

И. Р. КРИЧЕВСКИЙ, Л. С. ЛЕСНЕВСКАЯ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ НАЧАЛЬНОГО УЧАСТКА
КРИТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 31 I 1972)

Ван-дер-Ваальс вывел для двойной системы термодинамическое уравнение критической кривой (к.к.) ⁽¹⁾

$$T_k(DP/DT) = (\partial \bar{h}_1 / \partial N_2)_{P, T, k} / (\partial v_1 / \partial N_2)_{P, T, k}, \quad (1)$$

где P — давление, T — температура, N — мольная доля, \bar{v} — парциальный мольный объем, \bar{h} — парциальная мольная энтальпия, 1, 2 — компоненты; k характеризует критическую фазу (к.д.); оператор D означает дифференцирование вдоль к.к. при всех изменяющихся ее параметрах.

Вывод уравнения был основан на том, что производная $(\partial \ln f_1 / \partial N_2)_{P, T, k}$ (f — летучесть) равна нулю на всем протяжении к.к. Ван-дер-Ваальс рассматривал эту производную, а не $\ln f_{1, k}$: ему не был известен закон изменения летучести вдоль к.к. В последнее время экспериментально выявлен закон изменения летучести растворенного вещества на начальном участке к.к. ⁽⁴⁾, т. е. при $N_{2, k} \rightarrow 0$ (1 — растворитель, 2 — растворенное вещество). (Бесконечно разбавленные к.ф. известны только в случаях равновесий жидкость — газ и газ — газ первого типа ^(1, 5, 6).)

На начальном участке к.к.

$$\lim f_{2, k} = \beta N_{2, k}^m. \quad (2)$$

По экспериментальным данным m меньше единицы.

Из уравнения (2) и уравнения Гиббса — Дюгема было выведено уравнение для летучести растворителя на начальном участке к.к. ^(7, 8):

$$\lim (D \ln f_1 / DN_2) = -m + (v_{1, k}^0 / RT_{1, k}) \lim (DP / DN_2) - \\ - [(h_{1, k}^0 - h_{1, мд}^0) / RT_{1, k}^2] \lim (DT / DN_2). \quad (3)$$

Верхний индекс пулик указывает на чистое вещество: $h_{1, уг}^0$ — мольная энтальпия растворителя в его стандартном состоянии в виде идеализированного газа ⁽⁹⁾; R — универсальная газовая постоянная.

В ^(7, 8) не использовали того обстоятельства, что второй и третий члены правой части уравнения (3) равны производной от логарифма летучести чистого растворителя по N_2 вдоль к.к., т. е. равны $D \ln f_1^0 / DN_2$.

$$\lim (D \ln f_1 / f_1^0) / DN_2 = -m. \quad (4)$$

При наличии уравнения (4) можно пересмотреть подход Ван-дер-Ваальса и написать уравнение к.к. (ее начального участка) уже с учетом изменения $\ln f_1 / f_1^0$ вдоль к.к. Используем известные уравнения, выражающие зависимость летучести от давления и температуры при постоянном составе ⁽⁹⁾:

$$[(\lim \bar{v}_{1, k} - v_{1, k}^0) / RT_{1, k}] \lim (DP / DN_2) - \\ - [(\lim \bar{h}_{1, k} - h_{1, k}^0) / RT_{1, k}^2] \lim (DT / DN_2) = -m. \quad (5)$$

Термодинамическое поведение двойных бесконечно разбавленных растворов в окрестности к.ф. чистого растворителя необычно (^{7, 8, 10, 11}).

Парциальный мольный объем растворителя $\bar{v}_{1, \kappa}$, изменяясь вдоль к.к., не равен в пределе (т. е. при $N_{2, \kappa} = 0$) мольному объему чистого растворителя в его к.ф. $v_{1, \kappa}^0$:

$$\lim \bar{v}_{1, \kappa} - v_{1, \kappa}^0 \neq 0. \quad (6)$$

Неравенство (6) обосновано термодинамически и подтверждено экспериментально (^{7, 8, 10}).

Парциальная мольная энтальпия растворителя $\bar{h}_{1, \kappa}$, изменяясь вдоль к.к., не равна в пределе $h_{1, \kappa}^0$:

$$\lim \bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0 \neq 0; \quad (7)$$

$\bar{h}_1 - h_1^0$ равно, конечно, дифференциальной теплоте разбавления (д.т.р.).

