

Действительный член АН Азерб. ССР Х. И. АМИРХАНОВ
и И. Г. ГУРВИЧ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ ВОДА — ФЕНОЛ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Термодинамика критического состояния растворов выяснена лишь в общих чертах, и по ряду вопросов существуют разногласия. В. К. Семенченко (1), развивая теорию обобщенных критических явлений, доказывает, что критические явления в растворах тождественны фазовым переходам второго рода. И. Р. Кричевский (2) рассматривает критическое состояние в растворах, опираясь на классическую теорию критических явлений. С этой точки зрения основные разногласия термодинамики критических явлений концентрируются в основном около вопроса о форме пограничной кривой. От формы этой кривой зависит ход химических потенциалов и остальных термодинамических величин. Из теории, развитой И. Р. Кричевским (3), следует, что скачок теплоемкости является чувствительным индикатором формы пограничной кривой. В зависимости от порядка пограничной кривой скачок может иметь конечное и бесконечное значение или совсем отсутствовать.

В. К. Семенченко, рассматривая критические явления в растворах с точки зрения своей теории, считает, что в критической области теплоемкость должна проходить через максимум, что он подтверждает результатами экспериментов (4, 5). Наблюдения В. К. Семенченко (4) качественно согласуются с измерениями авторов работы (9). Основной особенностью методики, использованной в работах (4, 5), являлось отсутствие перемешивания.

С нашей точки зрения, отсутствие перемешивания при исследовании двухфазной системы должно привести к возникновению градиентов концентрации и температур, что исключает равновесие фаз в момент измерения и может привести к ошибочным выводам. В настоящей работе измерена теплоемкость в критической области для раствора фенол — вода в калориметре с интенсивным перемешиванием.

Устройство калориметра ясно из рис. 1. Внутренний сосуд 1 калориметра содержит 500 см³ исследуемого раствора. Высокая степень тепло-

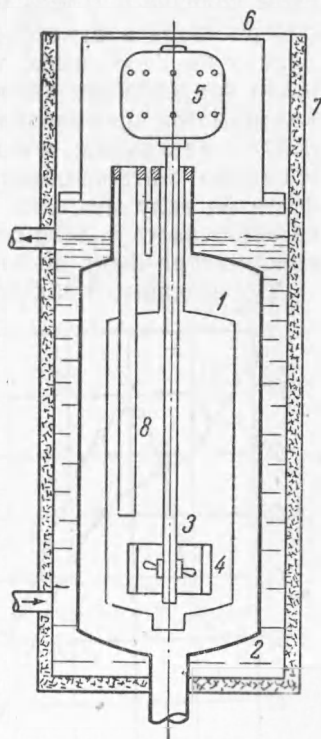


Рис. 1. Схема калориметра. 1 — внутренний корпус, 2 — наружный корпус, 3 — мешалка, 4 — корпус нагревателя, 5 — мотор мешалки, 6 — колпак, 7 — водяная ванна, 8 — чехол платинового термометра

изоляции достигается тем, что в пространстве между сосудами 1 и 2 поддерживается давление 10^{-6} мм рт. ст. Все конструктивные элементы, связывающие внутренний сосуд калориметра с внешним корпусом, выполнены из тонкостенных труб из нержавеющей стали или монела с малым коэффициентом теплопроводности. Для уменьшения притока тепла за счет излучения и теплопроводности внешний корпус помещен в водяную ванну с интенсивным перемешиванием. С помощью дифференциальной термопары температура воды поддерживается равной температуре внутреннего сосуда с точностью $\pm 0,02^\circ$. Температура измерялась платиновым



Рис. 2. Теплоемкость в зависимости от температуры (34 вес. % фенола)

термометром конструкции П. Г. Стрелкова (6) с погрешностью $\pm 0,001^\circ$.

Перемешивание раствора производилось пропеллерной мешалкой, расположенной на дне сосуда. Мотор мешалки 5 расположен в герметическом колпаке 6. Такое устройство исключает возможность диффузии паров раствора в атмосферу. Температура поверхности колпака поддерживалась на $2-3^\circ$ выше температуры внутреннего сосуда, что предотвращало конденсацию паров на поверхности колпака. Подвод тепла внутрь калориметра производился с помощью электрической печки 4, намотанной из манганина; мощность ее измерялась потенциометрически. Одновременно контролировалась мощность мешалки. Так как контроль мощности на валу мешалки производился с погрешностью $\pm 5-6\%$, мешалка включалась только периодически между измерениями. Адиабатичность калориметра была достаточно высокой.

