

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. С. ЦИКЛИС

**ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

СИСТЕМА АММИАК — МЕТАН — АЗОТ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 3 XI 1950)

В ряде работ (1-3) было показано, что двойные и тройные гомогенные газовые смеси, один из компонентов которых полярен, расслаиваются при определенных температуре и давлении на две фазы, т. е. ком-

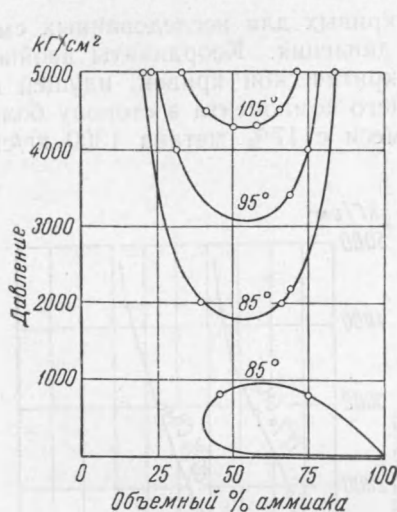


Рис. 1. Кривые равновесия газ—газ и жидкость—газ в системе, содержащей 17% CH_4 в смеси, освобожденной от аммиака

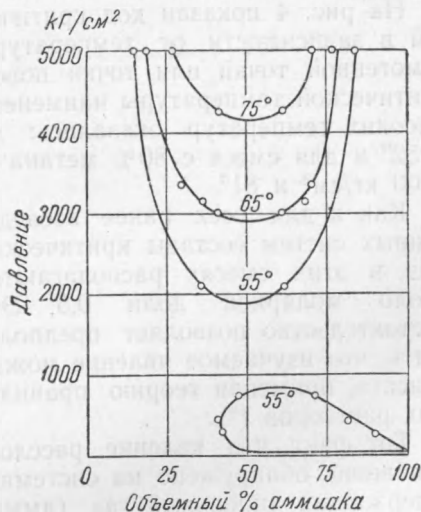


Рис. 2. Кривые равновесия газ—газ и жидкость—газ в системе, содержащей 80% CH_4 в смеси, освобожденной от аммиака

поненты газовой смеси становятся ограниченно растворимыми друг в друге. Явление расслоения было обнаружено на двойных смесях аммиака с азотом и аммиака с метаном, сернистого газа с азотом и тройных смесях аммиака с азотом и водородом.

Исследование тройных смесей аммиака, метана и азота, проведенное нами, показало, что эти смеси ведут себя точно таким же образом.

Методика эксперимента не отличалась от уже описанной ранее (1, 4). В результате экспериментов были получены данные, приведенные на рис. 1-4.

Кривые равновесия газ—газ по мере понижения температуры спускаются в область более низких давлений, где смыкаются с кривыми

равновесия жидкость — газ в так называемой двойной гомогенной точке ⁽⁵⁾.

Температура двойной гомогенной точки понижается по мере увеличения процента метана в смеси, что находится в полном согласии с ранее полученными данными ⁽²⁾.

Как видно из рис. 3, на котором приведена зависимость температуры двойной гомогенной точки от содержания метана в смеси, точки



Рис. 3. Зависимость температуры двойной гомогенной точки от содержания метана в смеси, освобожденной от аммиака

ложатся на прямую линию вместе с данными для смеси аммиак — азот и аммиак — метан.

На рис. 4 показан ход критических кривых для исследованных смесей в зависимости от температуры и давления. Координаты двойной гомогенной точки или точки поворота критической кривой, идущей от критической температуры наименее летучего компонента в сторону более высоких температур оказались: для смеси с 17% метана 1300 кг/см² и 52° и для смеси с 80% метана — 1200 кг/см² и 81°.

Как и для всех ранее исследованных систем составы критических фаз в этих смесях располагаются около молярной доли 0,5. Это обстоятельство позволяет предположить, что изучаемое явление можно описать, применяя теорию правильных растворов ⁽⁶⁾.

Тот факт, что явление расслоения вновь обнаружено на системах, содержащих дипольный газ (аммиак), подтверждает наше предположение о влиянии на осуществление этого явления наличия различных по интенсивности силовых полей компонентов газовой смеси.

В процессе исследования нами было обнаружено баротропное явление, т. е. случай, когда фаза более богатая аммиаком, имеет меньший удельный вес, чем фаза менее богатая аммиаком.

Мы смогли отметить также и давление, при котором происходят изменение плотности фаз и всплывание одной из фаз в другой.

Баротропное явление было обнаружено П. Е. Большаковым ⁽¹⁾ и нами ⁽²⁾ для систем аммиак — азот, аммиак — азот — водород и аммиак — метан (в последнем случае самого момента изменения плот-

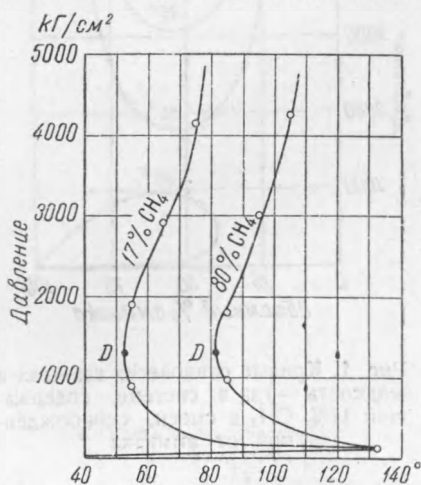


Рис. 4. Критические кривые для систем аммиак — метан — азот с 17% CH₄ и 80% CH₄ в смеси, освобожденной от аммиака

Насколько нам известно, описываемый случай баротропного явления в системах аммиак — метан — азот — это третий случай обнаружения баротропного явления в газах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский и П. Е. Большаков, ЖФХ, 15, 184 (1941).
² И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, ЖФХ, 17, 126 (1943). ³ Д. С. Циклис, ЖФХ, 21, 349 (1947). ⁴ Д. С. Циклис, Диссертация, Москва, 1943. ⁵ И. Д. Вандер-Ваальс и Ф. Констант, Курс термостатики, русск. перев. ОНТИ, 1936.
⁶ Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938.