$$

## P, V, T - свойства

Объемный коэффициент теплового расширения ( или коэффициент объемного термического расширения)

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}_{P,x} = \frac{\partial \ln V}{\partial T}_{P,x}$$

Коэффициент изотермической сжимаемости

$$k_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}_{T,x} = \frac{\partial \ln V}{\partial P}_{T,x}$$

Относительный коэффициент давления

$$\alpha_p = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T}_{V,x}$$

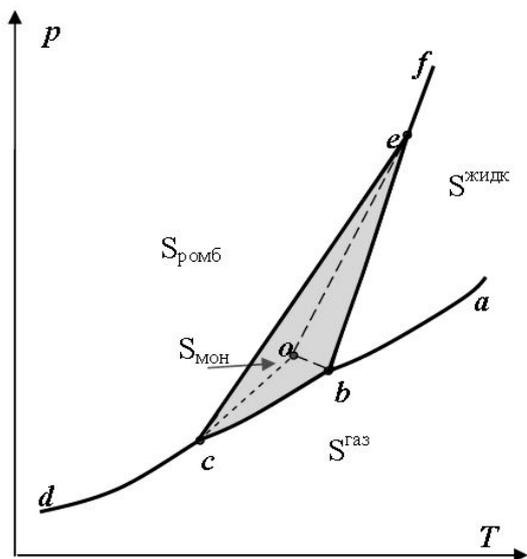
$$\rho = m / V$$



# Диаграммы фазового равновесия

**Фазовое равновесие (ФР)** – это сосуществование термодинамически равновесных фаз гетерогенной системы, которое определяется равенством температуры всех частей системы (термическое равновесие), давления во всем объеме системы (механическое равновесие) и химических потенциалов компонентов (химическое равновесие) во всех фазах системы.

**Фазовая диаграмма (ФД)** графически отображает состояния равновесной ТС в пространстве термодинамических переменных.



## Фазовая диаграмма серы

$T = 365,65 \text{ К}$  и  $p = 0,496 \text{ Па}$

точка  $c$ :  $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$

$T = 392,45 \text{ К}$  и  $p = 3,346 \text{ Па}$

точка  $b$ :  $S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$

$T = 424,15 \text{ К}$  и  $p = 1,305 \cdot 10^8 \text{ Па}$

точка  $e$ :  $S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$

$S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$  Линия  $dc$

$S^{\text{жидк}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$  Линия  $ba$

$S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$  Линия  $be$

$S^{\text{мон}} \rightleftharpoons S^{\text{газ}}$  Линия  $cb$

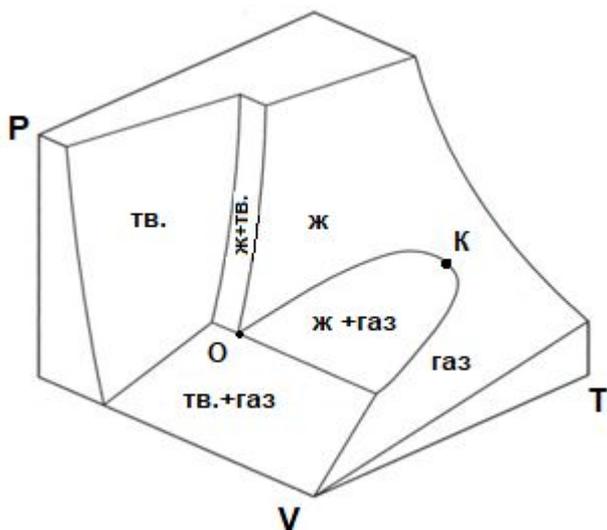
$S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{мон}}$  Линия  $ce$

