

Д. С. ЦИКЛИС

РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОГО АММИАКА В СЖАТОМ АЗОТЕ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 4000 АТ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 9 II 1951)

Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение существования ограниченной взаимной растворимости газов (^{1, 2}) позволили дополнить описание фазовых равновесий в двойных системах (^{3, 4}) и создать общую качественную картину этих равновесий (²).

Согласно развитым представлениям, центральной точкой двойной системы является так называемая двойная гомогенная точка, в которой происходит слияние критических точек равновесий газ — газ и жидкость — газ (точка D на рис. 1). При повышении температуры от T_0 до T_1 происходит отрыв петель равновесий газ — газ и жидкость — газ друг от друга, причем давление критической точки равновесия газ — газ возрастает, а давление, критической точки равновесия газ — жидкость падает (точки K_1 и K'_1 на рис. 1).

При повышении температуры петли равновесия жидкость — газ охватывают все меньшую область составов, пока, наконец, не превращаются в точку при критической температуре наименее летучего компонента.

При понижении температуры ниже температуры двойной гомогенной точки также происходит размыкание петель равновесий, но при этом петли раздвигаются не параллельно оси давлений, а параллельно оси составов, вырождаясь в две ветви кривых (T_3 на рис. 1). Правая часть кривых является ветвью жидкой фазы, т. е. кривой растворимости газа в жидкости. Эта кривая начинается с нулевого значения растворимости при давлении, равном упругости насыщенного пара жидкости при данной температуре.

Вначале растворимость увеличивается медленнее, чем давление, затем проходит через максимум. Наличие максимума было доказано экспериментально (⁵) и обосновано теоретически (⁶).

Пройдя через максимум, растворимость уменьшается сначала быстрее, чем давление, затем на кривой появляется точка перегиба, и

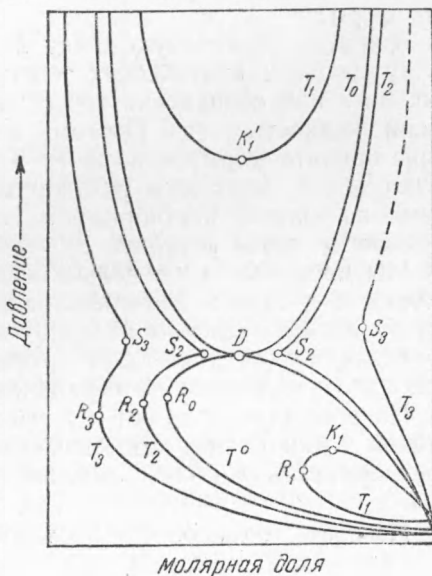


Рис. 1. Общая картина фазовых равновесий в двойных системах

дальше, повидному, растворимость уже мало зависит от давления. Часть кривой выше максимума (точка S_3 на рис. 1) еще не подтверждена экспериментом.

Левая часть кривых T_3 является ветвью газовой фазы, т. е. кривой растворимости жидкости в газе. Форма этой кривой, а именно, наличие минимума растворимости жидкости в газе (точка R_3) и расположенной за минимумом точки перегиба, экспериментально подтверждена (7, 8) и термодинамически обоснована (9).

Кривая растворимости жидкости в сжатом газе начинается при данной температуре, когда давление равно давлению насыщенного пара исследуемого вещества. При этом давлении молярная доля вещества в газовой фазе равна единице.

Растворимость жидкости в газе при низких давлениях уменьшается с давлением медленнее, чем давление, затем, достигнув минимума, с дальнейшим ростом давления увеличивается быстрее, чем давление. Далее кривая растворимости достигает точки перегиба, и соответственно этому растворимость жидкости в газе начинает увеличиваться медленнее, чем давление.

Выше мы указывали, что при понижении температуры ниже температуры двойной гомогенной точки происходит размыкание петель равновесий, в результате чего получают две описанные нами ветви.

Совершенно ясно, что при изменении температуры от T_0 до T_3 формирование ветвей происходит не сразу, а постепенно, с переходом через ряд форм.

Двойную гомогенную точку D можно рассматривать не только как точку слияния критических точек равновесий газ — газ и жидкость — газ, но и как совпадение точек возврата левых и правых ветвей равновесия жидкость — газ. Поэтому ветви должны при понижении температуры принять форму кривых T_2 . Тогда становится ясным, как произошли точки S_3 , т. е. максимум растворимости газа в жидкости и точка экстремума на кривой растворимости жидкости в газе. Это постепенно «выродившиеся» точки возврата S_2 .

Мы поставили себе целью исследовать форму кривой растворимости жидкости в газе в непосредственной близости к двойной гомогенной точке, чтобы экспериментально подтвердить существование точек возврата. Для этой цели была выбрана система азот — аммиак, для которой имеются данные по ограниченной взаимной растворимости газов.

Из предыдущих работ (2) известно, что температура двойной гомогенной точки равна для этой системы 87° . Интересно было изучить растворимость жидкого аммиака в азоте при температурах, близких к 87° .

