

4. Химия сверхкритических жидкостей

Семинар

4. Химия сверхкритических жидкостей

Целями данного семинара являются:

- Ознакомление со свойствами сверхкритических флюидов (СКФ)
- Отработки навыков оценки критических параметров веществ

Р-Т-Диаграмма состояния однокомпонентных систем

Типичная диаграмма

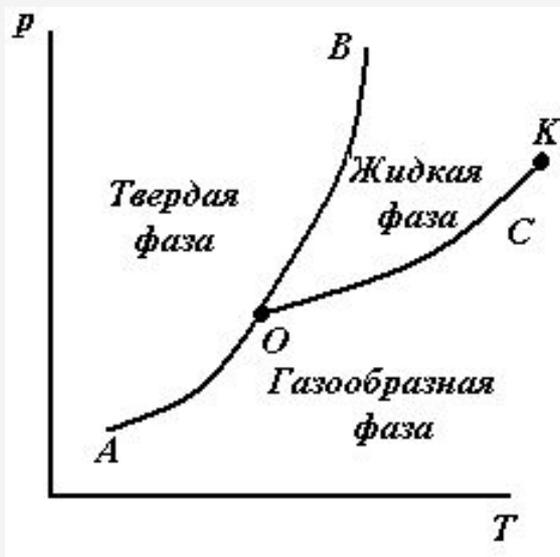


Рис. 1.

$$\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} > 0; dp/dt > 0;$$

$$p \uparrow - t_{\text{пл}} \uparrow$$

Аномалия

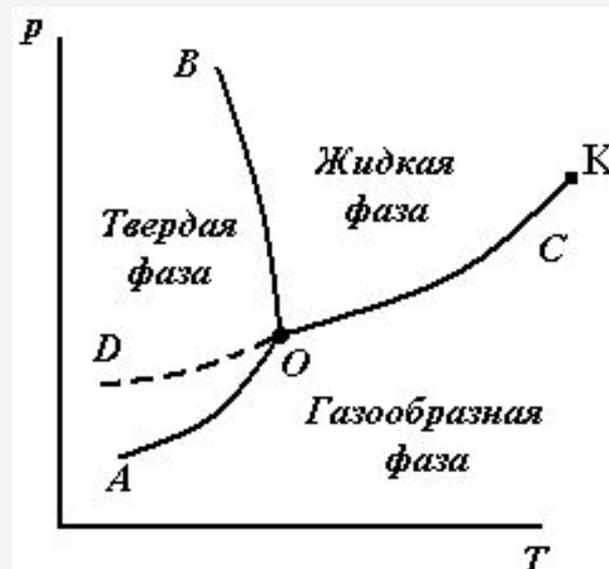


Рис. 2.

$$\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} < 0; dp/dt < 0;$$

$$p \uparrow - t_{\text{пл}} \downarrow (\text{H}_2\text{O}, \text{Bi}, \text{Sb})$$

Р-Т-Диаграмма состояния однокомпонентных систем

1. Для большинства веществ для кривой плавления **OB** $dp/dt > 0$ и при повышении давления температура плавления **увеличивается**, рис. 1. Для некоторых веществ (H_2O , Bi , Sb) наблюдается «аномальный» ход кривой **OB** : $dp/dt < 0$ и при повышении давления температура плавления **уменьшается**, рис. 2.

P-T-Диаграмма состояния однокомпонентных систем

2. В случае веществ, для которых характерна диаграмма, представленная на рис. 2 при плавлении происходит **уменьшение** объема, а при затвердевании – его **увеличение**.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{H_{\phi.n.}} < 0.$$

(Уравнение Клапейрона – Клаузиуса)

Р-Т-Диаграмма состояния однокомпонентных систем

Задание 1.

Объясните, почему при замерзании воды происходит увеличение объёма.

Что представляет собой кривая равновесия OD на диаграмме, рис. 2?

Все решают самостоятельно!

Р-Т-Диаграмма состояния однокомпонентных систем

Задание 1.

Объясните, почему при замерзании воды происходит увеличение объёма. Что представляет собой кривая равновесия OD на диаграмме, рис. 2?

Ответ:

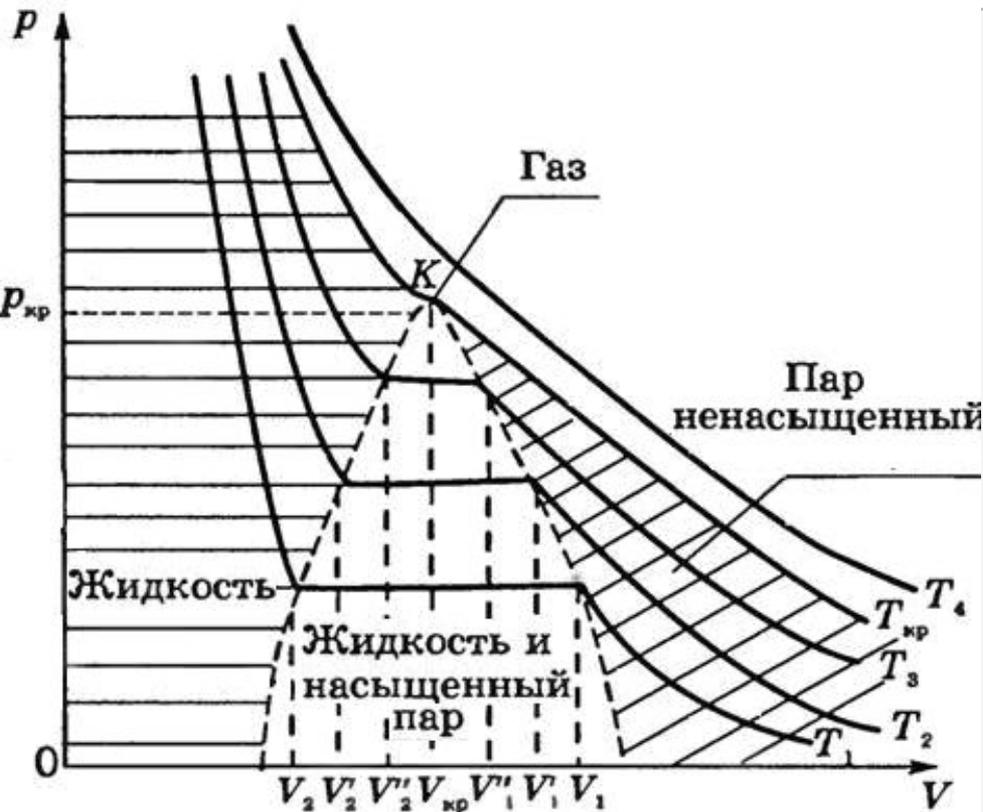
Для кривой OB (рис. 2) $dp/dt < 0$.

