

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Ю. ГАМБУРГ

**ОБЪЕМНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ РАСТВОРОВ
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЧИСТОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 22 V 1951)

Разбавленные растворы вблизи критической точки чистого растворителя мало изучены, между тем, своеобразие поведения этих растворов заслуживает специального исследования.

Классическая теория критического состояния является лишь первым приближением к истинному познанию критического состояния вещества. Тем не менее, не охватывая всего своеобразия поведения вещества, она все же передает наиболее существенные стороны критических явлений. С этой точки зрения представляет интерес рассмотрение объемного поведения разбавленных растворов вблизи критической точки.

Общие термодинамические соотношения для растворов дают (1):

$$\bar{V}_2 = V - N_1 \frac{(\partial p / \partial N_2)_{T, V}}{(\partial p / \partial V)_{T, N_2}}$$

где \bar{V}_2 — парциальный мольный объем растворенного вещества, N_1 — мольная доля растворителя, N_2 — мольная доля растворенного вещества, V — мольный объем раствора, p — давление, T — температура.

В критической точке чистого растворителя производная $(\partial p / \partial N_2)_{T, V}$ имеет конечное значение, а производная $(\partial p / \partial V)_{T, N_2}$ равна нулю (2). Поэтому \bar{V}_2 , т. е. парциальный мольный объем растворенного вещества при его равной нулю мольной доле, в критической точке чистого растворителя равен бесконечности; знак этой бесконечности определяется знаком производной $(\partial p / \partial N_2)_{T, V}$.

До последнего времени эти положения, вытекающие из классических представлений о критическом состоянии вещества, не могли быть подтверждены экспериментально для газовых растворов из-за отсутствия возможности непосредственных измерений объемных соотношений в разбавленных растворах.

Вычисление значений парциальных мольных объемов по одним только данным о растворимости не может быть произведено, как это показали И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская (3), И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова (4). Непосредственные экспериментальные измерения парциальных мольных объемов по известным методам изучения сжимаемости чистых веществ и концентрированных растворов не могут дать удовлетворительных результатов в случае разбавленных растворов, так как величина погрешности может перекрыть величину изучаемого эффекта.

Нами предложена новая методика одновременного изучения объемных и фазовых отношений в газовых растворах, основанная на принципе дифференциального волюмометра⁽⁵⁾. Эта методика дает возможность непосредственного измерения парциальных мольных объемов в разбавленных газовых растворах при давлениях от нормального до нескольких тысяч атмосфер. Погрешность при измерении значений парциальных мольных объемов доходит до 5⁰/₀.

Воспользовавшись этой методикой, мы решили измерить парциальные мольные объемы в разбавленных растворах вблизи критической точки чистого растворителя. В качестве объекта изучения была взята система углекислый газ — бензол при температуре 31,1° и давлениях: 5,84; 15,5; 30; 49,4 атм.

Мы выбрали систему CO₂ — бензол, так как для этой системы

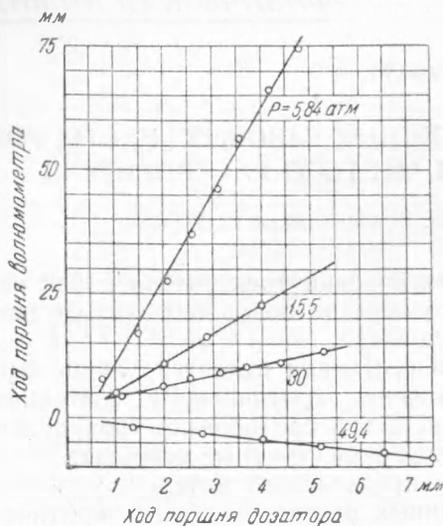


Рис. 1

Таблица 1

Парциальные мольные объемы бензола, растворенного в сжатом CO₂ при 31,1°

p , атм.	\bar{V}_2 , см ³
5,84	1580
15,50	515
30,00	190
49,10	-192

можно было ожидать отрицательного значения $(\partial p / \partial N_2)_{T, V}$, поскольку растворитель имеет более низкую критическую температуру (критическая температура CO₂ 31,04°, критическое давление 72,9 атм.⁽⁶⁾), чем критическая температура растворенного вещества (критическая температура бензола 288,5°, критическое давление 47,7 атм.⁽⁷⁾).

К сожалению, произвести измерения при давлениях, близких к критическим, нам не удалось из-за сильных колебаний в получаемых экспериментальных данных. Проведенные измерения представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Результаты экспериментального исследования поведения газового раствора вблизи критической точки чистого растворителя подтверждают следствие из классической теории критических состояний о том, что парциальные мольные объемы растворенного вещества могут иметь отрицательное значение.

Считаю своим долгом выразить признательность И. Р. Кричевскому за помощь в работе.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности

Поступило
4 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, М., 1946. ² И. Д. ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, рус. пер., ч. I и II, 1936. ³ И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская, ЖФХ, 19, 621 (1945). ⁴ И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, ЖФХ, 22, 1116 (1948). ⁵ Д. Ю. Гамбург, ЖФХ, 24, 272 (1950). ⁶ A. Michels, B. Blaisse and C. Michels, Proc. Roy. Soc. London, A, 160, 358 (1937). ⁷ Справочник физических, химических и технологических величин, 5, М., 1930, стр. 405.