

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ

О ФОРМЕ ПОГРАНИЧНОЙ КРИВОЙ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 28 XII 1951)

Полученные недавно данные по теплоемкости двойных жидких систем вблизи их критических точек⁽¹⁾ очень важны для выяснения вопроса о форме пограничной кривой вблизи критической точки.

Двойная система имеет состав критической фазы $N_{2,c}$ (N — молярная доля, 2 — индекс компонента, c — индекс критической фазы). Молярные теплосодержания этой системы в гомогенной и гетерогенной областях соответственно равны $H_{\text{гом}}$ и $H_{\text{гет}}$. Молярные теплосодержания равновесно сосуществующих фаз равны H' и H'' , а составы этих фаз N'_2 и N''_2 ($N'_2 > N_{2,c} > N''_2$).

Из-за симметричности пограничной кривой вблизи критической точки сумма молей компонентов в каждой из сосуществующих фаз, расположенных вблизи критической фазы, равна $1/2$. Тогда

$$H_{\text{гет}} = 1/2(H' + H''). \quad (1)$$

Дифференцируя $H_{\text{гом}}$ и $H_{\text{гет}}$ по температуре при постоянном давлении, получаем значения молярных теплоемкостей двойной системы в гомогенной и гетерогенной областях $c_{P, \text{гом}}$, $c_{P, \text{гет}}$.

Из-за постоянства состава двойной системы в гомогенной области

$$c_{P, \text{гом}} = \left(\frac{\partial H_{\text{гом}}}{\partial T} \right)_{P, N_{2,c}}. \quad (2)$$

Постоянство состава двойной системы в гетерогенной области относится, конечно, к суммарному составу всей системы, составы же равновесно сосуществующих фаз изменяются с изменением температуры. Поэтому

$$c_{P, \text{гет}} = \left(\frac{\partial H_{\text{гет}}}{\partial T} \right)_{P, N_{2,c}} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial T} \right)_{P, N'_2} + \left(\frac{\partial H''}{\partial T} \right)_{P, N''_2} \right] + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial N'_2} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ}} + \left(\frac{\partial H''}{\partial N''_2} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial N''_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ}} \right]. \quad (3)$$

Из-за симметричности пограничной кривой вблизи критической точки

$$\left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ}} = - \left(\frac{\partial N''_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ}} \quad (4)$$

и

$$N'_2 - N''_2 = 2(N_{2,c} - N'_2). \quad (5)$$

Близость равновесно сосуществующих фаз к критической фазе позволяет разложить $(\partial H'' / \partial N_2'')_{P, T}$ в ряд Тейлора по степеням $(N_2'' - N_2')$

$$\left(\frac{\partial H''}{\partial N_2''}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} + (N_2'' - N_2') \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} \quad (6)$$

Из уравнений (3) — (6) получаем

$$c_{P, \text{гет}} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial T}\right)_{P, N_2'} + \left(\frac{\partial H''}{\partial T}\right)_{P, N_2''} \right] - (N_{2, c} - N_2') \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{сосущ}} \quad (7)$$

Из уравнений (2) и (7) следует, что при переходе из гомогенной области через критическую фазу в гетерогенную область в критической точке происходит скачок теплоемкости

$$\begin{aligned} \lim_{N_2' \rightarrow N_{2, c}} (c_{P, \text{гет}} - c_{P, \text{гом}}) = \\ = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T, c} \lim_{N_2' \rightarrow N_{2, c}} (N_{2, c} - N_2') \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{сосущ}} \end{aligned} \quad (8)$$

В зависимости от порядка приближения $(\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{сосущ}}$ к бесконечности, когда N_2' стремится к $N_{2, c}$, скачок может быть равен нулю, конечному значению и бесконечности.

Если $(\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{сосущ}}$ стремится к бесконечности как $1 / (N_{2, c} - N_2')$, т. е. если пограничная кривая $T - N_2'$ является вблизи критической точки параболой, то скачок теплоемкости имеет конечное значение. Если пограничная кривая более искривлена, чем парабола, то скачок равен нулю. Если эта кривая более плоска, чем парабола, то скачок равен бесконечности.

У системы триэтиламин — вода с нижней критической точкой и у системы нитробензол — гексан с верхней критической точкой скачок теплоемкости при переходе через критическую фазу имеет конечное значение (1)*.

Производная $(\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{сосущ}}$ связана с H' и H'' термодинамическим соотношением (2)

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{ссс}} = \frac{N_1'}{T \left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial N_2'}\right)_{P, T}} \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} - \frac{H'' - H'}{N_2'' - N_2'} \right] \quad (9)$$

где μ — химический потенциал компонента.