Поэтому $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{ТВ}} < 0$ и $V_{\text{ТВ}} > V_{\text{ж}}$.

OD – кривая равновесия переохлажденная
жидкость-лед.

Изотермический процесс сжатия пара

PV-Диаграмма однокомпонентных систем



Изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа наличием горизонтального участка - области существования двухфазной системы: насыщенного пара и жидкости

***PV*-Диаграмма состояния однокомпонентных систем**

Задание 2.

Объясните, как при повышении температуры изменяется объём, при котором начинается конденсация газа и объём, занимаемый жидкостью после того, как весь пар конденсируется.

Все решают самостоятельно!

***PV*-Диаграмма состояния ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ**

Задание 2.

Объясните, как при повышении температуры изменяется объём, при котором начинается конденсация газа и объём, занимаемый жидкостью после того, как весь пар конденсируется?

Ответ:

Чем выше температура, тем меньше объём, при котором начинается конденсация газа.

Чем выше температура, тем больше объём, занимаемый жидкостью после того, как весь пар конденсируется.

Критические параметры

- Давление насыщенного пара какого-либо вещества при его критической температуре называется **критическим давлением** $P_{кр}$. Оно является *наибольшим* возможным давлением насыщенных паров вещества.
- Объем, который занимает вещество при $P_{кр}$ и $t_{кр}$, называется **критическим объемом** $V_{кр}$. Это *наибольший объем*, который может занимать имеющаяся масса вещества в жидком состоянии.

4.2. Критическое состояние

Критическая точка — сочетание значений температуры и давления (или температуры и молярного объема), при которых **исчезает различие** в свойствах жидкой и газообразной фаз вещества. В критической точке $\rho_{\text{ж}} = \rho_{\text{пар}}$, а **поверхностное натяжение** жидкости падает до нуля. Поэтому **исчезает граница раздела** фаз жидкость-пар.

В окрестностях $T_{кр.}$ наблюдаются следующие критические явления:

- Плотность жидкости равна плотности пара,
- Поверхностное натяжение жидкости падает до нуля — исчезает граница раздела фаз жидкость-пар.
- Происходят флуктуации плотности,
- Резко усиливается рассеяние света (при достижении размеров флуктуаций порядков сотен нанометров — длин волн света—вещество становится непрозрачным)
- Наблюдается критическая опалесценция (рассеивание света)
- Усиление поглощения звука Усиление поглощения звука и рост его дисперсии.
- Изменение характера броуновского движения.
- Аномалии вязкости Аномалии вязкости, теплопроводности, замедление установления теплового равновесия

Критические параметры

Фор- мула	$t_{кр},$ °C	$P_{кр},$ атм	$\rho_{кр},$ г/см ³	$V_{кр},$ см ³
He	-267,9	2,3	0,0693	57,7
H ₂	-239,9	12,81	0,031	64,5
N ₂	-147,0	33,5	0,311	90,0
O ₂	-118,4	50,1	0,41	78,0

Критические параметры

Формула	$t_{кр},$ °C	$P_{кр},$ атм	$\rho_{кр},$ г/см ³	$V_{кр},$ см ³
He	16,6	58,4	1,110	118,3
CO ₂	31,6	72,9	0,468	94,0
NH ₃	132,4	111,5	0,235	52,9
H ₂ O	374,2	218,3	0,322	55,9

Критические параметры

Задание 3.

Как изменяется молярный объём жидкости при повышении температуры? Что такое критический молярный объём жидкости?

Все решают самостоятельно!

Критические параметры

Задание 3.

Как изменяется молярный объём жидкости при повышении температуры? Что такое критический молярный объём жидкости?

Ответ:

При повышении температуры молярный объём жидкости повышается. Критический молярный объём – это наибольший объём, который может занимать имеющаяся масса вещества в жидком состоянии.

Оценка критических параметров

Для 1 моля идеального газа $PV/RT=1$.

