

части α , что приводит к меньшему обогащению паровой фазы НКК. При критическом давлении $P_{кр}$ кривая равновесия фаз сольется с диагональю $x' = y'$ и различие равновесных паровой и жидкой фаз исчезнет.

Поэтому при проведении процессов с участием паровой и жидкой фаз внешнее давление должно быть возможно ниже критического.

Обратимся к изобарным температурным кривым (рис. II-13). При повышении давления, во-первых, повышается температура системы, во-вторых, кривые кипения и конденсации сближаются между собой, что так же связано с меньшим обогащением паровой фазы НКК. Аналогичным образом ведут себя и кривые на энтальпийной диаграмме (рис. II-14).

Кроме того, повышение давления системы может привести ее к отклонению от идеальности.

Эти обстоятельства следует учитывать при расчетах процессов перегонки и ректификации и выборе рабочего давления в системе.

РАВНОВЕСИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ЧАСТИЧНО ОТКЛОНЯЮЩИХСЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ

В отличие от идеальных растворов для двухкомпонентных систем, частично отклоняющихся от закона Рауля, парциальные давления компонентов и общее давление смеси при изменении концентрации изменяются не по прямой. Такие системы называются *нормальными растворами*. При этом смеси обладают положительным отклонением от закона Рауля, если парциальные давления и общее давление системы больше величин, вычисленных по закону Рауля. Если же парциальные давления компонентов и общее давление смеси оказываются меньше, чем для идеальных растворов, то такие смеси имеют отрицательное отклонение от закона Рауля.

На рис. II-15 приведены примеры подобных кривых в случае положительного и отрицательного отклонения от закона Рауля.

Для подобных систем кривая равновесия фаз и изобарные температурные кривые имеют тот же вид, что и для идеальных растворов, т.е. в этих системах температуры кипящей жидкости и насыщенных паров непрерывно повышаются с уменьшением концентрации НКК в жидкости и паре.

Кривая равновесия фаз смесей этого типа характеризуется тем, что концентрация НКК в паровой фазе всегда выше, чем в жидкости при любом составе жидкой фазы. Следовательно, кривая равновесия всегда выпуклая и не пересекает диагонали диаграммы $x' - y'$.

Для рассматриваемых систем парциальные давления компонентов могут быть определены по уравнениям

$$p_a = \gamma_a P_a x'$$

и

$$p_w = \gamma_w P_w (1 - x'),$$

где γ_a и γ_w — коэффициенты активности соответственно НКК и ВКК.