Разложение H'' в ряд Тейлора по степеням $(N_2'' - N_2')$ дает

* *Примечание при корректуре.* Из данных К. Г. Хомякова, В. А. Холлер и М. А. Некрашевича (Журн. физ. хим., 25, 1469 (1951)), опубликованных после сдачи статьи в печать, следует, что для системы вода — фенол, имеющей состав критической фазы, $c_{P, \text{гет}}$ является вблизи критической температуры линейной функцией от $\overline{V T_c} - \overline{T}$. Можно показать, преобразуя уравнение (7), что эта зависимость справедлива только в том случае, если пограничная кривая $T(N_2')$ является вблизи критической точки параболой.

$$H'' = H' + (N_2'' - N_2') \left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'} \right)_{P, T} + \frac{(N_2'' - N_2')^2}{2} \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2} \right)_{P, T}. \quad (10)$$

Из уравнений (9) и (10) следует, что

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T} \right)_{P, \text{ сосущ}} = - \frac{N_1' (N_2'' - N_2')}{2T (\partial v_2' / \partial N_2')_{P, T}} \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2} \right)_{P, T}. \quad (11)$$

Производная $(\partial v_2' / \partial N_2')_{P, T}$ всегда имеет положительное значение. Поэтому вблизи критической точки знак $(\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{ сосущ}}$ всегда обратен знаку $(\partial^2 H' / \partial N_2'^2)_{P, T}$. Из уравнения (8) тогда следует, что $\lim (c_{P, \text{ гет}} - c_{P, \text{ гом}})$ всегда имеет положительное значение.

Опыт подтверждает этот вывод. У системы триэтиламин — вода с нижней критической точкой и у системы нитробензол — гексан с верхней критической точкой $\lim (c_{P, \text{ гет}} - c_{P, \text{ гом}})$ одинаково имеет положительное значение (1).

Количественное вычисление скачка теплоемкости пока наталкивается на большие трудности. Пограничная кривая $T - N_2$, определенная по температуре исчезновения видимого мениска, не является вблизи критической точки истинной пограничной кривой. Поэтому вычисление второго сомножителя правой части уравнения (8) сопряжено с очень большими ошибками.

При переходе из гомогенной области через критическую фазу в гетерогенную область происходит и скачок производной $(\partial v / \partial T)_{P, N_2, c}$ (v — молярный объем системы). Уравнение скачка этой производной выводится как уравнение (8).

$$\begin{aligned} & \lim_{N_2' \rightarrow N_{2, c}} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P, N_2, c, \text{ гет}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P, N_2, c, \text{ гом}} \right] = \\ & = - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2'^2} \right)_{P, T, c} \lim_{N_2' \rightarrow N_{2, c}} (N_{2, c} - N_2') \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T} \right)_{P, \text{ сосущ}}. \end{aligned} \quad (12)$$

В двойной системе зависимость между давлением и температурой критической фазы передается уравнением критической кривой (3)

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_c = \frac{1}{T} \frac{(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P, T}}{(\partial^2 v / \partial N_2^2)_{P, T}}. \quad (13)$$

Из уравнений (8), (12) и (13) получаем уравнение критической кривой в любопытной форме:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_c = \frac{1}{T} \frac{\lim (c_{P, \text{ гет}} - c_{P, \text{ гом}})}{\lim [(\partial v / \partial T)_{P, N_2, c, \text{ гет}} - (\partial v / \partial T)_{P, N_2, c, \text{ гом}}]}. \quad (14)$$

Уравнение (14) только по виду совпадает с уравнением Эренфеста (4) для кривой фазовых переходов второго рода. Достаточно указать, что для чистого вещества сопоставление уравнений критической кривой и кривой фазовых переходов второго рода вообще лишено смысла: в этом случае не существует критической кривой, но у некоторых чистых веществ (например, у гелия) может существовать кривая фазовых переходов второго рода.

Основным возражением против классической теории критических явлений было исчезновение видимого мениска в довольно значительном пределе составов, а не только при одном составе (для чистого

вещества в довольно значительном пределе объемов, а не только при одном объеме). А. Г. Столетов⁽⁵⁾ еще в 1891 г. блестяще устранил это возражение. Тот факт, что при пересечении такой плоской пограничной кривой, какая наблюдается (по исчезновению видимого мениска) в системе триэтиламин — вода вблизи ее критической точки, происходит конечный скачок теплоемкости, служит новым убедительным подтверждением плодотворности идей А. Г. Столетова.

Государственный научно-исследовательский и
проектный институт азотной промышленности

Поступило
24 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, ЖФХ, **25**, 362 (1951). ² W. Schottky, H. Ulich и C. Wagner, *Thermodynamik*, Berlin, 1929. ³ И. Д. ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. II, русск. пер., М., 1936. ⁴ P. Ehrenfest, Proc. Section Sci. Roy. Acad. Amst., **36**, 153 (1933). ⁵ А. Г. Столетов, Собр. соч., **1**, М., 1939.