

Л. А. РОТТ

ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ В СЖАТЫХ ГАЗАХ

Большое значение для раскрытия природы молекулярных сил имеют исследования растворимости жидкостей и твердых тел в газах, а также газов в жидких и твердых веществах при высоких давлениях. Получающиеся при этом результаты значительно отклоняются от известных термодинамических закономерностей, хорошо объясняющих явления растворимости при низких давлениях. Так, например, законы Генри и Рауля в их обычной интерпретации претерпевают существенные отклонения от опытных данных при переходе к более высоким значениям давления.

Изотермы растворимости жидкостей в сжатых газах обладают в области высоких давлений рядом специфических свойств. Существенным из них является наличие минимума на кривой молярная доля растворенного вещества—давление [1]. Термодинамическим путем не удастся отыскать способы количественно предсказывать растворимость веществ в сжатых газах.

Рассмотрим двойную газовую систему, представляющую бесконечно разбавленный раствор пара в сильно сжатом газе и состоящую из N молекул. Пусть весь объем системы V (полагаем его постоянным) разделен на N неравных ячеек— V_1 и V_2 (при этом $n_1V_1 + n_2V_2 = V$, n_1 и n_2 —числа молекул соответственно 1 и 2 сорта).

Как показано в работе [2], при определенном соотношении парциальных молекулярных объемов V_1 и V_2 основное значение конфигурационного интеграла определяется таким распределением частиц системы, когда в каждой ячейке V_1 и V_2 при всех возможных разделениях объема системы на указанные ячейки можно встретить не больше одной молекулы соответственно 1 и 2 сорта. При этом V_1 и V_2 находятся в таком отношении, при котором конфигурационный интеграл имеет экстремальное значение, т. е. $\delta Q_N = 0$, что соответствует минимуму свободной энергии.

Вследствие того, что $p_2 \ll p_1$ можно положить $V_1 = \frac{V}{n_1}$.

С ростом давления, что означает увеличение числа частиц газа в заданном объеме, уменьшается V_1 . При изменении давления изменяется и V_2 для частиц жидкости, находящихся в растворе. Это следует из условия соблюдения равновесного состояния, в котором находится вся система. Однако пока что остается неизвестным, будет ли с уменьшением V_1 , то есть с ростом давления, увеличиваться или уменьшаться V_2 .

Так как газовая фаза находится в равновесном состоянии с жидкой (конденсированной) фазой, то из условия равновесного сосуществования фаз следует равенство химических потенциалов, то есть

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (1)$$

Верхние индексы указывают различные фазы, i —номер компонента. С увеличением давления газовой фазы (за счет увеличения молярной доли газа—растворителя при постоянном объеме V) вообще изменяется химический потенциал конденсированной фазы (для некоторых жидкостей весьма существенно). Однако сначала будем полагать, что химический потенциал жидкости остается постоянным (соответствующий перерасчет будет сделан ниже). Тогда на основании равенства (1) и при условии, что химический потенциал принимает отрицательные значения,

$$\mu_2'' = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T, V, n_1} = - \frac{kT}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial n_2} \right)_{T, V, n_1} = \text{const} < 0, \quad (2)$$

где: F —свободная энергия, T —температура системы, k —универсальная постоянная Больцмана.

Так как расчет производится при постоянном объеме газовой фазы, то из условия $n_1 V_1 + n_2 V_2 = V$ следует, что

$$n_1 \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_2} \right)_{n_1, V, T} + n_2 \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_2} \right)_{n_1, V, T} + V_2 = 0. \quad (3)$$

Используя уравнение (3), можно преобразовать выражение (2):

$$- \frac{kT}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial n_2} \right)_{V, T, n_1} = \frac{kT}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial V_1} \right)_{n_1, V, T} \left[\frac{n_2}{n_1} \left(\frac{\partial V_2}{\partial n_2} \right)_{n_1, V, T} + \frac{V_2}{n_1} \right] = \text{const} < 0.$$

При этом справедливо положить

$$\frac{kT}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial V_1} \right)_{n_1, v, T} = P,$$

так как давление главным образом определяется гомо-растворителем. Опуская вследствие малости член $\frac{V_2}{n_1}$, получим неравенство

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial n_2} \right)_{n_1, v, T} < 0, \quad (4)$$

Экспериментальные данные показывают, что для целого ряда систем пар—газ при увеличении n_1 (то есть с ростом давления) n_2 сначала уменьшается, затем начинает увеличиваться. На основании полученного неравенства (4) следует, что по-разному изменяется и парциальный молекулярный объем V_2 .

Характер изменения V_2 и является определяющим для растворимости жидкости в газе. Предположим, что при начальном давлении $V_1 \ll V_2$ и с ростом давления уменьшается наряду с V_1 и V_2 . Последнее означало бы в соответствии с (4) рост n_2 . Однако это противоречит опытным данным. Если же с уменьшением V_1 V_2 увеличивается, то отсюда никак не следует, что, начиная с некоторого давления, V_2 начнет уменьшаться, и наличие минимума на изотерме растворимости остается необъяснимым. И только если принять, что при начальных давлениях соблюдается условие $V_2 < V_1$, можно дать объяснение ходу кривой зависимости молярной доли растворенного вещества от давления.