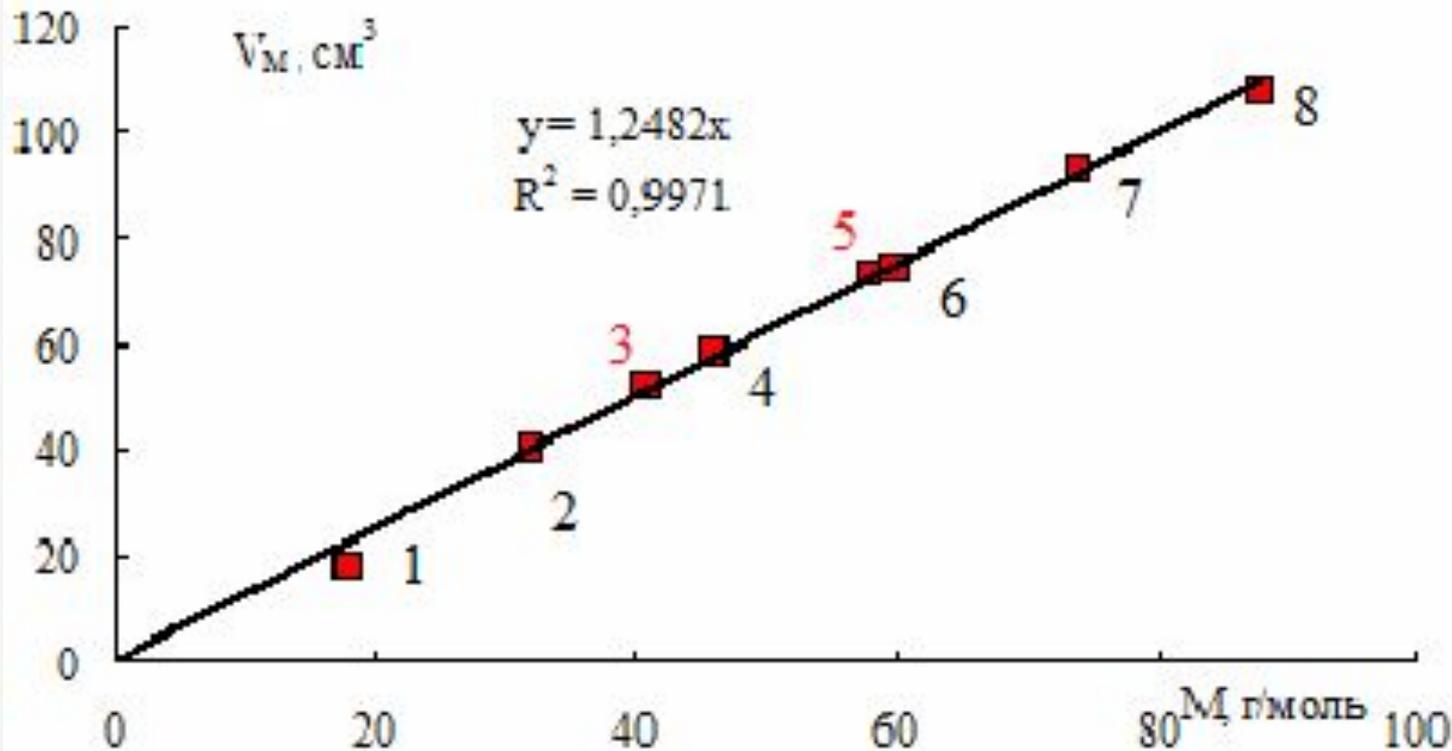
Параметры всегда можно подсчитать.

Для оценки критических параметров необходимо установить их взаимосвязь с характеристиками веществ, в частности с их **молярной массой**.

Молярный объем растворителя:

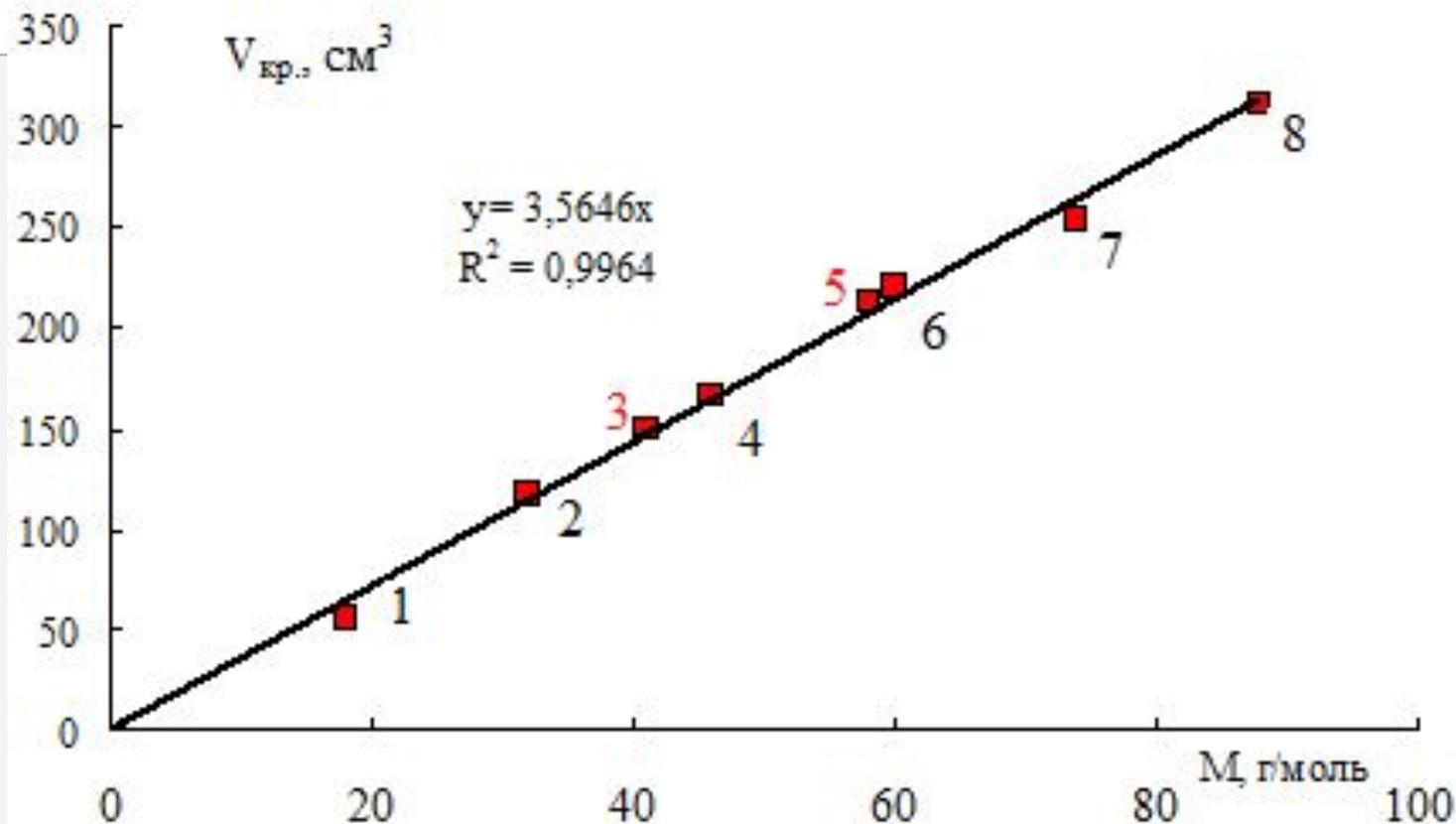
$$V_M = M/\rho; \text{CH}_3\text{OH}: V_M = 32/0,7915 = 40,4 \text{ см}^3.$$