$S^{\text{ромб}} \rightleftharpoons S^{\text{жидк}}$  Линия  $ef$

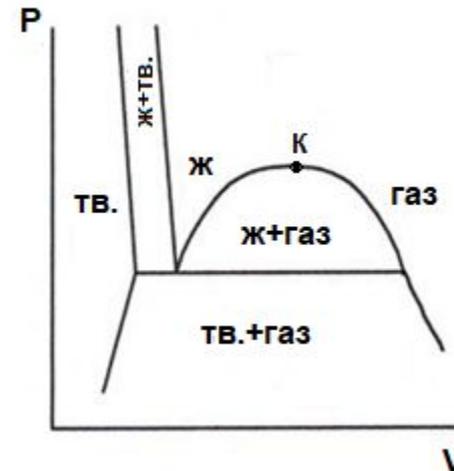
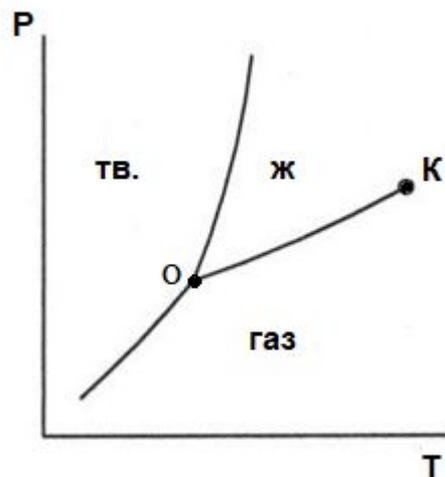


