

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 14 III 1951)

Критические фазы в бинарных системах, расположенные на участках критической кривой, примыкающих к критическим точкам чистых компонентов, являются, по необходимости, разбавленными, а в пределе и бесконечно разбавленными растворами одного из компонентов в другом.

Критические явления в бинарных системах могут наблюдаться в разбавленных (но не бесконечно разбавленных) растворах и тогда, когда критические фазы расположены на участках критической кривой, не включающих в себя критических точек чистых компонентов, — случаи равновесий жидкость — жидкость и кристалл — кристалл.

Летучести компонентов бинарного разбавленного раствора неэлектролитов выражаются уравнениями ⁽¹⁾:

$$RT \ln f_1 = RT \ln f_1^0 N_1 + AN_2^2, \quad (1a)$$

$$RT \ln f_2 = RT \ln KN_2 - A(1 - N_1^2). \quad (1b)$$

Нижние индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к растворителю и растворенному веществу; f — летучесть; K — коэффициент Генри; N — молярная доля; A — константа, зависящая от давления и температуры, но не от состава раствора. Верхний индекс ⁰ характеризует чистый растворитель.

Уравнения (1), хорошо передающие термодинамическое поведение разбавленных растворов неэлектролитов, не в состоянии, однако, отразить тот факт, что критические явления возможны в разбавленных (и даже в бесконечно разбавленных растворах). Действительно, если комбинировать уравнения (1) с уравнениями для критической фазы бинарного раствора ⁽¹⁾

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial N_2} \right)_{P,T} = 0, \quad (2a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial N_2^2} \right)_{P,T} = 0 \quad (3a)$$

или с эквивалентными уравнениями

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right)_{P,T} = 0, \quad (2b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial N_2^2} \right)_{P,T} = 0, \quad (3b)$$

то окажется, что состав критической фазы не зависит от давления

(температуры) и выражается уравнением

$$N_{1,c} = N_{2,c} = 0,5;$$

нижний индекс c характеризует критическую фазу.

Представляет интерес обобщить уравнения (1) с тем, чтобы они передавали и критические явления в разбавленных растворах.

Пусть обобщенные уравнения для летучести компонентов таковы, что

$$\left(\frac{\partial \ln(f_2/N_2)}{\partial N_2} \right)_{P,T} - \left(\frac{\partial \ln(f_1/N_1)}{\partial N_2} \right)_{P,T} = \varphi(N_2). \quad (4)$$

Как бы мало ни было значение $N_{2,c}$, в пределе, когда N_2 стремится к нулю, обобщенные уравнения для летучестей должны переходить в уравнения (1). Поэтому

$$\varphi(0) = -\frac{2A}{RT}; \quad \varphi'(0) = 0. \quad (A)$$

Когда давление равно давлению критической фазы и температура равна температуре критической фазы, то при N_2 , равном $N_{2,c}$, из обобщенных уравнений для летучестей должны вытекать уравнения (2) и (3). Поэтому

$$\varphi(N_{2,c}) = -\frac{1}{N_{1,c}N_{2,c}}; \quad \varphi'(N_{2,c}) = \frac{N_{1,c} - N_{2,c}}{N_{1,c}^2 N_{2,c}^2}. \quad (B)$$

Условия (A) и (B) позволяют интерполировать функцию $\varphi(N_2)$ полиномом Эрмита ⁽²⁾, который принимает значения функции $\varphi(N_2)$ и значения производной этой функции $\varphi'(N_2)$ в точках $N_2 = 0$ и $N_2 = N_{2,c}$.

Построив полином Эрмита*, мы можем затем, комбинируя уравнение (4) с уравнением Гиббса—Дюгема, найти в отдельности значения $\partial \ln(f_1/N_1)/\partial N_2$ и $\partial \ln(f_2/N_2)/\partial N_2$ и далее интегрированием получить обобщенные уравнения для летучестей компонентов разбавленного бинарного раствора неэлектролитов

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_1}{N_1} = \ln f_1^0 + \beta \left(N_2^2 - \frac{3N_2^4}{2N_{2,c}^2} + \frac{4N_2^5}{5N_{2,c}^3} \right) + \\ + \frac{5N_{1,c} - 1}{4N_{1,c}^2 N_{2,c}^3} N_2^4 - \frac{4N_{1,c} - 1}{5N_{1,c}^2 N_{2,c}^4} N_2^5, \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_2}{N_2} = \ln K - \beta \left[1 - N_1^2 - \frac{(1 + 3N_1)N_2^3}{2N_{2,c}^2} - \frac{(1 + 4N_1)N_2^4}{5N_{2,c}^3} \right] - \\ - \frac{5N_{1,c} - 1}{12N_{1,c}^2 N_{2,c}^3} (1 + 3N_1) N_2^3 + \frac{4N_{1,c} - 1}{20N_{1,c}^2 N_{2,c}^4} (1 + 4N_1) N_2^4, \end{aligned} \quad (5b)$$

где $\beta = A/RT$.

Легко убедиться в том, что уравнения (5) удовлетворяют уравнению Гиббса—Дюгема. Эти уравнения удовлетворяют и уравнению критической кривой ⁽¹⁾

$$d \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial N_2} \right)_{P=P_{1,c}, T=T_{1,c}} = 0$$

или

$$d \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} \right)_{P=P_c, T=T_c} = 0.$$

* О методах построения полиномов Эрмита см. ⁽²⁾.