Известно, однако, что исследование в непосредственной близости к критическим параметрам затруднено резкими изменениями состояния системы, происходящими при малейшем нарушении заданных условий. Поэтому мы решили измерить растворимость жидкого аммиака в азоте при температурах 75 и 80° .

Описанная в литературе (10) установка, на которой были проведены опыты, была несколько переконструирована, а именно, на ней теперь можно было производить перемагнивание содержимого пьезометра с помощью электромагнитной мешалки. Одновременно нам удалось произвести несколько определений растворимости азота в аммиаке. Результаты опытов приведены на рис. 2.

Обсуждение результатов

На рис. 2 две левые ветви — это кривые растворимости жидкого аммиака в сжатом азоте при температурах 75 и 80° . Точки a (температура 75°) нанесены по данным (11). Правая ветвь — это растворимость

азота в жидком аммиаке. Точки *б* нанесены по данным (12). Как видно из рисунка, кривые имеют характерную форму, описанную нами выше.

Левая ветвь для 75° имеет минимум растворимости при давлении ~500 ат и точку экстремума при давлении ~1000 ат. При 80° несколько возрастает давление минимума (~600 ат) и сдвигается точка экстремума.

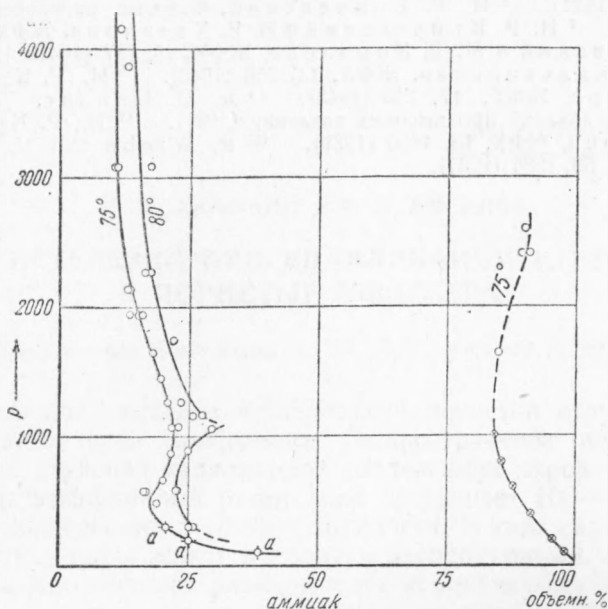


Рис. 2. Растворимость жидкого аммиака в сжатом азоте и азота в жидком аммиаке

Необходимо отметить, что наибольший разброс точек приходится именно на давление точки экстремума. Это связано с тем, что здесь малейшее изменение давления приводит к большим изменениям растворимости. Поэтому мы сочли более правильным не проводить на изотерме 80° в этой области сплошной кривой. Однако из рис. 2 совершенно ясна тенденция кривой к образованию точки возврата, аналогично изображенной на рис. 1 точке S_2 .

На правой ветви ясно виден максимум растворимости газа в жидкости. И точка экстремума, и точка возврата, и точка максимума лежат в области давления от 1000 до 1300 ат., что вполне совпадает с давлением двойной гомогенной точки для этой системы, известным из литературы (1) и равным ~1100 ат.

Все изложенное, как нам кажется, вполне подтверждает развитую ранее картину фазовых равновесий в двойных системах, а именно: точка экстремума на кривой растворимости аммиака в азоте по мере приближения температуры к температуре двойной гомогенной точки превращается в точку возврата, которая, слившись с точкой возврата на правой ветви, дает двойную гомогенную точку; наличие в системе точки экстремума на кривой растворимости жидкости в газе и максимума на кривой растворимости газа в жидкости указывает на то, что такая система должна иметь область взаимной ограниченной растворимости газов.

Автор выражает благодарность проф. И. Р. Кричевскому за помощь в работе и советы.

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 И. Д. ван-дер-Ваальс и П. Констамм, Термостатика, ч. I и II, 1927. ⁴ P. H. Konp-stamm, *Thermodinamik der Gemische*, *Handb. der Phys.*, **10**, 1926. ⁵ G. Claude, *C. R.*, **172**, 974 (1921). ⁶ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия при высоких давлениях, 1946. ⁷ И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, ЖФХ, **13**, 106 (1939).
⁸ И. Р. Кричевский и М. В. Королева, ЖФХ, **15**, 327 (1941); И. Р. Кричевский и Р. С. Кальварская, ЖФХ, **14**, 748 (1940). ⁹ И. Р. Кричевский и Д. Ю. Гамбург, ЖФХ, **17**, 215 (1943). ¹⁰ Д. С. Циклис, *Техника физико-химических исследований при высоких давлениях*, 1951. ¹¹ И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, ЖФХ, **13**, 1690 (1939). ¹² R. Wiebe and V. Gaddy, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1984 (1937).