# Фазовые диаграммы однокомпонентных систем

Полная фазовая  
диаграмма



Проекции полной фазовой

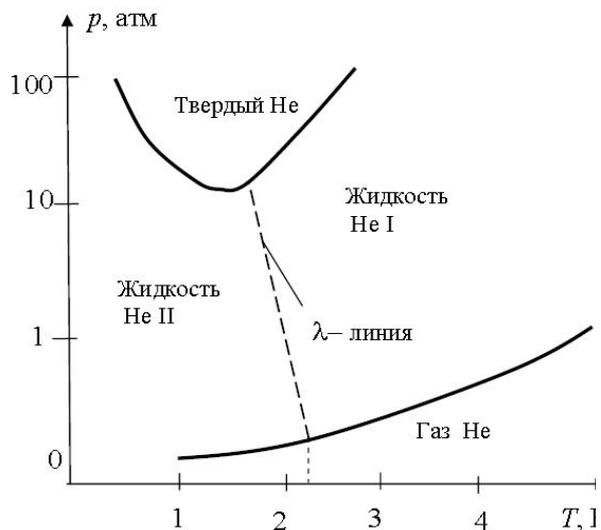


О – тройная точка; К – критическая точка

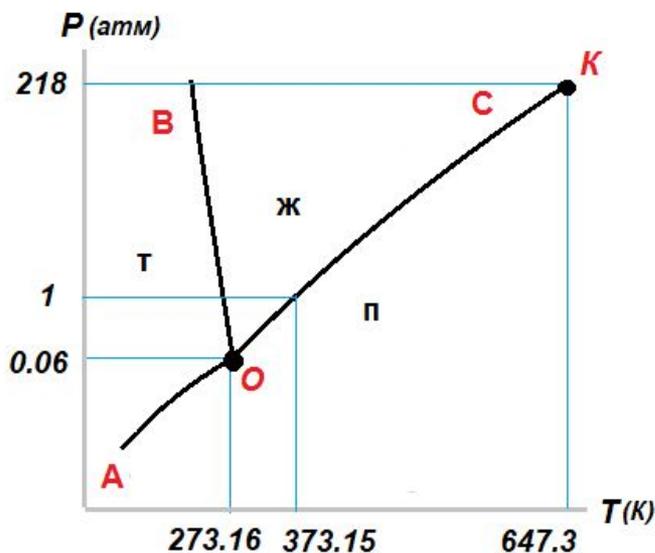


# Примеры ФД реальных однокомпонентных систем

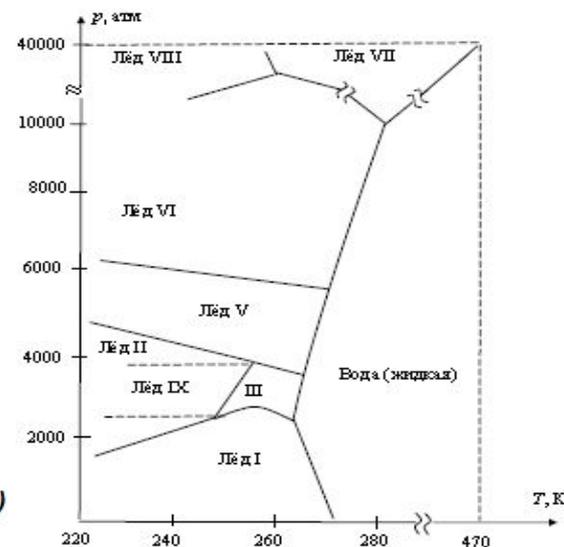
## Гелий



## Вода

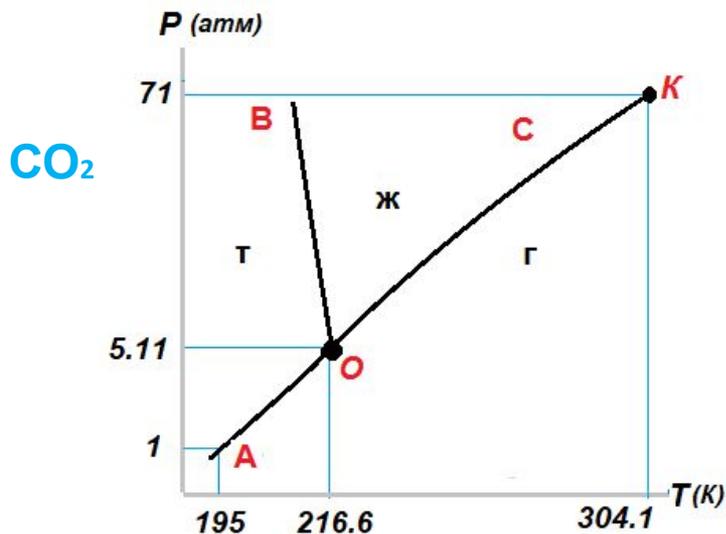


## Лед





## Фазовые диаграммы углекислого газа и воды



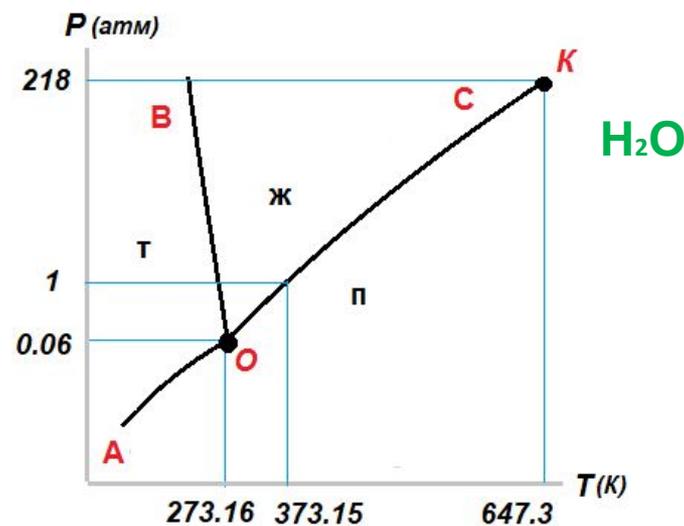
### Газ

В стандартных условиях существует самостоятельно

Азот, кислород, водород, аммиак

ФР жидкость – газ

При температурах ниже критической газ не сжижается



### Пар

В стандартных условиях образуется при кипении жидкости