Из уравнений (5) легко найти значения летучестей растворителя и растворенного вещества в критической фазе

$$\ln \frac{f_{1,c}}{f_1^0 N_{1,c}} = 0,3\beta N_{2,c}^2 + \frac{(9N_{1,c} - 1)N_{2,c}}{20N_{1,c}^2}, \quad (6a)$$

$$\ln \frac{f_{2,c}}{KN_{2,c}} = -\beta N_{2,c} + 0,3\beta N_{2,c}^2 - \frac{8N_{1,c} - 1}{12N_{1,c}^2} + \frac{(9N_{1,c} - 1)N_{2,c}}{20N_{1,c}^2}. \quad (6b)$$

Экспериментальный материал, которым можно воспользоваться для проверки уравнений (5) и (6), очень скуден.

Двухфазное равновесие кристалл — кристалл в системе палладий — водород (3) заканчивается критической фазой при $295,3^\circ$ и 19,88 атм. Атомная доля водорода в критической фазе равна 0,213.

Для изотермы всего на $0,3^\circ$ ниже критической изотермы изучена растворимость водорода в палладии при давлениях от 0,514 до 27,90 атм. Без сколь-нибудь заметной ошибки можно отождествить термодинамические свойства кристаллических фаз при обеих изотермах. Далее, хотя уравнения (5) выведены для критической изотермы и критической же изобары, в данном случае можно пренебречь влиянием давления на термодинамические свойства кристаллической фазы. Последнее замечание — водород при растворении в палладии распадается на атомы, поэтому летучесть водорода в кристаллической фазе пропорциональна корню квадратному из летучести газообразного водорода.

Откладывая на графике разность между $\ln f_2^{1/2} / N_2$ (f_2 — летучесть газообразного водорода, N_2 — атомная доля водорода, растворенного в палладии) и двумя последними членами правой части уравнения (5b) против выражения, являющегося коэффициентом при β , мы должны получить и действительно получаем прямую линию. По этому графику легко найти, что $K = 70,4 \text{ атм}^{1/2}$ (атомн. доля) $^{-1}$ и $\beta = 3,12$. По этим значениям K и β и по значению атомной доли водорода в критической фазе, равному 0,213, мы вычислили по уравнению (5b) зависимость между растворимостью водорода в палладии и летучестью (давлением)

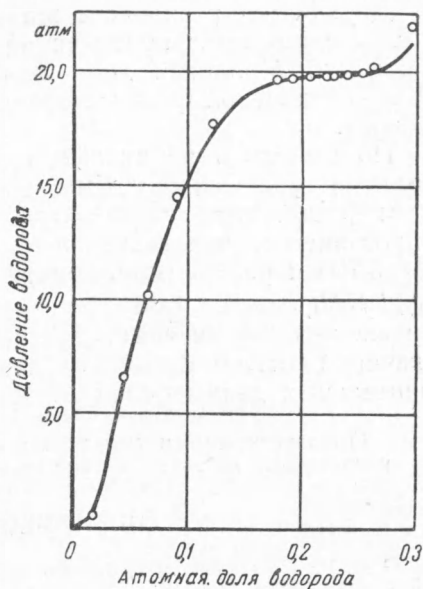


Рис. 1. Растворимость водорода в палладии при 295° . Точки — экспериментальные значения, кривая — вычисленные по уравнению (5b)

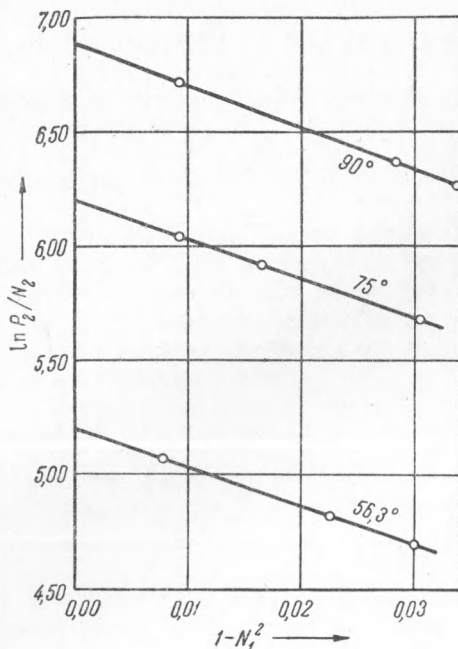


Рис. 2. Парциальные давления фенола над его разбавленными водными растворами

газообразного водорода (рис. 1). Совпадение между вычисленными и экспериментальными данными следует признать вполне удовлетворительным.

Двухфазное равновесие жидкость — жидкость в системе вода — фенол заканчивается критической фазой ⁽⁴⁾ при 66,8° (при атмосферном давлении). Молярная доля фенола в критической фазе равна 0,0917. Для критической фазы измерены также парциальные давления воды и фенола.

По данным о парциальном давлении фенола над его разбавленными водными растворами ⁽⁵⁾ мы вычислили по уравнению (16) значения K и β для трех температур: 56,3, 75 и 90° (рис. 2) и интерполированием нашли значения K и β для критической фазы. Для нее $K=5,70$ мм рт. ст. (мол. доля)⁻¹ и $\beta=16,8$. По уравнению (6а) значение $f_{1,c}/f_{1,N_{1,c}}$ равно 1,08 при экспериментальном значении 1,12, а по уравнению (6б) значение $f_{2,c}/KN_{2,c}$ равно 0,18 при экспериментальном значении 0,17. И в этом случае совпадение вычисленных и экспериментальных данных следует признать вполне удовлетворительным.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности

Поступило
14 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, М., 1946. ² В. Л. Гончаров, Теория интерполирования и приближения функций, М., 1934. ³ L. J. Gillespie and L. S. Galstaun, Journ. Am. Chem. Soc., 58, 2565 (1936). ⁴ A. N. Campbell and J. R. Campbell, ibid., 54, 2481 (1937). F. A. H. Schreinmakers, Zs. phys. Chem., 35, 459 (1900).