

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ, Н. Е. ХАЗАНОВА и Л. Р. ЛИНШИЦ

ДИФФУЗИЯ В ДВОЙНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 VI 1954)

Скорость диффузии компонента двойной системы определяется градиентом его химического потенциала (1)

$$dm_2 = - \frac{D^0}{RT} q c_2 \frac{d\mu_2}{dx} dt, \quad (1)$$

где dm_2 — количество продиффундировавшего компонента 2 через сечение q за время dt по направлению x ; μ_2 — химический потенциал компонента и D^0 — коэффициент диффузии. Так как $\mu_2 = f(N_2)$, где N_2 — мольная доля компонента, то

$$dm_2 = - \frac{D^0}{RT} q c_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} \frac{dN_2}{dx} \frac{dc_2}{dx} dt. \quad (2)$$

Если обозначить для сокращения

$$D^* = \frac{D^0}{RT} c_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} \frac{dN_2}{dc_2}, \quad (3)$$

то

$$dm_2 = - D^* q \frac{dc_2}{dx} dt. \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет вид обычного уравнения Фика. D^* , в отличие от D^0 — истинного коэффициента диффузии, можно назвать кажущимся коэффициентом диффузии.

В критической точке двойной системы критическая изотерма имеет точку перегиба с горизонтальной касательной

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial N_2^2} \right)_{P, T} = 0.$$

Поэтому на критической изотерме $\mu_2 - N_2$ существует вблизи критической точки участок, где химический потенциал компонента почти не зависит от состава. Следовательно, в критической области скорость диффузии должна быть практически нулевой даже при значительном концентрационном градиенте. На это указывал Д. П. Коновалов еще в 1903 г.: «В критической области диффузия должна протекать чрезвычайно медленно, и относительно изменения концентрации растворы можно характеризовать как находящиеся в безразличном равновесии» (2).

До настоящего времени влияние критических явлений на скорость диффузии, насколько нам известно, не было исследовано. Поэтому предположение о практическом прекращении диффузии в критической области пока не имеет экспериментального подтверждения. Но о зависимости кажущегося коэффициента диффузии от состава можно судить на основании термодинамических соотношений.

В работе (3) установлено, что пограничная кривая $T-N_2$ для равновесия жидкость — жидкость в системе фенол — вода вблизи критической точки имеет форму параболы второй степени. Вблизи критической точки форма пограничной кривой $T-N_2$ связана с производной химического потенциала по мольной доле компонента термодинамическим уравнением (4)

$$\left(\frac{\partial N'_2}{\partial T}\right)_{P, \text{ сосущ}} = - \frac{N'_1(N'_2 - N'_2)}{2T(\partial \mu'_2 / \partial N'_2)_{P, T}} \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N'^2_2}\right)_{P, T}, \quad (5)$$

где ' и '' — индексы равновесно сосуществующих фаз; H — теплосодержание. Если пограничная кривая $T-N_2$ вблизи критической точки является параболой второй степени

$$(N_{2, \kappa} - N'_2)^2 = 2\alpha(T_{\kappa} - T),$$

то

$$\left(\frac{\partial \mu'_2}{\partial N'_2}\right)_{P, T} = \beta(N_{2, \kappa} - N'_2)^2$$

и

$$D^* = \frac{D^0 \beta}{RT} c_2 (N_{2, \kappa} - N_2)^2 \frac{dN_2}{dc_2}. \quad (6)$$

Для критической изотермы

$$\beta = - \frac{N_{1, \kappa}}{T_{\kappa} \alpha} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N^2_2}\right)_{P_{\kappa}, T_{\kappa}}. \quad (7)$$

Из уравнения (6) видно, что есть все основания ожидать практически полной остановки диффузии вблизи критической точки. Мы оценили приближенно, во сколько раз в критической области кажущийся коэффициент диффузии меньше истинного. Мы вычислили по данным о теплотах образования и теплоемкостях растворов фенол — вода (5) производную $\partial^2 H / \partial N^2_2$ и нашли ее равной — 150 кал/(мольная доля)². α для пограничной кривой $T-N_2$ в этой системе равно $4,8 \cdot 10^{-4}$ (мольная доля)²/°C (3). Тогда (по уравнению (7)) $\beta = 830$ кал/(мольная доля)³. В опыте 4 (табл. 1) производная $\partial \mu_2 / \partial N_2$, отнесенная к средней концентрации между крепким и слабым растворами (36,5 вес. % фенола), равна 0,022 кал/мольная доля. Тогда $D^* = 4,5 \cdot 10^{-6} D^0$.

Данная работа была посвящена экспериментальному исследованию влияния критических явлений на скорость диффузии в системе фенол — вода, имеющей верхнюю критическую точку при 66,4° и 34,6 вес. % фенола (6).

Исследование диффузии было проведено методом капилляра (7). Капилляр диаметром 1 мм и длиной 40 мм (калиброван по ртути) имел плоское стеклянное же дно и закреплялся в штативчике из термически и химически стойкой пластмассы. Капилляр наполняли более тяжелым исходным раствором и помещали в сосуд с большим количеством более легкого раствора. Скорость диффузии определяли по изменению содержания исследуемого компонента в капилляре за время диффузии. Работу проводили одновременно с тремя капиллярами.

Все подготовительные работы (наполнение прибора, отбор проб для анализа и др.) необходимо было проводить при температуре гомогенного существования системы — в нашем случае выше 67°. Это обстоятельство повлекло за собой усложнение экспериментальной методики и конструкции прибора (см. рис. 1).