Молярный объем растворителя V_M



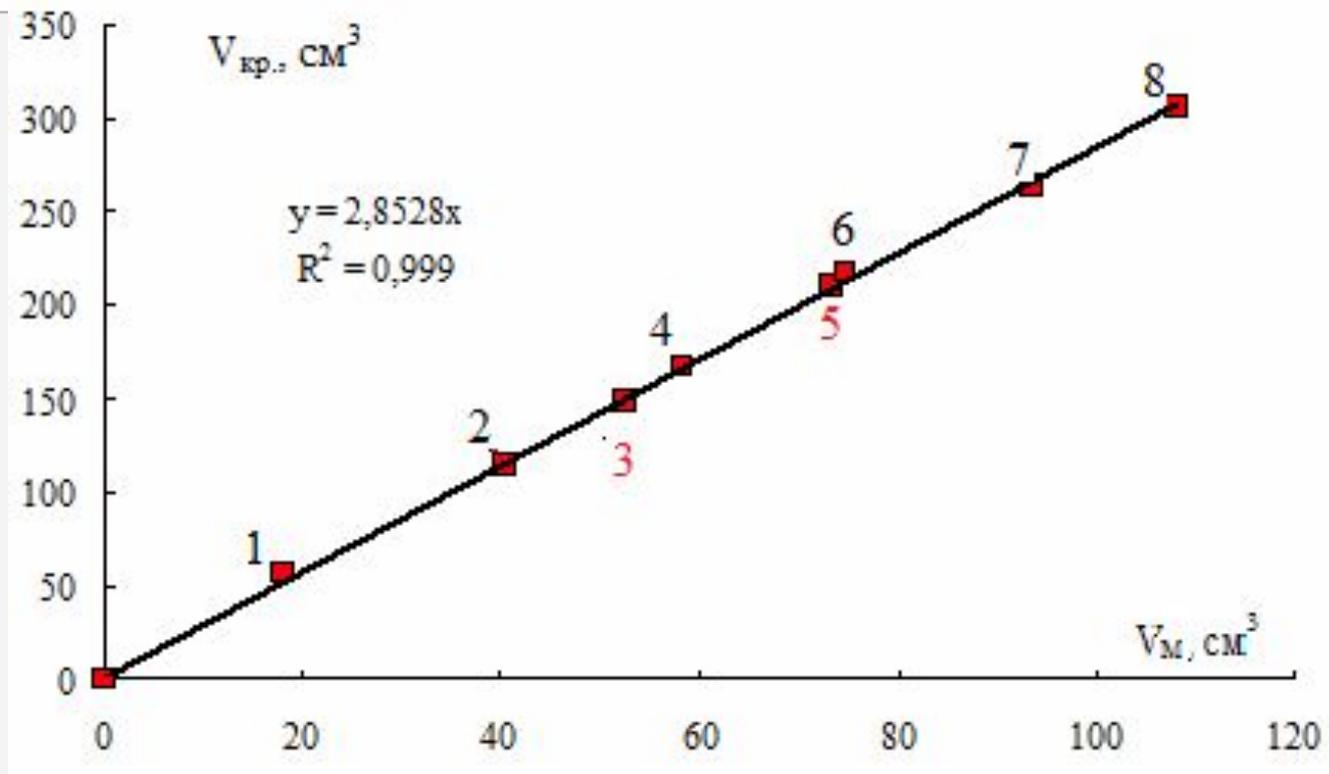
1-вода, 2-метанол, 3-ацетонитрил (CH_3CN),
4-этанол, 5-ацетон (CH_3)₂CO, 6-пропанол,
7-бутанол, 8-амиловый спирт

Критический объем вещества



1-вода, 2-метанол, 3-ацетонитрил (CH₃CN),
4-этанол, 5-ацетон (CH₃)₂CO, 6-пропанол,
7-бутанол, 8-амиловый спирт

Критический объем вещества



1-вода, 2-метанол, 3-ацетонитрил (CH_3CN),
4-этанол, 5-ацетон ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 6-пропанол,
7-бутанол, 8-амиловый спирт

Критический объем вещества

Если зависимость молярного объема V_M от молярной массы M описывается уравнением

$$V_M = 1,25 \cdot M,$$

то критический объем $V_{кр}$ вещества можно рассчитать (оценить) по уравнению:

$$V_{кр} = 2,85 \cdot V_M = 3,56 \cdot M.$$

Пример. Этанол. $M=46$ г/моль.

$$V_{кр} = 3,56 \cdot 46 = 164 \text{ см}^3. \text{ В таблицах – } 167 \text{ см}^3$$

Критические параметры

Задание 4.