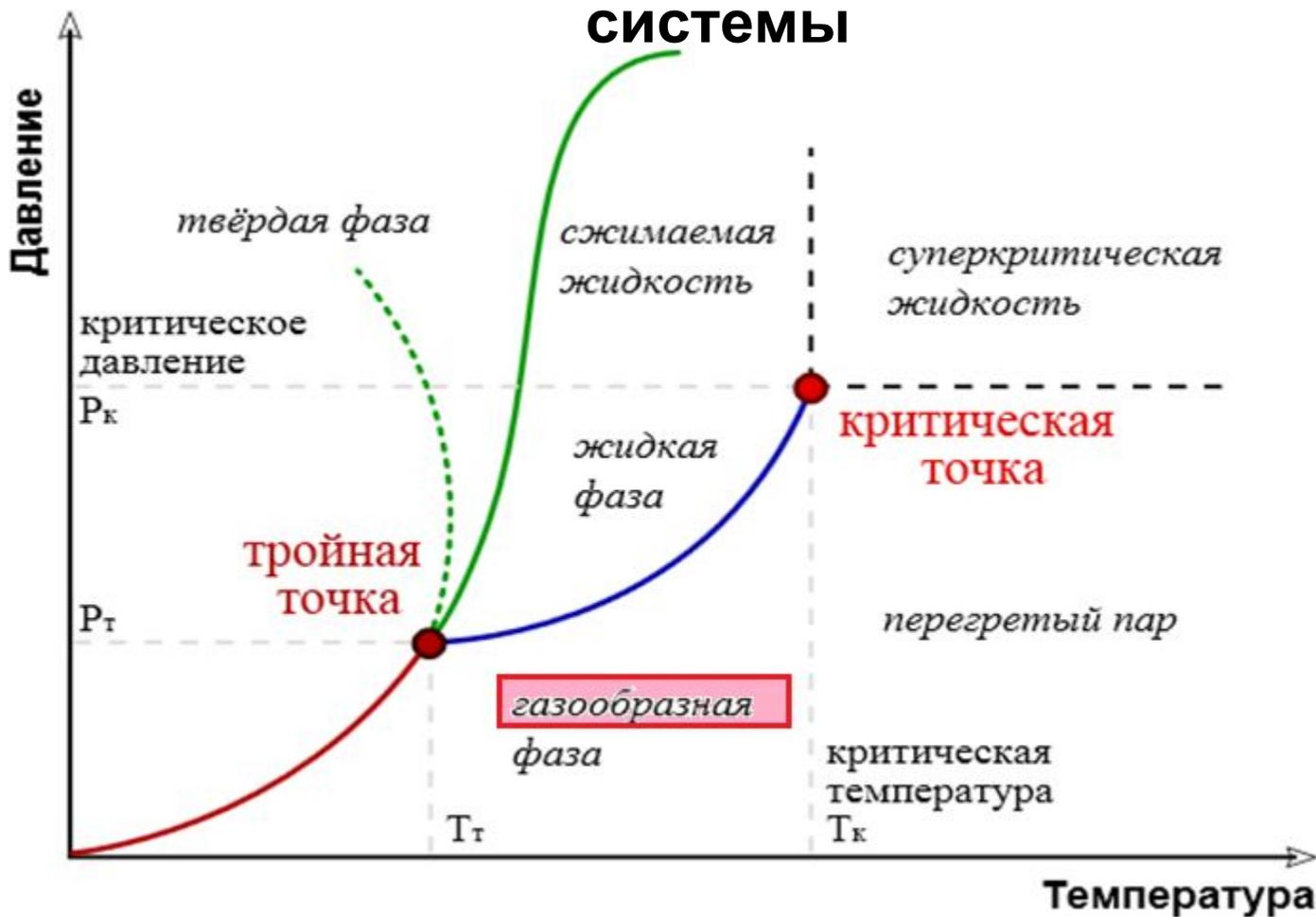
Водf, ацетон, бензол, бензин

ФР жидкость – пар (насыщенный)

При температурах ниже критической пар конденсируется



## Фазовая диаграмма однокомпонентной системы





## Характеристика состояний термодинамического равновесия

**Состояние равновесия** - состояние, к которому при данных внешних условиях стремится термодинамическая система

**Метастабильное состояние** - неравновесное состояние, устойчивое относительно малых возмущений

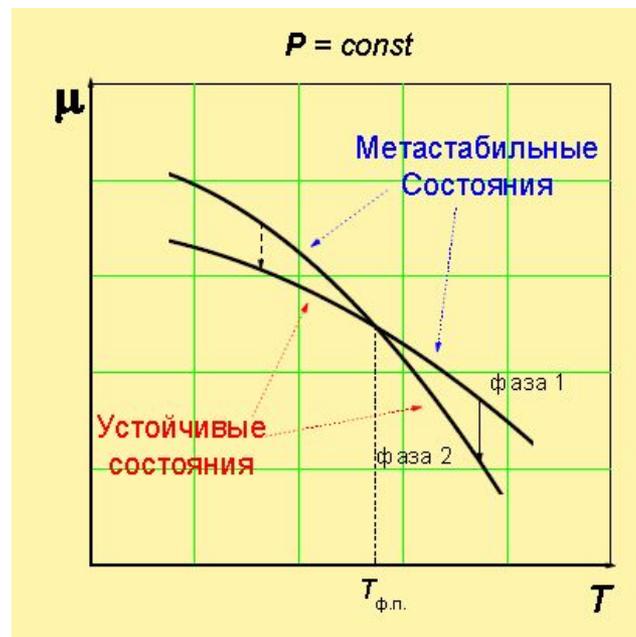
**Нестабильное состояние**

*Переохлажденная жидкость*: температура ниже температуры кристаллизации при нормальном давлении

