Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТРИЭТИЛАМИН — ВОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 VII 1954)

Равновесие в системе триэтиламин — вода изучалось неоднократно ([1–3]). Хотя данные сильно различаются между собой, пограничная кривая $T - x_2$ (x_2 — весовая доля триэтиламина) имеет, по общему мнению различных исследователей, совершенно плоский участок от $x_2 = 0{,}1$ до $x_2 = 0{,}8$.

Скачок теплоемкости для системы триэтиламин — вода при переходе ее из гомогенного состояния в гетерогенное имеет в критической точке конечное значение ([4,5]). Следовательно, кривая $T - x_2$ вблизи критической точки должна быть, в противоположность сложившемуся мнению, параболой ([6]). Для окончательного решения этого вопроса мы исследовали равновесие и форму пограничной кривой $T - x_2$ вблизи критической точки, определив зависимость объема системы триэтиламин — вода от температуры в гомогенной и гетерогенной областях ([6]).

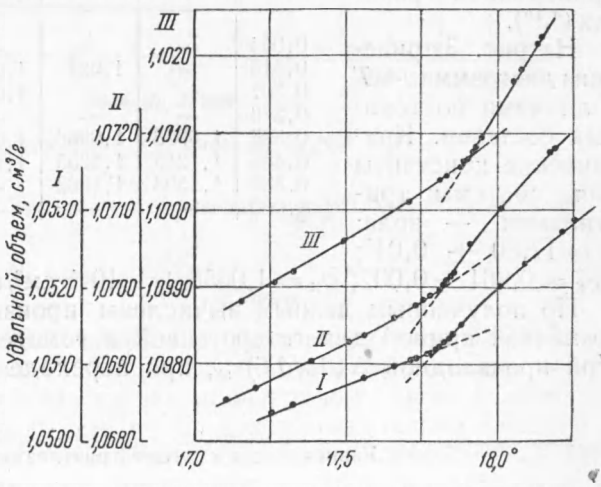


Рис. 1. Кривые $v - t$ для системы $Et_3N - H_2O$. *I* — 20,7% Et, N; *II* — 27,6% Et, N; *III* — 38,6% Et, N

Триэтиламин с маркой «для лабораторных работ» подвергался трехкратной перегонке над плавленым едким кали в колонке с ~40 теоретическими тарелками. Удельный объем триэтиламина после второй перегонки больше не менялся. Наши данные (см. табл. 1) хорошо сходятся с данными работы ([7]) и отличаются от данных работы ([8]) приблизительно на $2 \cdot 10^{-3}$ см³/г.

При исследовании равновесия мы обнаружили чрезвычайную чувствительность системы триэтиламин — вода даже к следам углекислого газа. Если не исключить соприкосновения исследуемого раствора с воздухом, то можно получить такую же странную кривую $T - x_2$, какую наблюдал Гетри ([1]). Мы проводили все подготовительные работы в условиях, исключающих контакт исследуемых растворов с воздухом лаборатории.

Исследование зависимости объемов системы триэтиламин — вода различных составов от температуры было проведено так же как

в работе ([9]). Мы определяли концентрацию по удельному объему раствора. Для этого мы измерили удельные объемы растворов (табл. 1) в двухкапиллярном пикнометре с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ см³/г.

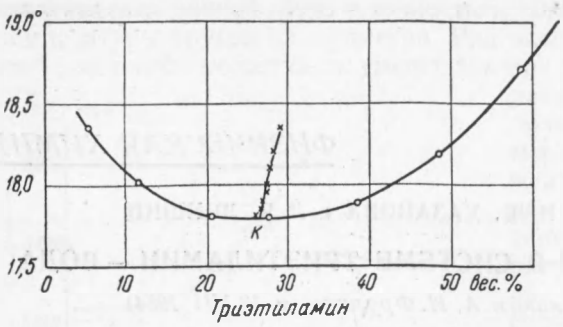


Рис. 2. Пограничная кривая для системы $Et_3N - H_2O$

На экспериментальных кривых $v - T$ (см. рис. 1, v — удельный объем) имеются резкие переломы в точке пересечения пограничной кривой. Для кривой *II* состав близок к критическому. По точкам перелома были найдены равновесные температуры и объемы растворов на пограничной кривой (см. табл. 2). На рис. 2 представлена пограничная кривая $T - x_2$. Пограничная кривая резко отличается от опубликованных до сих пор в литературе и совершенно не имеет плоского участка. Не подтверждается также и форма пограничной кривой, приведенной в работах ([4,10]).

На рис. 3 приведена диаграмма $v - T$ с линиями постоянных составов. Критические константы для системы триэтиламин — вода: $t_к = 17{,}80 \pm 0{,}01°$; $x_{2,к} = 0{,}261 \pm 0{,}002$; $v_к = 1{,}0656 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ см³/г.