Критический молярный объём $V_{\text{кр}}$ жидкости можно оценить исходя из её молярной массы. Оцените на основе молярной массы критический объём ацетона и сравните полученную величину с табличным значением ($V_{\text{кр}} = 213 \text{ см}^3$).

Все решают самостоятельно!

Критические параметры

Задание 4.

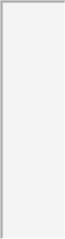
Критический молярный объём V_M жидкости можно оценить исходя из её молярной массы. Оцените на основе молярной массы критический объём ацетона и сравните полученную величину с табличным значением ($V_M = 213 \text{ см}^3$).

Решение:

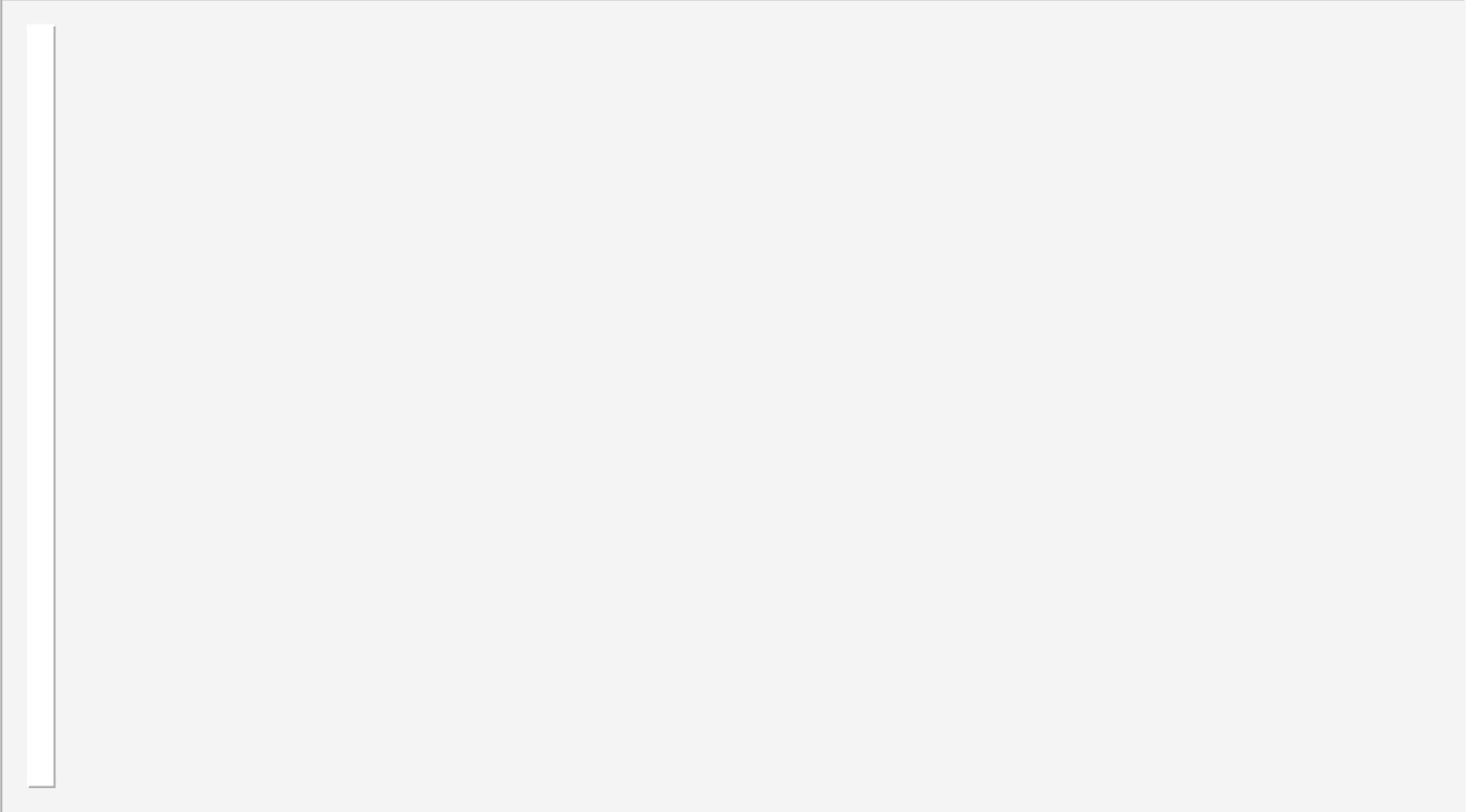
$$M(\text{ацетона}) = 58 \text{ г/моль.}$$

$$V_{\text{кр}} = 3,56 \cdot 58 = 206,5 \text{ см}^3.$$

Погрешность расчета – 3 %



Оценка критических параметров



Оценка критических параметров

Оценка критических параметров

Задание 5.

Критические параметры пропена: $P_{кр.} = 45$ атм., а $V_{кр} = 180 \text{ см}^3$. Оцените критическую температуру пропена и сравните полученную величину с табличным значением ($t_{кр} = 91,8 \text{ }^\circ\text{C}$).

Все решают самостоятельно!

Оценка критических параметров

Задание 5.

Критические параметры пропена: $P_{кр.} = 45,6$ атм., а $V_{кр} = 181$ см³. Оцените критическую температуру пропена и сравните полученную величину с табличным значением ($t_{кр} = 91,8$ °С).

Решение:

$$P_{кр} V_{кр} / RT_{кр} = \mathbf{0,28}; T_{кр} = P_{кр} V_{кр} / 0,28 R$$

$$T_{кр} = 45,6 \cdot 0,181 / (0,28 \cdot 0,082) = 359 \text{ К.}$$

Погрешность расчета – 1,6 %

Оценка критических параметров

Задание 6.

