

Л. А. РОТТ

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ГАЗ — ГАЗ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

(Представлено академиком Я. И. Сыркиным 27 VIII 1964)

К настоящему времени известно уже около двадцати двойных систем, дающих расслоение типа газ — газ. При этом выявляется большое многообразие в их свойствах, что, естественно, вызывает серьезные затруднения в теоретическом объяснении наблюдаемых эффектов. Здесь достаточно сослаться на роль полярности одного из компонентов, чему первоначально придавалось решающее значение в наступлении или отсутствии указанного типа фазового равновесия. Важным этапом для эксперимента и теории явилось изучение гелиевых растворов, обнаруживших новые характерные особенности. Последний год ознаменовался новыми экспериментальными и теоретическими достижениями. В частности, оказалось, что свойствами гелиевых растворов обладают и другие системы.

Благодаря развитию статистических методов удается не только объяснить наблюдавшиеся явления, но открывается возможность, которая уже оправдывается на опыте, предсказывать поведение новой системы, исходя из свойств отдельных компонентов. В работах ^(1, 2) был развит статистический метод изучения двойных конденсированных систем, основанный на введении частичных двухиндексных функций условных распределений F_s . Как было показано, для конденсированных систем, включая сжатый газ, основной вклад в конфигурационный интеграл вносят состояния, которым соответствуют функции распределения $F_{||}$. Поэтому в дальнейшем будем здесь полагать, что для $s, k > 1$ $F_{sk} = 0$.

Явное выражение для функции распределения $F_{||}^a(q)$ (индекс a указывает, что в избранном молекулярном объеме v_1 около координаты q находится молекула a -сорта, а в остальных ячейках, равных молекулярным объемам, будет по одной части любого сорта) имеет вид:

$$F_{||}^a(q) = C \frac{1 + \frac{N_b}{\theta v} (K_{bb} - K_{ab})}{\left[1 + \frac{N_a}{\theta v} K_{aa} \right] \left[1 + \frac{N_b}{\theta v} K_{bb} \right] - \frac{N_a N_b}{\theta^2 v^2} K_{ab}^2} \quad (1)$$

где N_a и N_b — мольные доли компонентов; $\theta = kT$; T — температура, k — постоянная Больцмана;

$$K = \int_{v-v_1} \left\{ \frac{\partial \Phi(r)}{\partial q_0} \varphi(r) dq_0 \right\} dq', \quad r = |q_0 - q'|;$$

Φ — молекулярный потенциал; q_0 — координаты центра сферы объемом v_1 ; φ — положительная функция, на которой остановимся ниже.

Аналогичным образом выглядит и выражение для функции $F_{||}^b(q)$ (единственное отличие в выражении для числителя).

В развитой ранее теории было установлено приближенное условие фазового превращения, соответствующее обращению в нуль знаменателя в выражении (1). Это означает, что при значениях T и v , удовлетворяющих последнему условию, не реализуются равновесные состояния системы. Действительно, если знаменатель обращается в нуль, то выражение (1) может иметь смысл, если постоянная C равна нулю, т. е. фазовому пере-

ходу соответствует наличие сингулярности в конфигурационном интеграле Q_N , так как $C = Q_N^{-1}$.

На первый взгляд кажется странным тот факт, что в условии фазового перехода, содержащее термодинамические величины, входит и микроскопическая величина q . Но прежде всего не исключена возможность (она и реализуется для конденсированных систем), что при данном значении v функционалы K одинаковы для всех точек q или целой области молекулярного объема, и тогда микроскопическая величина не является выделенной.

Более строгое условие фазового перехода, не содержащее микроскопической величины, связано с интегрированием выражения (1) по молекулярному объему (это позволяет вычислить конфигурационный интеграл (1)).

Если даже знаменатель в выражении (1) обращается в нуль при каком-то фиксированном положении произвольной частицы в объеме v_1 , а при других же положениях не равен нулю, то отсюда не следует, что « C » может быть отличным от нуля (из факта обращения подынтегрального выражения в бесконечность еще, казалось бы, не следовало, что конфигурационный интеграл окажется расходящимся). Но с этим трудно согласиться. Если бы это было так, то система могла бы существовать, хотя наиболее ожидаемые конфигурации должны быть запрещенными, что кажется совершенно невероятным.

После этих замечаний вернемся к функциям φ , входящим в функционалы K . Ранее была показана для чистого вещества возможность представления функции φ в виде линейной зависимости, а именно:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a, \\ \frac{r-a}{b-a}, & a \leq r \leq b, \\ 1, & r > b. \end{cases}$$

Поскольку рассматриваются в дальнейшем лишь молекулярные системы, то для них используем потенциал Леннарда — Джонса. В этом случае

$a = \frac{\sigma}{\sqrt[4]{3}}$ (σ — параметр потенциала); постоянную b выразим через молекулярный объем v , т. е. $b = \beta r_0$, где $\frac{4}{3}\pi r_0^3 = v$.

Проведенные исследования показали, что изменение параметра β в зависимости от температуры и плотности сохраняет одинаковый характер для всех рассмотренных веществ. Так, например, в критической точке $\beta \sim 4$, в тройной точке для жидкой фазы $\beta \sim 28$, для твердой фазы $\beta \sim 34$.