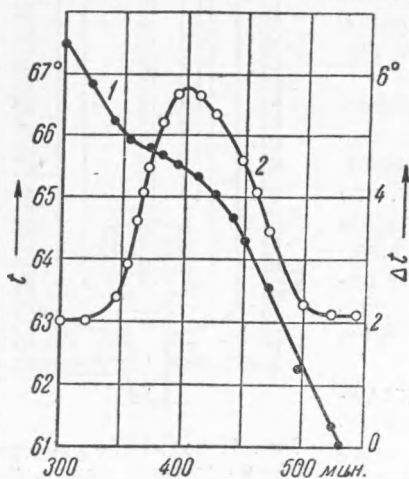
Проведенные наблюдения показали, что в рабочих условиях, но без

подвода тепла колебания температуры не превышали $0,002-0,003^\circ$ в час. Для составления растворов использовался химически чистый фенол и дистиллированная вода. Концентрация растворов определялась пикнометрически с точностью $\pm 0,1\%$. Критическая концентрация раствора равна 34,0 вес. % фенола, а критическая температура $65,8^\circ$ (7).

На рис. 2 приведены результаты наших измерений теплоемкости. Данные характеризуют поведение раствора с концентрацией 34,0 вес. % фенола.

Анализируя полученные данные, мы не обнаружили изменения теплоемкости в критической области в пределах точности эксперимента. Наши наблюдения противоречат измерениям К. Г. Хомякова, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич (5), обнаруживших резкое возрастание теплоемкости системы вода — фенол в критической области.

Рис. 3. Зависимость температуры в центре сосуда (1) и градиентов температуры в объеме раствора (2) от времени



В связи с этим мы произвели контрольный эксперимент по проверке методики авторов (5), которые пользовались методом термического анализа, измеряя скорость охлаждения раствора в стеклянном дюаровском сосуде емкостью 500 см^3 без всякого перемешивания. Первые экспери-

менты, проведенные нами по точно воспроизведенной методике авторов, показали резкое падение скорости охлаждения раствора вблизи критической точки, что можно интерпретировать как возрастание теплоемкости. В дальнейшем эксперимент был изменен. С помощью дифференциальных термодатчиков было исследовано поле температур в объеме раствора.

Результаты этих измерений изображены на рис. 3. Кривая 2 показывает изменение градиента температур по оси сосуда. Основная термопара расположена в центре сосуда на середине его высоты, другой ее спай расположен на 50 мм выше. Как видно из рис. 3, в критической области наблюдается сильное возрастание градиентов температуры по высоте сосуда — оно достигает $4-5^\circ$ и возвращается к первоначальному значению после прохождения критической области. Дальнейшие измерения, проведенные на калориметре нашей конструкции методом термического анализа, показали, что уменьшение скорости охлаждения в критической области исчезает даже при слабом перемешивании.

Результаты нашего контрольного эксперимента показывают, что авторы работы (5) ошибочно интерпретировали замедление скорости охлаждения в критической области как скачок теплоемкости. Наблюдаемое в критической области явление резкого возрастания градиентов температуры, вероятно, может быть связано с уменьшением теплопередачи в объеме раствора, которое наступает в связи с уменьшением интенсивности конвекции в районе критической точки вследствие возрастания вязкости. Как показали исследования В. К. Семенченко (8), в районе критической точки вязкость раствора резко увеличивается*.

Дагестанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
8 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Семенченко, ЖФХ, 21, 1941 (1947); 25, 362 (1951). ² И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах, 1952. ³ И. Р. Кричевский, ДАН, 83, 435 (1952). ⁴ В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, ЖФХ, 25, 362 (1951). ⁵ К. Г. Хомяков, В. А. Холлер, М. А. Некрашевич, ЖФХ, 25, 1469 (1951). ⁶ П. Г. Стрелков, Зав. лаб., 8, 577 и 1097 (1939). ⁷ A. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 48, 923 (1926). ⁸ В. К. Семенченко, ДАН, 73, 331 (1950). ⁹ G. Jura, D. Fraga, G. Makí, J. H. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., 39, 19 (1953).

* В проведенных измерениях принимал участие Э. В. Матизен.