Неравенство (7) обосновано термодинамически (⁸), но экспериментально пока не подтверждено. Предельное значение $\lim \bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0$ не известно даже по порядку величин. Это препятствует планированию опытов по измерению д.т.р. разбавленных к.ф. Уравнение (5) позволяет вычислить значение $\lim \bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0$.

Для многих двойных систем измерены параметры к.к. Поэтому известны значения $\lim (DP/DN_2)$ и $\lim (DT/DN_2)$. Значения m экспериментально найдены только для отдельных двойных систем (²⁻⁴). Одна из них система ацетилен (растворитель) — аммиак (растворенное вещество) (^{3, 4}). Для этой системы нет экспериментальных данных $P - v - T - N$ для разбавленных растворов в окрестности к.ф. чистого ацетилена. Поэтому прямое вычисление $\lim \bar{v}_{1, \kappa}$ невозможно. Но это препятствие можно обойти, если воспользоваться двумя термодинамическими уравнениями. Одно из них было недавно выведено и подтверждено экспериментально (^{7, 8}):

$$(\lim \bar{v}_{1, \kappa} - v_{1, \kappa}^0)/RT_{1, \kappa} = -1/\lim (\partial P/\partial N_2)_{v, T, \kappa} \quad (8)$$

другое уравнение давно вывел Ван-дер-Ваальс (¹), но только недавно оно получило экспериментальное подтверждение (⁸):

$$\lim (DP/DN_2) = (dP_1^0/dT)_{\kappa} \lim (DT/DN_2) + \lim (\partial P/\partial N_2)_{v, T, \kappa} \quad (9)$$

P_1^0 — упругость насыщенного пара чистого растворителя. Производная $(dP_1^0/dT)_{\kappa}$ берется в его к.ф.

По уравнениям (8) и (9) вычислили значение $\lim \bar{v}_{1, \kappa} - v_{1, \kappa}^0$ для системы ацетилен — аммиак. Для этой системы значение m взято из (^{3, 4}), значения $T_{1, \kappa}$, $\lim (DP/DN_2)$, $\lim (DT/DN_2)$ — из (¹²), dP_1^0/dT_{κ} — из (¹³); $\lim (DP/DN_2) = 44 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{м.д.}^{-1}$; $\lim (DT/DN_2) = 110^\circ \text{К} \cdot \text{м.д.}^{-1}$; $(dP_1^0/dT)_{\kappa} = 1,59 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot ^\circ\text{К}^{-1}$; $T_{1, \kappa} = 308,7^\circ \text{К}$; $m = 0,70$. $\lim \bar{v}_{1, \kappa} - v_{1, \kappa}^0 = 201 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ по уравнениям (8) и (9). Тогда $\lim (\bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0) = 220 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ по уравнению (5). Обращает на себя внимание большое предельное значение д.т.р. Измерение этой величины не должно представлять больших экспериментальных трудностей.

Если значения $\lim \bar{v}_{1, \kappa} - v_{1, \kappa}^0$, $(\lim \bar{h}_{1, \kappa} - h_{1, \kappa}^0)$ и m известны из независимых измерений, то уравнение (5) явится полезным уравнением термодинамической совместимости экспериментальных данных.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. II, М., 1936. ² И. Р. Кричевский, С. М. Ходеева, Е. Э. Соминская, ДАН, **169**, 393 (1966). ³ Н. П. Голобородько, С. М. Ходеева, I Intern. Conf. on Calorimetry and Phermodynamics Warsaw August 31 — September 4, Warsaw, 1969, p. 719. ⁴ Н. П. Голобородько, Кандидатская диссертация, М., 1970. ⁵ J. Zernike, Chemical Phase Theory, 1955. ⁶ J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, 1959. ⁷ И. Р. Кричевский, Л. А. Макаревич, ДАН, **175**, 117 (1967). ⁸ И. Р. Кричевский, ЖФХ, **41**, 2458 (1967). ⁹ И. Р. Кричевский, Понятия и основы термодинамики, Изд. 2-е, М., 1970. ¹⁰ И. Р. Кричевский, Е. С. Соколова, Л. А. Макаревич, Письма ЖЭТФ, **7**, 119 (1968). ¹¹ И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, Л. Н. Рожповская, ДАН, **183**, 144 (1968); ЖФХ, **43**, 2483 (1969). ¹² С. М. Ходеева, ЖФХ, **38**, 1276 (1964); Кандидатская диссертация, М., 1964. ¹³ F. Din, Thermodynamic Functions of Gases, **2**, 1961.