Таблица 1

Удельные объемы раствора триэтиламин — вода (см³/г)

x_2	Температура в °С					
	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0
0,054	—	—	—	—	1,0131	1,0132
0,116	—	1,0272	1,0275	1,0279	1,0282	1,0286
0,207	—	—	1,0496	1,0501	1,0508	—
0,276	—	—	—	1,0684	1,0693	—
0,386	1,0958	1,0966	1,0976	1,0985	1,0996	—
0,485	1,1245	1,1255	1,1266	1,1276	1,1286	1,1297
0,584	1,1593	1,1602	—	1,1620	1,1631	1,1642
1,000	—	—	—	1,3713	1,3723	1,3730

По полученным данным вычислены производные $(\partial v/\partial T)_{P,x_2}$ на пограничной кривой для гетерогенной и гомогенной областей и скачки этой производной $\Delta(\partial v/\partial T)_{P,x_2}$ при переходе системы из гомогенного

Таблица 2

Равновесие в системе триэтиламин — вода

x_2	t, °С	v, см³/г	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,x_2,\text{гом}} \times 10^3$ см³/г °С	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,x_2,\text{гет}} \times 10^3$ см³/г °С	$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) \times 10^3$ см³/г °С
0,054	18,35	1,0133	0,1	0,1	—
0,116	18,02	1,0286	0,7	1,7	1,0
0,207	17,81	1,0512	1,8	4,2	2,4
0,276	17,805	1,0699	2,3	5,2	2,9
0,386	17,90	1,1007	3,0	6,35	3,35
0,485	18,195	1,1304	2,7	6,5	3,8
0,584	18,71	1,1664	2,55	6,4	3,85

состояния в гетерогенное (табл. 2). Скачок производной $(\partial v/\partial T)_{P,x_2}$ в критической точке имеет конечное значение. Значения скачков ложатся на плавную кривую (см. рис. 4). Максимальное значение скачка не

приходится на критическую точку, вопреки утверждению теории обобщенных критических явлений ([11]).

Для проверки правильности наших измерений мы воспользовались уравнением ([6])

$$\lim_{x_2 \to x_{2,k}} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, x_2, \text{к,гет}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, x_2, \text{к,гом}}\right] = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x_2^2}\right)_{P,T,\text{к}} \lim_{x_2 \to x_{2,k}} (x_2 - x_{2,\text{к}}) \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_{P,\text{сосущ}} . \quad (1)$$

Производную $(\partial^2 v/\partial x_2^2)_{P,T,\text{к}}$ мы вычислили по найденной нами зависимости удельного объема от состава и нашли ее 0,06 см³/г(вес. доля)²

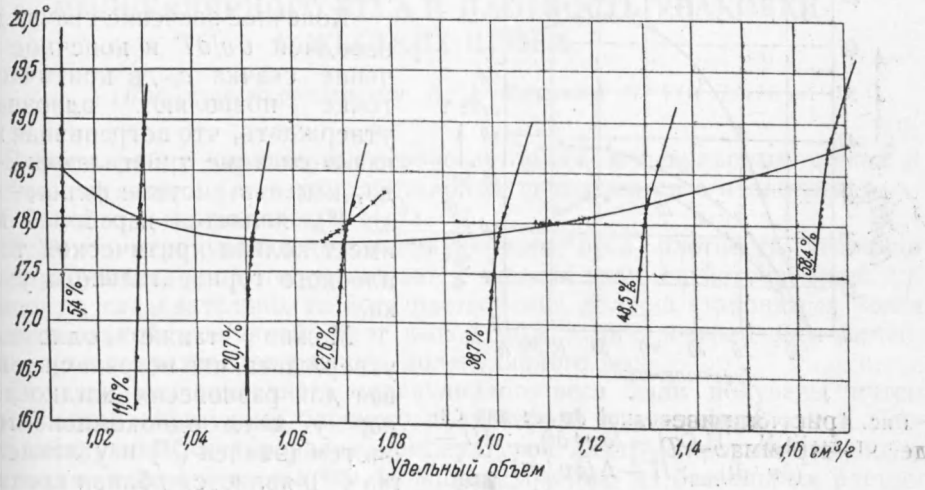


Рис. 3. Диаграмма $v - t$ для системы $Et_3N - H_2O$

с ошибкой в 30—50%. Значение параметра параболы α для пограничной кривой

$$\alpha = (x_2 - x_{2,\text{к}}) \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_{P,\text{сосущ}} \quad (2)$$

мы вычислили по нашим же данным о равновесии: $\alpha = 0{,}075$ (вес. доля)²/°С (0,00375 (мол. доля)²/°С). Погрешность в вычислении α мы оцениваем в 10—15%. Значение скачка производной, вычисленное по этим данным, равно $\sim 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ см³/г·°С. Экспериментально найденное значение скачка $3 \cdot 10^{-3}$ см³/г·°С. Разница между экспериментальным и вычисленным значениями не превышает ошибок в вычислениях $\partial^2 v/\partial x_2^2$ и α.