*Перегретый пар*: температура выше температуры кипения

**Стабильное состояние** - устойчивое термодинамическое равновесие

Правило фаз Гиббса применимо к стабильным состояниям





## Правило фаз Гиббса

$f$  – (наименьшее) число интенсивных параметров (независимых переменных),

с помощью которых можно описать состояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии (вариантность равновесия, число степеней свободы системы)

$$f = n - \varphi + 2$$

$\varphi_{\max}$  – максимальное число сосуществующих фаз (находящихся в термодинамическом равновесии)

$$\varphi_{\max} = n - f + 2$$

$$f = 0$$

$$n = 1; \varphi_{\max} = 3$$

$$n = 2; \varphi_{\max} = 4$$

Лед – жидкость – пар

Тв. фаза – жидкость – жидкость – пар

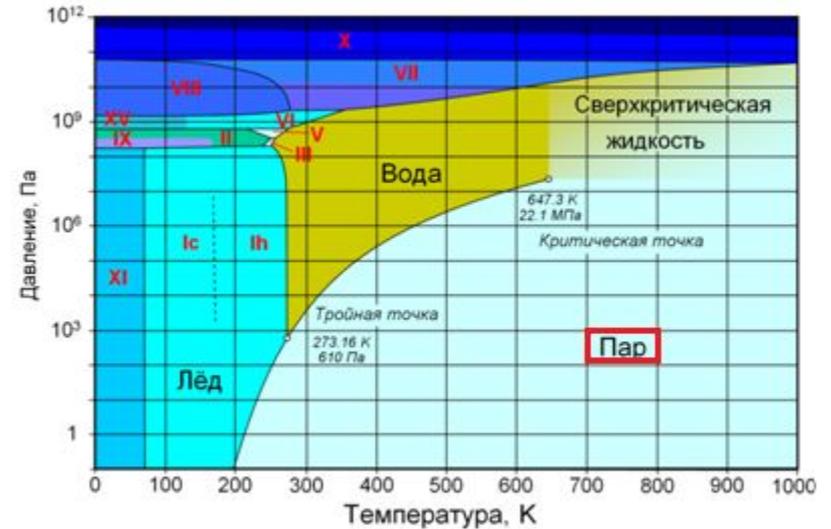
$$x_1 + x_2 = 1, x_2 = 1 - x_1$$

независимая переменная

зависимая переменная



# Фазовая диаграмма воды



Область диаграммы	Фазы однокомпонентной системы	Вариантность системы	Число фаз
Точка <b>O</b>	Жидкость – пар – твердая фаза	$f = 1 - 3 + 2 = 0$	3
Линия <b>OB</b>	Жидкость – твердая фаза	$f = 1 - 2 + 2 = 1$	2
Линия <b>OC</b>	Жидкость – пар	$f = 1 - 2 + 2 = 1$	2
Линия <b>OA</b>	Твердая фаза – пар	$f = 1 - 2 + 2 = 1$	2
Область <b>AOB</b>	Твердая фаза (лед)	$f = 1 - 1 + 2 = 2$	1
Область <b>BOC</b>	Жидкость	$f = 1 - 1 + 2 = 2$	1
Область <b>AOC</b>	Пар	$f = 1 - 1 + 2 = 2$	1
Точка <b>K</b>	Фазы исчезают	–	–