Пока соблюдается указанное неравенство, с уменьшением V_1 увеличивается V_2 . Тогда по мере увеличения числа частиц газа в постоянном объеме число частиц пара в растворе согласно формуле (4) уменьшается. Начиная с момента, когда значения V_1 и V_2 сравниваются, с дальнейшим уменьшением V_1 уменьшается и V_2 , т. е. увеличивается в растворе число молекул жидкости.

Введем $v = \frac{1}{\rho}$ и положим ячейки V_1 и V_2 в виде сфер с радиусами ρ_1 и ρ_2 . Изменение V_1 вызвано изменением в системе числа молекул растворителя:

$$dn_1 = Av_1^2 dv_1, \quad \left(n_1 = \frac{3v}{4\pi\rho_1^3} = \frac{3v}{4\pi} v_1^3; \quad A = \frac{9v}{4\pi} \right). \quad (5)$$

Для пара, если при начальном давлении $v_2 = v_{20}$,

$$v_2 = v_{20} - \int_{P_0}^P dv_2.$$

В первом приближении положим, что $dv_2 = Ddv_1$. (D —коэффициент пропорциональности). Для растворенного вещества, как и для газа-растворителя, примем, что

$$dn_2 = Bv_2^2 dv_2 \quad (6)$$

(очевидно, что $B \ll A$).

Число частиц жидкости (твердого вещества) в газовой фазе

$$n_2 = n_{20} - \int_{p_0}^p dn_2. \quad (7)$$

Подставляя (6) в (7) и используя (5), получим;

$$n_2 = n_{20} - \frac{DB}{3^{2/3} A^{1/3}} \int_{n_{10}}^{n_1} \frac{\left[v_{20} - D \left(\frac{3}{A} \right)^{1/3} n_1^{1/3} \right]^2}{n_1^{2/3}} dn_1,$$

где n_{10} —число частиц в объеме, соответствующее начальному давлению P_0 .

Значение интеграла при нижнем пределе объединим с n_{20} и обозначим через a . Полагая на основании сверки, что $\frac{D^3 B}{A} = 1$

и обозначая $B^{1/3} v_{20} = b$, получим следующую зависимость для молярной доли жидкости в газовой фазе:

$$N_2 = 1 - \frac{n_1}{a - 3^{1/3} b^2 n_1^{1/3} + 3^{2/3} b n_1^{2/3}}, \quad (8)$$

где a и b —постоянные величины при постоянных объеме и температуре.

Аналогичное вычисление приводит к выражению для молярной доли растворенного вещества, соответствующей восходящей ветви на кривой растворимости жидкости в сжатом газе:

$$N_2 = 1 - \frac{n_1}{2n_1 + 3^{2/3} a n_1^{2/3} - 3^{1/3} a^2 n_1^{1/3} - b}. \quad (9)$$

$$a, b = \text{const}; \quad b = 3^{2/3} a n_{1\text{min}}^{2/3} + 3^{1/3} a^2 n_{1\text{min}}^{1/3}; \quad n_{1\text{min}} \sim N_{2\text{min}}.$$

Если через f_0 обозначим летучесть жидкости при давлении насыщенного пара, а через f —летучесть при давлении P , то истинная величина молярной доли растворенного вещества будет

$$N_{\text{зист}} = \frac{i}{f_0} N_2, \quad (10)$$

где N_2 —молярная доля растворенного вещества, рассчитанная при постоянном значении летучести f_0 для всех значений давления.

Полученная формула (8) была проверена по экспериментальным данным для растворимости бензола в сжатом азоте, воды в азоте, водороде и углекислом газе.

Таблица 1

Растворимость бензола в азоте при $t=100^\circ$

P атм	N_2 выч. по (8)	$N_{2\text{зист}}$ выч. по (10)	N_2 эксп. [3]
50	0,0481	0,0563	0,0563
60	0,038	0,0452	0,0475
80	0,029	0,03796	0,042
100	0,0255	0,03746	0,0395
200	0,01674	0,0316	0,0316

$$a = 5,034, \quad b = 2,494$$

Таблица 2

Растворимость бензола в азоте при $t=100^\circ$

P атм	N_2 выч. по (8)	$N_{2\text{зист}}$ выч. по (10)	N_2 эксп. [4]
100	0,0111	0,0117	0,0117
200	0,006	0,00673	0,00685
300	0,0045	0,0054	0,00523
400	0,00344	0,00436	0,00436

$$a = 9,068, \quad b = 3,04$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Госхимиздат, 1952.
2. Ротт Л. А. Диссертация, БГУ, 1955.
3. Кричевский И. Р. и Гамбург Д. Ю. ЖФХ. 27. 215, 1943.
4. Гольдман А. М. Диссертация, ГИАП, 1950.