Воспользовавшись уравнением ([6])

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{к}} = T \frac{\Delta (\partial v/\partial T)}{\Delta c_P}, \quad (3)$$

где $(dT/dP)_{\text{к}}$ — зависимость критической температуры от давления, равная для системы триэтиламин — вода 0,0205 °С/атм, мы вычислили по экспериментальному значению скачка $\partial v/\partial T$ скачок теплоемкости и нашли его равным ~ 1 кал/г·°С, в удовлетворительном согласии с экспериментально определенным значением этого скачка ([4,5]).

Полученные нами данные по равновесию мы проверили, вычислив значение скачка теплоемкости по уравнению ([6])

$$\lim_{N_2 \to N_{2,\text{к}}} (c_{P,\text{гет}} - c_{P,\text{гом}}) = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,T,\text{к}} \lim_{N_2 \to N_{2,\text{к}}} (N_2 - N_{2,\text{к}}) \left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_{P,\text{сосущ}} , \quad (4)$$

где c_P и H — молярные теплоемкость и теплосодержание; N_2 — мольная доля триэтиламина. Теплосодержание раствора триэтиламин — вода ([12]) при 15° передается уравнением

$$H = H_1^0 N_1 + H_2^0 N_2 + b N_1 N_2, \qquad (5)$$

где H_1^0 и H_2^0 — теплосодержания чистых компонентов, b — константа. Тогда

$$\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2} = -2b = -4000 \text{ кал/(мол. доля)}^2.$$

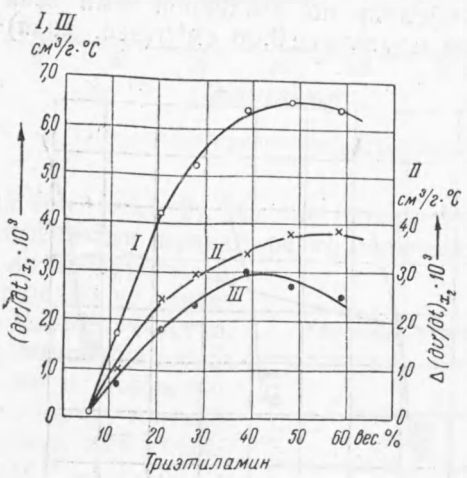


Рис. 4. Скачок производной $\partial v / \partial t$ для системы $Et_3N - H_2O$. *I* — $(\partial v / \partial t)_{\text{гет}}$; *III* — $(\partial v / \partial t)_{\text{гом}}$; *II* — $\Delta (\partial v / \partial t)$

Тогда по уравнению (4) $\Delta c_P = \sim 1{,}3$ кал/г·°C, т. е. близко к экспериментальным данным.

Конечное значение скачка производной $\partial v/\partial T$ и конечное значение скачка c_P в критической точке позволяют однозначно утверждать, что пограничная кривая в системе триэтиламин — вода, как и в системе фенол — вода ([9]), является параболой и не имеет вблизи критической точки плоского горизонтального участка.

Можно также однозначно утверждать, что пограничная кривая для равновесия жидкость — пар у двух однокомпонентных систем (этилен ([13]) и углекислый газ ([14])) является вблизи критической точки параболой. Основанием для такого утверждения служит конечное значение скачка c_v, теплоемкости при постоянном объеме, при пересечении пограничной кривой в критической точке. Действительно, тем же методом, что в работе ([6]), можно показать, что

$$\lim_{v \to v_к} (c_{v,\text{гет}} - c_{v,\text{гом}}) = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2}\right)_{T,к} \lim_{v \to v_к} (v - v_к) \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\text{сосущ}}, \qquad (6)$$

где E — внутренняя энергия системы.

Наличие скачков $\partial v/\partial T$ и c_P в критической точке для двухкомпонентных систем и c_v для однокомпонентных систем вытекает из классической теории критических явлений и может служить убедительным доказательством правильности этой теории.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности

Поступило
12 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F Guthrie, Phil. Mag., **18**, 495 (1884). [2] V. Rothmund, Zs. phys. Chem., **26**, 433 (1898). [3] J. Timmermans, ibid., **58**, 184 (1907). [4] В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, ЖФХ, **25**, 362 (1951). [5] G. Jura, D. Fraga et al., Proc. Nat. Acad. Sci., **39**, 19 (1953). [6] И. Р. Кричевский, ДАН, **83**, 435 (1952). [7] F. Kohler, Monatsh. f. Chem., **82**, 913 (1951). [8] J. Timmermans, J. de chim. phys., 29, 529 (1932). [9] И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Левинзон, ДАН, **94**, 509 (1954). [10] В. К. Семенченко, Е. Л. Зорина, ДАН, **80**, № 6 (1951). [11] В. К. Семенченко, ДАН, **87**, 441 (1952). [12] J. L. Copp, D. H. Everett, Disc. Farad. Soc., No. 15, 174 (1953). [13] D. B. Pall, J. W. Broughton, O. Maass, Can. J. Res., **16**, S. B, 230 (1938). [14] A. Michels, J. Strijland, Physica, **18**, 613 (1952).