Рассмотрим теперь возможные приложения условия фазового превращения двойной смеси, которое перепишем здесь в виде:

$$1 + \frac{N_a}{\theta v} K_{aa} + \frac{N_b}{\theta v} K_{bb} + \frac{N_a N_b}{\theta^2 v^2} (K_{aa} K_{bb} - K_{ab}^2) = 0. \quad (2)$$

При экспериментальном изучении фазового равновесия газ — газ Циклис обнаружил, что кривые равновесия сосуществующих фаз для систем, содержащих гелий, на плоскости давление — мольная доля имеют характерный рог (3). Последний примыкает к чистому, наименее летучему компоненту. При повышении температуры кривые становятся более симметричными, как это имеет место для других исследованных двойных систем.

В работах (1, 2) было показано, что при наличии слабого взаимодействия молекул a - и b -сортов, т. е. при

$$|K_{bb}| \ll |K_{aa}|, \quad (3)$$

система расслаивается в окрестности критической точки менее летучего компонента (допустим a -компонента) и при температуре $T > T_{кр}^a$, что и определяет равновесие типа газ — газ. Это и подтверждается экспериментально на примерах гелиевых растворов. Указанный выше рог как раз

и образуется при температурах, близких к критической температуре чистого растворителя. При этом следует иметь в виду, что в окрестности критической точки a -компонента $K_{ab} \cong K_{aa}$ (2) и при $T > T_{кр}^a$

$$1 + \frac{K_{aa}}{\theta v} > 0.$$

Вместе с тем, свойства гелиевых растворов могут проявить и другие смеси, не обладающие выраженным энергетическим различием компонентов (по принятой терминологии, речь идет о расслоении газ — газ первого типа). Это следует из того, что общее уравнение (2) имеет также решение в окрестности критической точки a -компонента при $T > T_{кр}^a$, если выполняется условие

$$K_{bb} \cong K_{aa}. \quad (4)$$

В случае смеси для функции ϕ примем, как и для чистых веществ, указанное выше линейное представление. Пусть T и r_0 — соответствующие параметры критической точки чистого a -компонента. Тогда, учитывая, что для однокомпонентной системы температура фазового перехода (включая и критическую температуру) равна

$$T = - \frac{K_{aa}}{kv}, \quad (5)$$

можно вычислить, каков должен быть параметр β в интеграле K_{bb} , чтобы выполнялось указанное выше равенство (4). Окончательный результат вычислений имеет вид:

$$\beta \cong \frac{3,31 \frac{\varepsilon}{k} \sigma^4}{T r_0^4}, \quad (6)$$

где ε и σ — параметры потенциала Леннарда — Джонса для частиц b -сорта.

Интересующее нас равенство заведомо не будет иметь места, если вычисленное значение параметра β находится в противоречии с установленным общим характером его изменения. Поясним это на примере системы вода — двуокись углерода.

Для критического состояния воды $T = 647^\circ \text{K}$ $r_0 = 2,8 \text{ \AA}$. Для выполнения условия расслоения β , согласно (6), должно быть равно примерно четырем. Но для данного молекулярного объема v , т. е. для данного r_0 , β не может принять указанное значение. Значение $\beta \sim 4$ реализуется в критическом состоянии CO_2 , т. е. когда $r_0 = 3,34 \text{ \AA}$. Для r_0 , существенно меньшего последнего, значение β должно быть намного больше четырех. Таким образом, в окрестности критической точки чистой воды $K_{bb} \neq K_{aa}$ и расслоение первого типа не имеет места. Это и подтверждается в недавней работе (4).

Наоборот для системы вода — нормальный бутан $\beta \sim 21$, что и характерно для данного r_0 (в критическом состоянии C_4H_{10} $r_0 = 4,64 \text{ \AA}$). Для данной системы расслоение первого типа возможно в окрестности критической точки воды, что опять-таки подтверждается экспериментально (5).

Для таких систем как $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}_2\text{O}$ заведомо не выполняются оба условия (3) и (4) в окрестности критической точки воды и расслоение газ — газ первого типа не имеет места*. Напротив, расслоение первого типа наверняка должно иметь место, в частности, для системы $\text{C}_6\text{H}_{10} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{14} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_8\text{H}_{18} - \text{H}_2\text{O}$.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
27 VIII 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Ротт, ЖФХ, 32, 2845 (1958); 36, 2235 (1962); 38, 528 (1964). ² Л. А. Ротт, Укр. физ. журн., 9, в. 4, 6 (1964). ³ Д. С. Циклис, ДАН, 86, 1159 (1952); Инж. физ. журн., 1, № 11, 62 (1958). ⁴ K. Töndheide, E. U. Franck, Zs. Phys. Chem., N. F., 37, 387 (1963). ⁵ Д. С. Циклис, В. И. Масленникова, ДАН, 157, 426 (1964).

* В таких системах возможно расслоение удален от критической точки менее летучего компонента (второго типа), что видно из литературы (4), а также из результатов работы Д. С. Циклиса и В. И. Масленниковой (5).