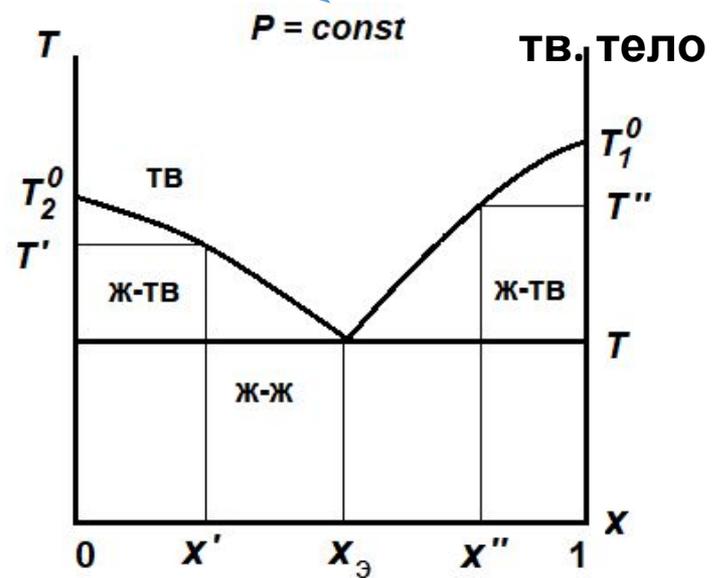
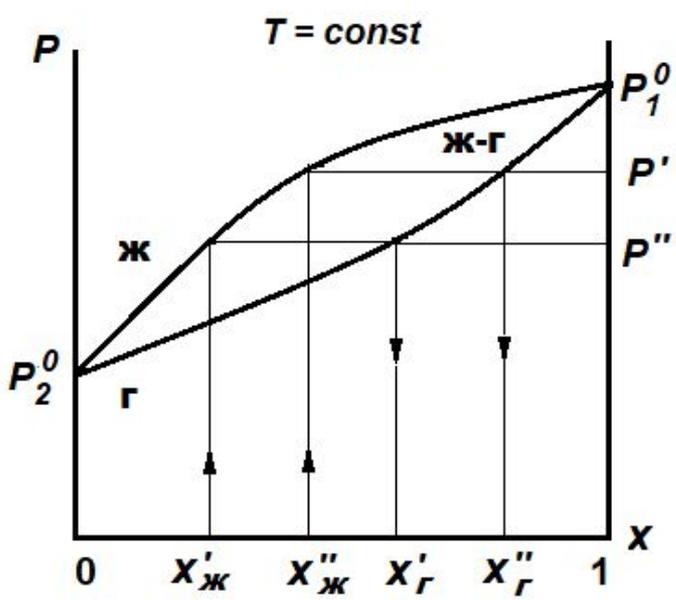
Вариантность системы

$$f = n - \varphi + 2$$



# Примеры фазовых диаграмм бинарных систем (проекция полных диаграмм)

Жидкость – газ      *Условие ТД - равновесия*      Жидкость – жидкость

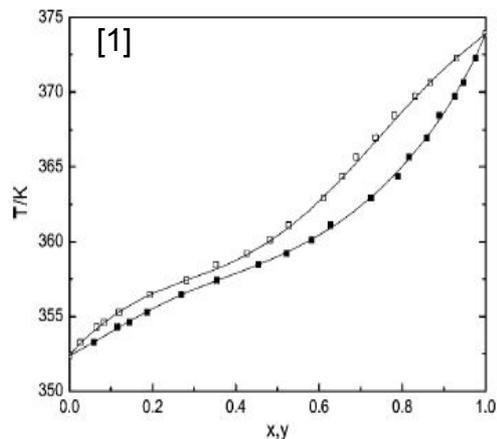


$x', x''$  - равновесные составы сосуществующих фаз  
 $P', P''$  - давление и  $T', T''$  - температура (при ТД - равновесии)

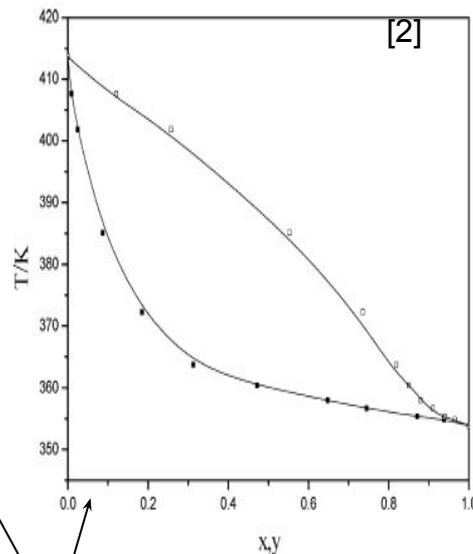


# Диаграммы жидкость – пар бинарных систем

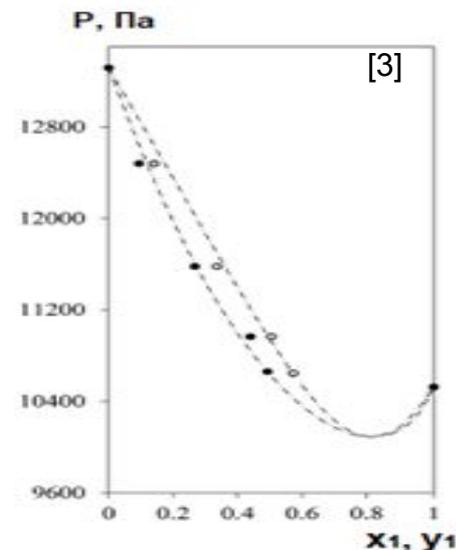
Уксусная кислота (1) –  
изопрпенилацетат (2) 60 кПа