Весь прибор помещен в стеклянный сосуд, служивший промежуточным воздушным термостатом. Стеклянный сосуд погружен, в свою

очередь, в водяной термостат, такой же, как в работе (3). Заполнение капилляров исходным раствором (в стакане 2) и перенос их в стакан для диффузии 1 производили в термостате.

Весь прибор был смонтирован на одном штативе, который можно поворачивать вокруг оси 3. Держатель капилляров 6 можно было при помощи приспособления 7, 8, 9 передвигать по вертикали и поворачивать вокруг своей оси. Все вместе давало возможность переводить капилляры из одного стакана в другой, не открывая прибора. Заполнение капилляра производили медицинским шприцем с длинной иглой через отверстие в крышке 4 (не показанное на рис. 1). Шприцем отсасывали из капилляров воздух, вместо которого туда поступал раствор. Раствор перед погружением в них капилляров перемешивали ручной мешалочкой 5, сделанной из перфорированной нержавеющей стали. По окончании опыта прибор раскрывали, быстро вынимали капилляры и покрывным стеклышком снимали с торца капилляра избыток раствора. Извлечение растворов из капилляров и промывку их также осуществляли медицинским шприцем.

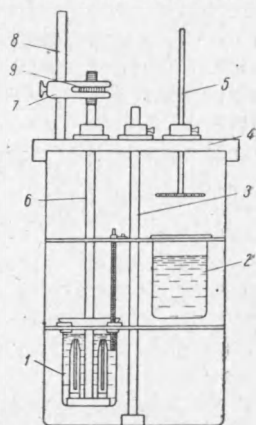


Рис. 1. Прибор для определения скорости диффузии

Содержание фенола определяли бромометрическим методом с относительной погрешностью $\pm 0,5-1,0\%$. В работе были использованы химически чистый фенол, дважды перегнанный под вакуумом, и вода — бидистиллят. Скорость диффузии фенола определяли при 67° в растворах различных составов, но при условии сохранения практически одного и того же градиента концентрации между крепким и слабым растворами. В табл. 1

Таблица 1

Скорость диффузии в системе фенол—вода при 67°

№ опытов	Крепкий раствор, вес. % фенола	Слабый раствор, вес. % фенола	Продиффундир. фенола за 10 час., мг
1	11,5	0,0	0,97
2	23,9	10,7	0,61
3	35,5	24,5	0,07
4	41,8	31,1	0,00

(критическая концентрация 34,6%) вообще не заметили изменения. Очень мало продиффундировало 35,5% раствора в 24,5% раствор.

Для идеальных и бесконечно разбавленных растворов скорость диффузии растворенного вещества из капилляра в чистый растворитель передается уравнением (7)

$$\frac{c_{\text{кон}}}{c_{\text{нач}}} = \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{e^{-\pi^2 D^2 t / 4L^2}}{1} + \frac{e^{-9\pi^2 D^2 t / 4L^2}}{9} + \frac{e^{-25\pi^2 D^2 t / 4L^2}}{25} + \dots \right). \quad (8)$$

В уравнении (8) $c_{\text{нач}}$ — начальная концентрация растворенного вещества в капилляре; $c_{\text{кон}}$ — концентрация (средняя) растворенного вещества в капилляре после диффузии; t — продолжительность диффузии; L — длина капилляра.

Даже самый слабый из исследованных нами растворов (11,5% фенола) нельзя рассматривать как бесконечно разбавленный раствор. Тем не менее для приближенной оценки кажущегося коэффициента диффузии мы применили уравнение (8) к данным опыта 1 (табл. 1) и нашли, что $D^* = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$.

Для приближенной оценки истинного коэффициента диффузии фенола мы воспользовались уравнением (3), приняв, что $d\mu_2/dN_2$ относится к средней концентрации между 11,5 и 0% фенола. Значение $d\mu_2/dN_2$ мы вычислили по интерполяционному уравнению для зависимости химического потенциала компонента от состава для критической изотермы (8). Для D^0 мы получили значение $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$. По литературным данным (9), истинный коэффициент диффузии фенола тоже равен $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$, но при 13—25° и концентрации фенола в воде 0,2 моль/л. Таким образом, найденное нами значение D^0 по порядку величины удовлетворительно согласуется с литературными данными.

Практически полное прекращение диффузии в двойной системе вблизи ее критической точки оказывает существенное влияние на характер протекания процессов, связанных с переносом вещества. Так, например, химическая реакция на гетерогенном катализаторе по необходимости всегда должна протекать в диффузионной области, если по условиям процесса двойная система близка к критической области. Скорость абсорбции вещества из его двойного раствора должна упасть до нуля в критической области. Можно указать и другие примеры существенной роли критических явлений для кинетики процессов.

По условиям давления и температуры многие процессы современной промышленности протекают вблизи или в самой критической области. В связи с этим вопрос о влиянии критических явлений на скорость процессов переноса вещества приобретает большую важность.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
азотной промышленности

Поступило
22 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, М., 1948. ² Д. П. Коновалов, *Ann. Phys.*, (4), **10**, 360 (1903). ³ И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Левинзон, *ДАН*, **94**, 509 (1954). ⁴ И. Р. Кричевский, *ДАН*, **83**, 435 (1952). ⁵ J. B. Ferguson, *J. Phys. Chem.*, **39**, 757 (1927). ⁶ O. R. Howell, *Proc. Roy. Soc., A*, **137**, 418 (1932). ⁷ J. E. Burkell, J. N. Sprinks, *Can. J. Chem.*, **30**, 311 (1952). ⁸ И. Р. Кричевский, *ДАН*, **78**, 311 (1951). ⁹ M. Y. Thover, *Ann. de Phys.*, **11**, 369 (1914).