Плотность находящегося в критическом состоянии пропанола равна $0,2727 \text{ г/см}^3$, а критическая температура – $264 \text{ }^\circ\text{C}$.

Оцените критическое давление пропанола сравните полученную величину с табличным значением ($P_{\text{кр}} = 50,2 \text{ атм.}$).

Все решают самостоятельно!

Оценка критических параметров

Задание 6.

Плотность находящегося в критическом состоянии пропанола равна $0,2727 \text{ г/см}^3$, а критическая температура – $264 \text{ }^\circ\text{C}$. Оцените критическое давление пропанола сравните полученную величину с табличным значением ($P_{\text{кр}} = 50,2 \text{ атм.}$).

Решение:

$$V_{\text{кр}} = 60 / 0,2727 = 220 \text{ см}^3. \quad P_{\text{кр}} V_{\text{кр}} / RT_{\text{кр}} = \mathbf{0,24};$$
$$P_{\text{кр}} = 0,24 RT_{\text{кр}} / V_{\text{кр}} = 0,24 \cdot 0,082 \cdot 537 / 0,22 = 48,0$$

Погрешность расчета – $4,4 \%$

$$V_{\text{кр}} = 3,56 \text{ М}, \text{ а } P_{\text{кр}}, T_{\text{кр}} ?$$

**Для кислородсодержащих
органических соединений
(спирты, альдегиды, кетоны)**

$$P_{\text{кр}} V_{\text{кр}} / RT_{\text{кр}} = 0,24 \pm 0,02$$

$$V_{\text{кр}} (\text{см}^3) = 3,56 \text{ М}. V_{\text{кр}} (\text{м}^3) = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ М} \text{ Тогда:}$$

$$P_{\text{кр}} / T_{\text{кр}} = 0,24R / V_{\text{кр}} = 0,24 \cdot 0,082 / 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ М} = 5,53 / \text{М}$$

$$T_{\text{кр}} / P_{\text{кр}} = (0,18 \pm 0,02) \cdot \text{М}; \quad \pm 10\%$$

$$\text{Этанол: } T_{\text{кр}} / P_{\text{кр}} = 516,3; 63,8 = 8,09. 8,09:46 = 0,176. \quad 2\%$$

Оценка критических параметров

Задача 7.

Критическая температура пропанола равна 264 °С. Оценить другие критические параметры этого спирта и сравните их с табличными значениями ($P_{кр} = 50,2$ атм. (2,4%); $V_{кр} = 220$ см³. (3,2 %))

Все решают самостоятельно!

Оценка критических параметров

Задача 7.

Критическая температура пропанола равна 264 °С. Оценить другие критические параметры этого спирта и сравните их с табличными значениями ($P_{кр} = 50,2$ атм. (2,4%); $V_{кр} = 220$ см³. (3,2 %))

Решение.

$$T_{кр} / P_{кр} = 0,18 \cdot M. \quad P_{кр} = T / (0,18M) = 537 / (0,18 \cdot 60) = 49,7 \text{ атм.}$$

$$P_{кр} V_{кр} = 0,24 RT_{кр}. \quad V_{кр} = 0,24 RT_{кр} / P_{кр}.$$
$$V_{кр} = 0,24 \cdot 0,082 \cdot 537 / 49,7 = 0,213 \text{ л.}$$

Справочные данные:

$$P_{кр} = 50,2 \text{ атм. (1,0 %);} \quad V_{кр} = 220 \text{ см}^3. (3,2 \%)$$

Критическое состояние

Следующий шаг

Необходимо оценить расстояние между молекулами вещества d_k и сравнить его с расстоянием в идеальном газе d_g и в жидком состоянии d_j

1. Расстояние между молекулами в идеальном газе

Идеальным газ при нормальных условиях и занимает объем

$$V_0 = 22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Будем считать кубиками объемы, в которых будут находиться молекулы идеального газа.

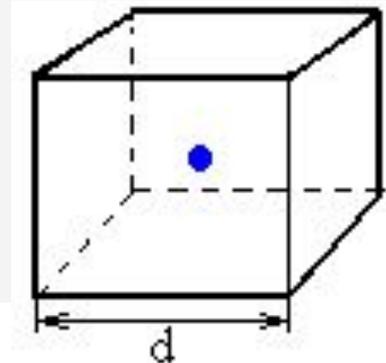
1. Расстояние между молекулами в идеальном газе

Определим объем одного такого кубика (в котором находится одна молекула газа):

$$V_1 = V_0 / N_a = 22,4 \cdot 10^{-3} / (6 \cdot 10^{23}) = 37,3 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3.$$

Ребро куба равно

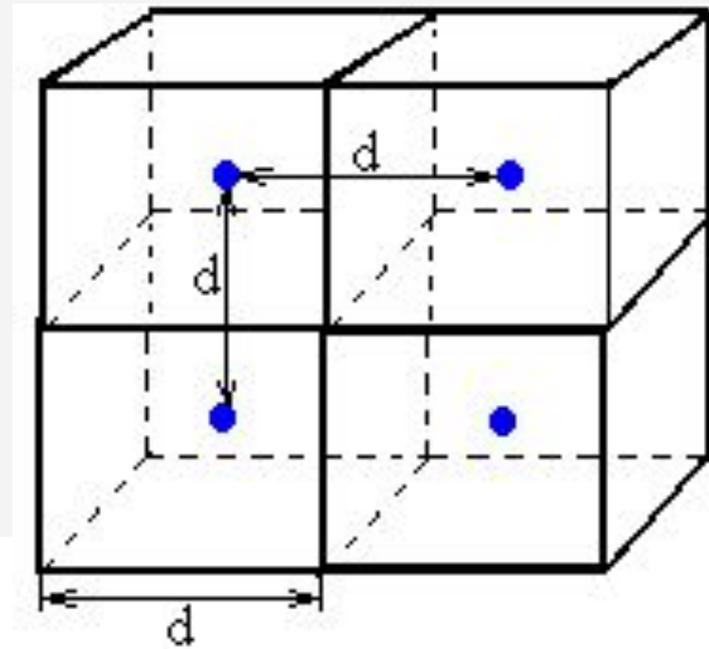
$$d = 33,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$



1. Расстояние между молекулами в идеальном газе

Считая, что молекулы газа находятся в центрах кубиков, получаем среднее расстояние между молекулами в газе, равное $33,4 \cdot 10^{-10}$ м (**33,4** Å).