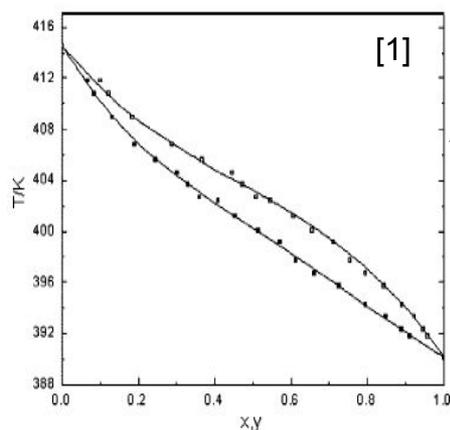
Циклогексан (1) – ацетил-  
ацетон (2) 101.3 кПа



1, 2- Дихлорэтан (1) –  
тетрагидропиран (2) 298.15 К



Уксусная кислота (1) –  
ацетилацетон (2) 101.3 кПа



Зеотропные системы

Азеотропная система

Системы неидеальные

[1] J. Chem.Eng. Data. 2009. doi:10.1021/je800345j  
[2] J. Chem.Eng. Data. 2010. doi:10.1021/je900669t  
[3] J. Chem. Eng. Data. 2018. doi:10.1021/acs.jced.7b01091

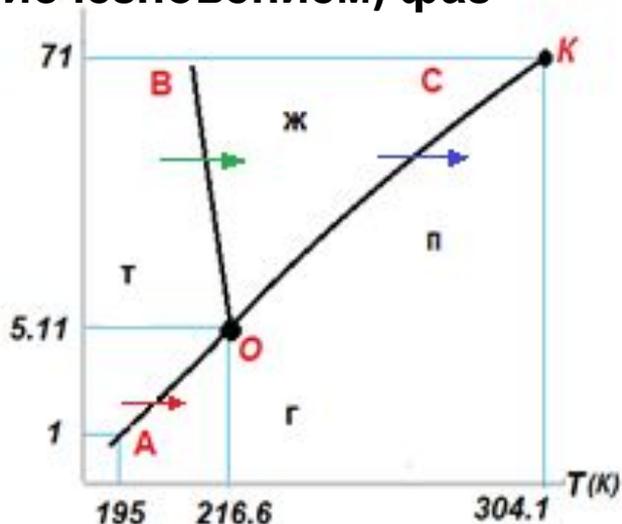


# Фазовые переходы 1-го рода

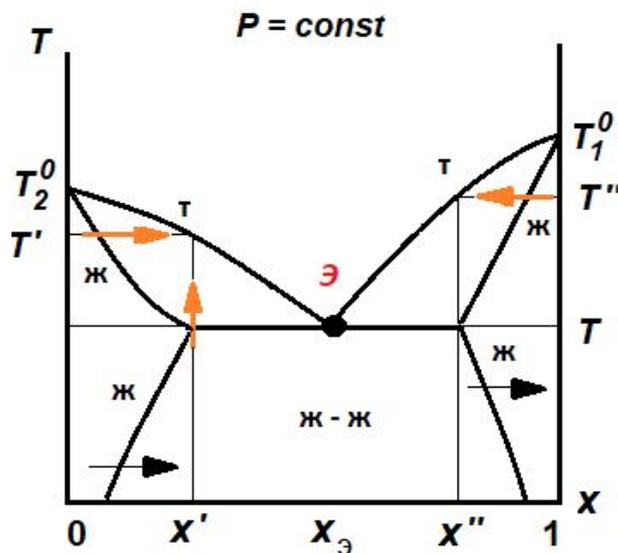
**Фазовый переход (ФП)** – переход вещества из одной термодинамической

фазы в другую при изменении интенсивных параметров ( $T, P, x$ ).

