

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.17

О РАССЛАИВАНИИ РАЗБАВЛЕННОЙ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ

Л. А. Ротт

В работе [1] была развита статистическая теория расслаивания двойной системы. В качестве конкретного приложения была рассмотрена система со слабым взаимодействием молекул разных сортов (система, содержащая, например, гелий). В этом случае возможно расслоение разбавленной гомогенной фазы при температуре, близкой к критической температуре растворителя.

Рассматривая расслоение вблизи критической точки одного из компонентов смеси, желательно дальнейшее уточнение теории в смысле указания возможного характера расслоения: будет ли расслоение типа газ — газ или это расслоение типа жидкость — пар.

Температура расслаивания смеси $T_{см}$ определяется выражением

$$T_{см} = - \frac{N_a K_{aa}}{k v_{см}}, \quad (1)$$

где N_a — мольная доля растворителя, $v_{см}$ — молекулярный объем, k — постоянная Больцмана; K_{aa} для системы с центральным взаимодействием в окрестности критической точки имеет вид

$$K_{aa} = 4\pi \int_{r_0}^{\infty} \Phi_{aa}(r) r^2 dr, \quad (2)$$

где $\Phi_{aa}(r)$ — парный потенциал для молекул растворителя; r_0 — радиус сферы объема $v \cong v_0$ ($N_a = 1$).

Обозначим через T_0 критическую температуру чистого растворителя. Если ожидаемое расслоение типа газ — газ, то $\Delta T = T_{см} - T_0$ должно быть положительной величиной. Однако этого заведомо не будет, если

$$N_a < \frac{v_{см}}{v_0}. \quad (3)$$

Действительно, если для молекулярных систем использовать потенциал Леннарда-Джонса, то, как следует из работы [2], при уменьшении молекулярного объема значение K_{aa} будет по модулю уменьшаться (это уменьшение крайне мало). Составляя разность ΔT , легко видеть, что она не будет положительной, если имеет место неравенство (3). Так как $K_{см} \cong K_0$ ($K < 0$), то $\Delta T > 0$, если $N_a > v_{см}/v_0$, и в этом случае возможно расслоение типа газ — газ. Это видно на примере системы этилен — гелий. При $N_a = 1$ имеем $v_0 = 127 \text{ см}^3/\text{моль}$, а при $N_a = 0,9$ имеем $v_{см} = 110 \text{ см}^3/\text{моль}$, и последнее неравенство имеет место.

Автор выражает благодарность Д. С. Циклису за предоставление экспериментальных данных до их опубликования.

ВЫВОДЫ

Показано, что расслоение типа газ — газ двойной системы вблизи критической точки одного из компонентов возможно при выполнении неравенства между мольной долей последнего и молекулярным объемом смеси. Для гелиевых растворов, допускающих указанное расслоение, такое неравенство имеет место.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила
19. II. 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, 36, 2235, 1962.
2. Л. А. Ротт, Укр. физ. ж., 7, 686, 1962.