

Л. А. МАКАРЕВИЧ, О. Н. СОКОЛОВА

**ОБЪЕМНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
ДВУОКСИ УГЛЕРОДА И ПРОПАНА В ШЕСТИФТОРИСТОЙ СЕРЕ
В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 29 III 1973)

Разбавленные растворы в критической области обладают рядом особенностей⁽¹⁾. Для исследования $P-V-T-N$ (давление — мольный объем — температура — мольная доля) свойств этих растворов авторы создали прецизионную установку. Основная часть установки — стеклянный пьезометр постоянно-переменного объема. Объем пьезометра можно изменять в пределах $\pm 10\%$ от общего, вводя в него ртуть специальным микропрессом с погрешностью $\pm 0,01\%$. Пьезометр расположен горизонтально, имеет высоту 8 мм и снабжен мешалкой.

Температуру измеряли образцовым платиновым термометром сопротивления, давление — грузопоршневым манометром из группы этало-

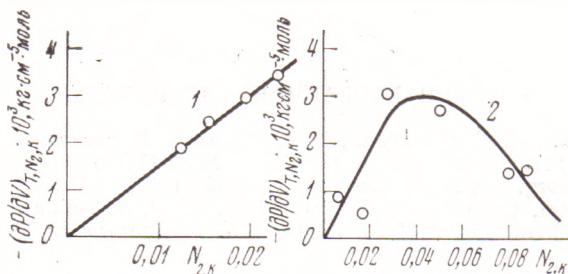


Рис. 1. Зависимость сжимаемости от состава вдоль критической кривой для растворов CO_2 в SF_6 (1) и для растворов пропана в SF_6 (2)

нов СССР. Погрешность измерений составила: температуры $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$, давления $\pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ кг/см}^2$ (0,001%), объема $\pm 0,02\%$, состава $\pm 0,1\%$ (2). Степень чистоты использованных в работе веществ соответствовала точности $P-V-T-N$ измерений и составляла для растворителя — шестифтористой серы $\sim 99,9995\%$, а для растворенных веществ — пропана и двуокиси углерода $\sim 99,99\%$.

Авторы изучили зависимость давления от объема вдоль изотерм для разбавленных растворов двуокиси углерода и пропана в шестифтористой сере. Последующее дифференцирование позволило вычислить значения $(\partial P / \partial V)_{T,N_2}$ с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{см}^{-5} \cdot \text{моль}$. Полученные результаты представлены на рис. 1–3.

Вдоль критической кривой на ее начальном участке справедливо уравнение (1)

$$(\partial P / \partial V)_{T,N_2,K} = AN_{2,K}; \quad N_{2,K} \rightarrow 0, \quad (1)$$

где $(\partial P / \partial V)_{T,N_2,K}$ — сжимаемость в точке на критической кривой, $N_{2,K}$ — мольная доля растворенного вещества. Справедливость этого уравнения хорошо подтверждается результатами настоящей работы (рис. 1, 1).

Система пропан — SF₆ имеет особенность — минимум на критической кривой по температуре и давлению (3). Значение $(\partial P / \partial N_2)_{T, V}$, определяющее изменение сжимаемости с составом всего лишь 10,7 кг·см⁻²·м.д.⁻¹ против 63,5 кг·см⁻²·м.д.⁻¹ в системе CO₂—CF₆. К тому же из-за близости азеотропа кривая в координатах $(\partial P / \partial V)_{T, N_2, K} - N_{2, K}$ по необходимости проходит через экстремум, а затем $(\partial P / \partial V)_{T, N_2, K}$ снова становится равным нулю при $N_{2, K} \approx 0,15$ (рис. 1, 2).

Зависимость (1) сохраняется и при приближении к критической точке чистого SF₆ вдоль изотермы — изохоры ($T = T_{1, K}$, $V = V_{1, K}$) (рис. 2). Таким образом, выводы работ (1, 4, 5) о необычном объемном поведении критических разбавленных растворов впервые подтверждены с высокой точностью.

При наличии значений $(\partial P / \partial V)_{T, N_2, K}$ представляло интерес сравнить экспериментальные данные с результатами расчета по уравнению

$$A = \lim (\partial P / \partial N_2)_{V, T, K} / RT_{1, K}, \quad (2)$$

где $T_{1, K} = 318,73^\circ \text{K}$ — критическая температура растворителя, $(\partial P / \partial N_2)_{V, T, K} = 63,5 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{м.д.}^{-1}$. Отсюда $A = -0,153 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-5} \cdot \text{моль} \cdot \text{м.д.}^{-1}$. Значение A ,

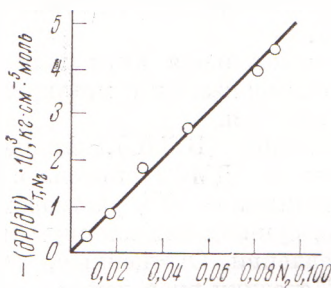


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость сжимаемости от состава вдоль изотермы — изохоры ($T = T_{1, K}$, $V = V_{1, K}$) для растворов пропана в SF₆

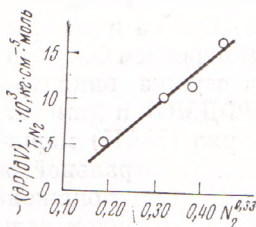


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость сжимаемости от состава ($N_2^{0,33}$) вдоль изотермы — изобары ($T = T_{1, K}$, $P = P_{1, K}$) для растворов пропана в SF₆

полученное из эксперимента $-0,155 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-5} \cdot \text{моль} \cdot \text{м.д.}^{-1}$. Совпадение очень хорошее, А. М. Розен (6) пришел к выводу, что вдоль изотермы — изобары ($T = T_{1, K}$, $P = P_{1, K}$)

$$(\partial P / \partial V)_{T, N_2} = B \cdot N_2^{\eta}. \quad (3)$$

Данные, полученные авторами, хорошо подтверждают этот вывод (рис. 3).

В заключение авторы благодарят И. Р. Кричевского за советы и А. Л. Козлову за участие в эксперименте.

Государственный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза
Москва

Поступило
28 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 И. Р. Кричевский, ЖФХ, т. 41, 2458 (1967). 2 Л. А. Макаревич, О. Н. Соколова, ЖФХ, т. 46, 1348 (1972). 3 Н. Р. Clegg, J. S. Rowlinson, Trans. Farad. Soc., v. 51, 1333 (1955). 4 И. Р. Кричевский, Л. А. Макаревич, ДАН, т. 175, 117 (1967). 5 В. М. Минювич, Г. А. Сорина, ЖФХ, т. 45, 552 (1971). 6 А. М. Розен, ЖЭТФ, т. 56, 914 (1969).