

УДК 536.7:541.8+541.8:536.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ, Ш. Р. ХУСАИНОВА, Л. А. МАКАРЕВИЧ

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ КРИТИЧЕСКИХ ФАЗ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 15 V 1972)

По данным об осмотическом давлении (о.д.) удобно выявлять термодинамические особенности (¹⁻⁶) разбавленных растворов в окрестности критической фазы (к.ф.) чистого растворителя. Задача данной работы — измерить о.д. этих растворов.

Осмометр (рис. 1) изготовлен из немагнитной стали. Он помещен в водяной термостат. Точность поддержания и измерения (метастатическим термометром) температуры $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ °C. Точность измерения давления $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ кг·см⁻². Растворителем выбран CO₂, растворенным веществом — SF₆. Проницаемость CO₂ через полиэтиленовую пленку раз в 50 больше проницаемости SF₆ (⁷). Эта пленка с хорошим приближением служит полупроницаемой перегородкой.

Предварительно измерили параметры критической кривой (к.к.) системы CO₂ (растворитель) — SF₆ (растворенное вещество) (табл. 1).

В I находилось чистое CO₂, в II — раствор в его к.ф. Температуру во время измерения (~5 час.) о.д. поддерживали постоянной. Давление в II менялось за это время не более чем на $1 \cdot 10^{-2}$ кг·см⁻² по двум причи-

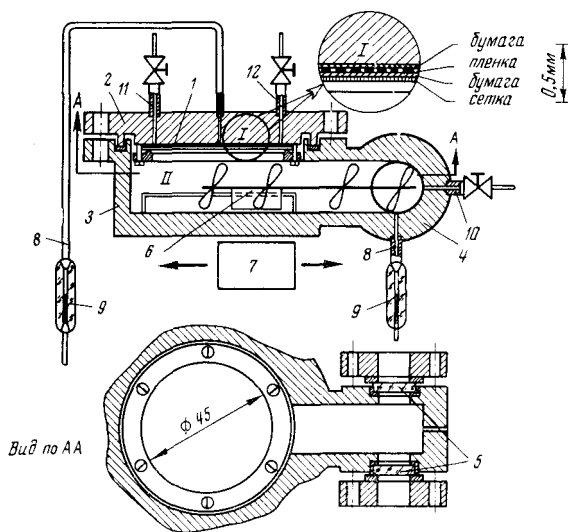


Рис. 1. Осмометр. 1 — полупроницаемая перегородка — полиэтиленовая пленка толщиной 40 м; 2 — отделение осмометра I объемом ~ 2 см³; 3 — отделение II объемом ~ 60 см³; 4 — отросток отделения II со смотровыми стеклами 5 для наблюдения за критическими явлениями в растворах; 6 — мешалка; 7 — постоянный магнит, приводящий мешалку в движение; 8 — коваровые трубки, соединяющие I и II с поршневым манометром МП-60; 9 — отрезки стеклянных трубок, впаиваемые в коваровые трубки, для наблюдения за установлением уровней ртути при измерениях давления; 10 — трубка для заполнения II исследуемым раствором; 11 — трубка для ввода в I чистого растворителя; 12 — трубка для удаления растворителя из I при продувках

нам: из-за большого объема II; из-за того, что одну половину времени CO₂ переходило из I в II, другую половину — из II в I.

Оставался постоянным и состав раствора. За 5 час. критическая температура изменялась (повышалась) очень мало. По связи между t_k и $N_{2,k}$ (табл. 1) можно вычислить поток SF₆ из II в I. Он оказался очень малым. Пренебрежение потоком вносит ошибку в значения P_1^0 (табл. 1) при наибольших значениях $N_{2,k}$ (худший случай) в 0,1—0,2%.

Продували I чистым CO₂ и устанавливали в I давление, при котором CO₂ переходило из I в II. Каждый 1—2 мин., в течение 15—20 мин., из-

меряли давление CO_2 в I для построения кривой давление CO_2 — время (кривой $P_1^0 - \tau$). Снова продували I чистым CO_2 (чтобы удалить следы SF_6 , перешедшего из II в I), устанавливали в I меньшее, чем в первом случае, давление CO_2 и снова получали данные для построения кривой $P_1^0 - \tau$. Так поступали 8 раз. При 4 давлениях в I CO_2 переходило из I в II , при 4 — из II в I .