Эта величина
для всех газов
при н.у. **одинакова!**



2. Расстояние между молекулами в жидкой фазе

2.1. Вода

В результате конденсации пара 1 моль воды при н.у. займет объем, равный $18 \text{ см}^3 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Объем, приходящийся на одну молекулу воды равен

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 10^{-6} / (6 \cdot 10^{23}) = 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

2. Расстояние между молекулами воды в жидкой фазе

«Ребро куба» d

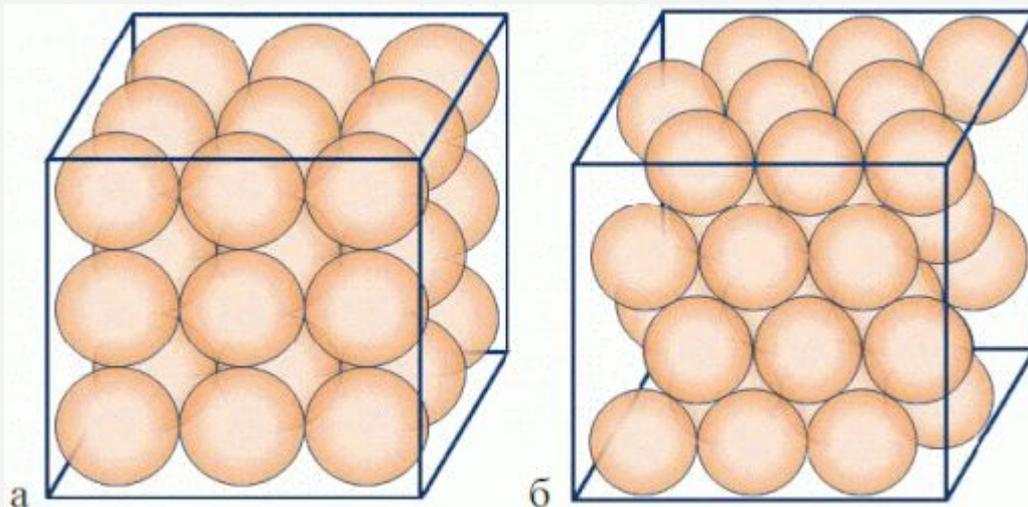
$$d = (V(\text{H}_2\text{O}))^{1/3} = 3,11 \cdot 10^{-10} \text{ м} = \mathbf{3,11 \text{ \AA}}.$$

Полученная величина близка к значению $d(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{2,76 \text{ \AA}}$. Отличие величин связано с тем, что имеет место «плотная упаковка шаров» – молекул H_2O .

В результате уменьшается величина d .

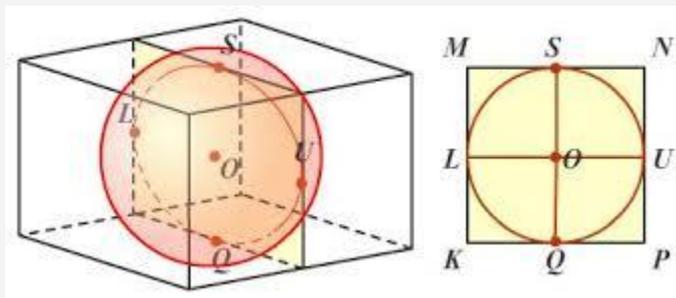
2. Расстояние между молекулами воды в жидкой фазе

Молекула не занимает весь объем куба. Если шар вписан в куб, то он занимает только часть объема куба. При этом шары могут различным образом располагаться в кубе:



2. Расстояние между молекулами воды в жидкой фазе

Определим, какую часть объема занимает шар, вписанный в куб.



$$V_{\text{шар}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \pi d^3 / 6 = 0,523; \quad V_{\text{куб}} = d^3.$$
$$V_{\text{шар}} / V_{\text{куб}} = (\pi d^3 / 6) / d^3 = \pi / 6 = 0,523.$$

Вписанный в куб шар занимает
всего **52,3 %** его объема.

2. Расстояние между молекулами воды в жидкой фазе

Для степени заполнения **52,3 %**

$V(\text{H}_2\text{O})$ будет равен не $30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$,

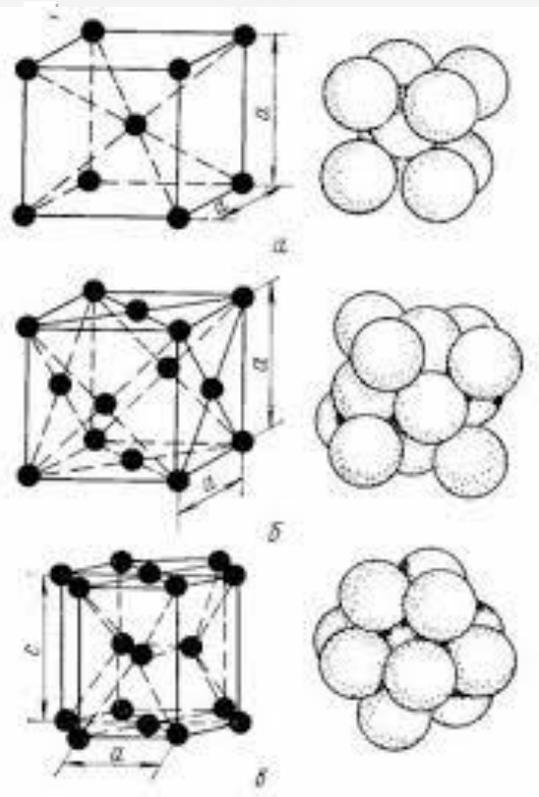
а $V(\text{H}_2\text{O}) = 30 \cdot 10^{-30} \cdot 0,523 = 15,7 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$.