**ФП первого рода** – меняются свойства фаз, определяемые количеством вещества (плотность, объем). ФП сопровождается изменением агрегатного состояния **появлением (исчезновением) фаз**



- тв. фаза → газ
- тв. фаза → жидкость
- жидкость → пар



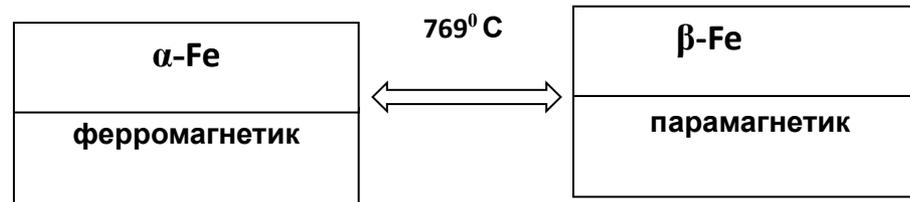
- одна жидкая фаза →
  - две жидкие фазы
  - жидкость → тв. фаза
- 20



## Фазовые переходы 2-го рода

**ФП второго рода** не сопровождаются изменением числа и агрегатного состояния фаз, связаны со структурными перестройками вещества под воздействием внешнего параметра. При ФП второго рода объем, плотность фаз не меняются.

Эти ФП связывают с изменением состояния симметрии: до ФП симметрия выше, после ФП – ниже.

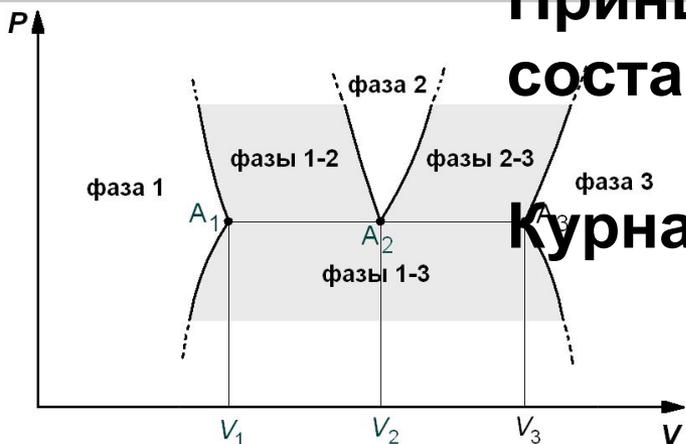


*Примеры:*

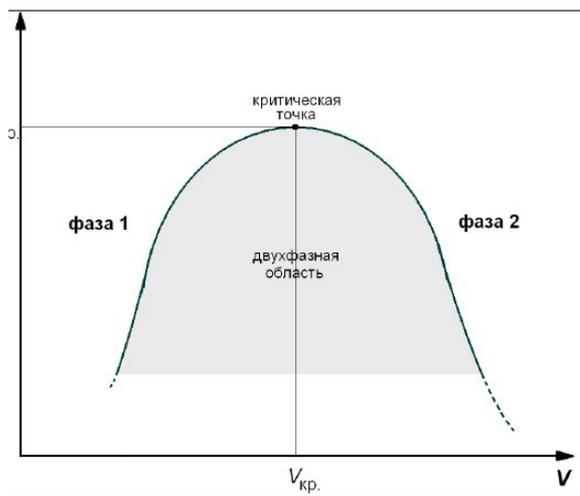
- структурные перестройки кристаллов;
- переходы в состояние сверхпроводимости, сверхтекучести;
- ферромагнетик – парамагнетик;
- диэлектрик - сегнетоэлектрик



# Принципы построения диаграмм состав –



A1-A2-A3 равновесие трех фаз;  
тройная точка на диаграмме P-T



$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = 0$$

**Принцип непрерывности (Н.С. Курнаков):**

при непрерывном изменении параметров свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно; свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа фаз в системе

**Принцип соответствия:**

каждой фазе находящейся в равновесии, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ.

Размерность образа соответствует вариантности равновесия

**Вариантность TR** – число независимых переменных, достаточное для описания

термодинамического состояния равновесной системы



## **Вопросы для самоконтроля:**

- 1. Дать определения термодинамической системы, термодинамической фазы, фазового перехода.*
- 2. Определить максимальное число сосуществующих фаз при термодинамическом равновесии системы, содержащей один, два или три компонента. Привести примеры.*
- 3. Вариантность равновесия. Примеры определения вариантности для однокомпонентных и бинарных систем.*
- 4. Определить число степеней свободы для фаз и линий фазовых переходов однокомпонентных систем: вода, гелий.*
- 5. На каких фазовых переходах основаны массообменные процессы разделения веществ в технологиях органических продуктов?*
- 6. Какие массообменные процессы используются для разделения бинарных жидких смесей; для очистки газов от вредных примесей?*
- 7. Принципы построения фазовых диаграмм.*



Спасибо за  
внимание!