По кривым $P_1^0 - \tau$ вычисляли производные $dP_1^0/d\tau$. Чертили кривую $dP_1^0/d\tau$ против соответствующего значения P_1^0 . Считывали с кривой значение P_1^0 , при котором $dP_1^0/d\tau = 0$. При этом давлении P_1^0 чистое CO_2 в I

Т а б л и ц а 1

Критические разбавленные фазы системы $\text{CO}_2 - \text{SF}_6$						
$N_{2, \kappa} \cdot 10^4$	0,000	191	358	548	766	976
$t_{\kappa}, ^\circ\text{C}$	31,04	29,90	29,02	28,07	27,06	26,02
$P_{\kappa}, \text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$	75,25	73,68	72,33	70,82	69,26	68,19
$P_1^0, \text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$	75,25	71,0	67,4	64,3	60,9	57,7
$f_{1, \kappa}, \text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$	49,7	48,1	46,6	45,2	43,5	42,0

$$\lim (DP/DN_2)_{\kappa, \kappa} = -81,0 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2};$$

$$\lim (DP_1^0/DN_{2, \kappa})_{\text{равн.}} = -230 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2};$$

$$v_{1, \kappa}^0 = 94,2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Примечание. N — молярная доля; P — давление; t — температура; v — молярный объем; f — летучесть; I — CO_2 ; II — SF_6 ; κ — критическая фаза, 0 — чистое вещество; D — оператор дифференцирования вдоль любой кривой при всех изменяющихся ее параметрах; κ, κ — оператор действует вдоль критической кривой; $\lim$ — предел берется в начале кривой, т. е. при $N_{2, \kappa} = 0$; равн. — чистое CO_2 при давлении P_1^0 находится в равновесии с CO_2 в растворе при давлении P_{κ} .

находится в равновесии с CO_2 в растворе при давлении P_{κ} (табл. 1). Разность $(P_{\kappa} - P_1^0)$ и есть о.д.

По данным $P - v - T$ для чистого CO_2 ⁽⁸⁾ вычисляют значение летучести CO_2 в I при давлении P_1^0 , т. е. находят тем самым значение летучести CO_2 в растворе при давлении P_{κ} (табл. 1).

Предельным состоянием бесконечно разбавленного раствора является состояние чистого растворителя. Если чистый растворитель не находится в своей к.ф., то всегда ^(2, 3)

$$\lim [(D \ln f_1/f_1^0)/DN_2]_{\text{любой путь}} = -1; \quad (1)$$

f_1^0 — летучесть чистого растворителя при давлении, равном давлению раствора, и, конечно, при температуре раствора.

Если предельное состояние бесконечно разбавленного раствора есть к.ф. чистого растворителя, то при изменениях вдоль к.к. справедливо другое уравнение

$$\lim [(D \ln f_1/f_1^0)/DN_2]_{\kappa, \kappa} = -m; \quad (2)$$

m — положительное число меньше единицы.

К уравнению (2) привел термодинамический анализ ^(2, 3) экспериментальных данных по изменению летучести растворенного вещества вдоль к.к. ^(1, 6). Полученные сейчас экспериментальные данные для растворителя подтверждают справедливость уравнения (2).

Выразим левую часть уравнения (2) через производные по N_2 , P , T . Производная $(\partial \ln f_1/\partial N_2)_{P, T, \kappa}$ всегда равна нулю ⁽⁹⁾, а $\ln f_1^0$ не зависит от N_2 . Для производных по P и T , используя известные выражения ⁽⁹⁾, окончательно получим

$$\begin{aligned} \lim [(D \ln f_1/f_1^0)/DN_2]_{\kappa, \kappa} = -m = & [(\lim \bar{v}_{1, \kappa} - v_{1, \kappa}^0)/RT_{1, \kappa}] \lim (DP/DN_2)_{\kappa, \kappa} - \\ & - [(\lim \bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0)/RT_{1, \kappa}^2] \lim (DP/DN_2)_{\kappa, \kappa}. \end{aligned} \quad (3)$$

Парциальный мольный объем растворителя $\bar{v}_1$, изменяясь вдоль к.к., стремится к пределу $\lim \bar{v}_{1, \kappa}$, не равному $v_{1, \kappa}^0$ — мольному объему чистого растворителя в его к.ф. ⁽²⁻⁴⁾. Парциальная мольная энтальпия растворителя $\bar{h}_1$, изменяясь вдоль к.к., стремится к пределу $\lim \bar{h}_{1, \kappa}$, не равному $h_{1, \kappa}^0$ — мольной энтальпии чистого растворителя в его к.ф. ⁽³⁾.