Тогда $d = (V(\text{H}_2\text{O}))^{1/3} = 2,50 \cdot 10^{-10} \text{ м} = \mathbf{2,50 \text{ \AA}}$.

Полученная величина немного меньше
диаметра молекулы **воды**

$d(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{2,76 \text{ \AA}}$. H_2O .

2. Расстояние между молекулами воды в жидкой фазе



В теории кристаллических решеток **степень заполнения** в зависимости от типа решетки и составляет **52%** для кубической гранецентрированной, **68%** для объемоцентрированной и **74%** для гранецентрированной решетки.

2. Расстояние между молекулами воды в жидкой фазе

Для гранецентрированной решетки:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 30 \cdot 10^{-30} \cdot 0,74 = 22,2 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$$

Тогда $d = (V(\text{H}_2\text{O}))^{1/3} = 2,81 \cdot 10^{-10} \text{ м} = \mathbf{2,81 \text{ \AA}}$.

Полученная величина близка к значению

$$d(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{2,76 \text{ \AA}}. \text{H}_2\text{O}.$$

Для этой величины ($2,76 \text{ \AA}$) степень

заполнения получается равной **70%**

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 30 \cdot 10^{-30} \cdot 0,7 = 21 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3. \mathbf{d = 2,76 \text{ \AA}}$$

2. Расстояние между молекулами в жидкой фазе

В общем виде для молярного объема V_M

$$V_1 = 0,7V_M / N_a = 0,7V_M / (6 \cdot 10^{23}) = \\ = 1,162 \cdot 10^{-24} V_M \text{ см}^3.$$

$$d = (1,162 \cdot 10^{-24} V_M)^{1/3} = \\ = 1,051 \cdot 10^{-8} (V_M)^{1/3} \text{ см}.$$

Метанол: $V_M = 40,4 \text{ см}^3$

$$d = 1,051 \cdot 10^{-8} (40,4)^{1/3} = \\ = 1,051 \cdot 10^{-8} \cdot 3,431 = 3,61 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3,61 \text{ \AA}$$

2. Расстояние между молекулами в жидкой фазе ($V=0,7V_{\text{куб}}$)

Поступая аналогичным образом получаем:

Растворитель	M, г/моль	$V_M, \text{см}^3$	d, Å
1. Вода	18	18,0	2,76
2. Метанол	32	40,4	3,61
3. Этанол	46	58,3	4,08
4. Пропанол	60	74,6	4,42
5. Бутанол	75	93,5	4,77
6. Амиловый	88	108	5,01
7. Ацетон	58	73,4	4,40
8. Ацетонитрил	41	52,4	3,94

3. Критическое состояние.

Расстояние между молекулами

Расчет $d_{\text{кр}}$.

$$V_1 = V_{\text{кр}} / N_a = V_{\text{кр}} / (6 \cdot 10^{23}) = 1,66 \cdot 10^{-24} V_{\text{кр}} \text{ см}^3$$

$$d = (1,66 \cdot 10^{-24} V_{\text{кр}})^{1/3} = 1,184 (V_{\text{кр}})^{1/3} \text{ см}$$

$$\text{Вода: } V_{\text{кр}} = 55,9 \text{ см}^3.$$

$$d_{\text{кр}} = 1,184 \cdot (55,9)^{1/3} = 4,53 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 4,53 \text{ \AA}$$

3. Критическое состояние.

Расстояние между молекулами

Для $d_{кр} = 1,184 (V_{кр})^{1/3}$

Растворитель	M, г/моль	$V_{кр}$, см ³	$d_{кр}$, Å
1. Вода	18	55,9	4,53
2. Метанол	32	117	5,78
3. Этанол	46	167	6,52
4. Пропанол	60	220	7,15
5. Бутанол	75	254	7,50
6. Амилловый сп.	88	311	8,02
7. Ацетон	58	213	7,07
8. Ацетонитрил	41	150	6,29

Оценка критических параметров

Задача 8.

Молярный объём пропанола равен $74,6 \text{ см}^3$, а критический объём – 220 см^3 . Оцените расстояние между молекулами пропанола в жидком, газообразном (н.у.) и критическом состояниях.

Все решают самостоятельно!

Оценка критических параметров

Задача 8.

Молярный объём пропанола равен $74,6 \text{ см}^3$, а критический объём пропанола равен 220 см^3 . Оцените расстояние между молекулами пропанола в жидком, газообразном (н.у.) и критическом состояниях.

Решение.

$$d_{\text{ж}} = 1,051 (V_{\text{м}})^{1/3} = 1,051(74,6)^{1/3} = 4,42 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{Г}} (\text{н.у.}) = (V_{\text{о}}/N_{\text{а}})^{1/3} = 22,4 \cdot 10^{-3} / (6 \cdot 10^{23}) = 33,4 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{кр}} = 1,184 (V_{\text{кр}})^{1/3} = 1,184(220)^{1/3} = 7,15 \text{ \AA}$$

При переходе в критическое состояние $d_{\text{кр}}/d_{\text{ж}} = 1,6$

4. Химия сверхкритических жидкостей

**Рассмотренные вопросы
и варианты расчетных задач
входят в число заданий
контрольного теста по этому
разделу курса.**