При осмотическом равновесии

$$\ln f_1^0 = \ln f_{1, \kappa}; \quad (4)$$

f_1^0 — летучесть чистого CO_2 при P_1^0 и T_κ ; $f_{1, \kappa}$ — летучесть CO_2 в растворе при $N_{2, \kappa}$, P_κ и T_κ . При изменениях, сопровождающихся сохранением осмотического равновесия,

$$d \ln f_1^0 = d \ln f_{1, \kappa}. \quad (5)$$

Выразим P_1^0 , P_κ , T_κ как функции от $N_{2, \kappa}$. Тогда уравнение (5) в развернутом виде и с переходом к пределу запишется:

$$(v_{1, \kappa}^0 / RT_{1, \kappa}) \lim (DP_1^0 / DN_{2, \kappa})_{\text{равн}} = (\lim \bar{v}_{1, \kappa} / RT_{1, \kappa}) \lim (DP / DN_2)_{\kappa, \kappa} - \\ - [(\lim \bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0) / RT_{1, \kappa}^2] \lim (DT / DN_2)_{\kappa, \kappa}. \quad (6)$$

Вычтем $(v_{1, \kappa}^0 / RT_{1, \kappa}) \lim (DP / DN_2)_{\kappa, \kappa}$ из обеих частей уравнения (6):

$$(v_{1, \kappa}^0 / RT_{1, \kappa}) [\lim (DP_1^0 / DN_{2, \kappa})_{\text{равн}} - \lim (DP / DN_2)_{\kappa, \kappa}] = \\ = [(\lim \bar{v}_{1, \kappa} - v_{1, \kappa}^0) / RT_{1, \kappa}] \lim (DP / DN_2)_{\kappa, \kappa} - \\ - [(\lim \bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0) / RT_{1, \kappa}^2] \lim (DT / DN_2)_{\kappa, \kappa}. \quad (7)$$

Сопоставляем уравнения (3) и (7):

$$-m = (v_{1, \kappa}^0 / RT_{1, \kappa}) [\lim (DP_1^0 / DN_{2, \kappa})_{\text{равн}} - \lim (DP / DN_2)_{\kappa, \kappa}]. \quad (8)$$

По данным табл. 1 $m = 0,54$. Опыты по изменению о.д. подтверждают уравнение (2). Значения m , вычисленные по данным об изменениях летучести растворенного вещества вдоль к.к., колеблются от 0,5 до 0,7 ^(1, 6).

Авторы выражают благодарность Г. А. Сорипой за участие в разработке конструкции осмометра, А. В. Захаровой за помощь при измерении параметров к.к. и Т. И. Смирновой за содействие при проведении исследования.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза
Москва

Поступило
15 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский, С. М. Ходеева, Е. Э. Соминская, ДАН, 169, 393 (1966). ² И. Р. Кричевский, Л. А. Макаревич, ДАН, 175, 117 (1967). ³ И. Р. Кричевский, ЖФХ, 41, 2458 (1967). ⁴ И. Р. Кричевский, Е. С. Соколова, Л. А. Макаревич, Письма ЖЭТФ, 7, 119 (1968). ⁵ И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, Л. Н. Рожновская, ДАН, 183, 144 (1968); ЖФХ, 43, 2483 (1969); Л. Н. Рожновская, Кандидатская диссертация, М., 1968. ⁶ N. P. Goloborodko, S. M. Hodeeva, First Intern. Conference on Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, August 31 — September 4, Warsaw, 1970, p. 719; Н. П. Голобородько, Кандидатская диссертация, М., 1970. ⁷ A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413 (1961). ⁸ A. Michels, C. Michels, Proc. Roy. Soc. A, 153, 201 (1935); F. Din, Thermodynamic Functions of Gases, 1, 1956. ⁹ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, изд. 2-е, 1952.