

УДК 541.18.043

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ГАЗОВЫМИ ФАЗАМИ

Д. С. Циклис и Л. А. Ротт

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени насчитывали пять типов фазовых равновесий: кристалл — кристалл, кристалл — жидкость, кристалл — газ, жидкость — жидкость и жидкость — газ. Теорию этих фазовых равновесий разработали Коновалов¹, Столетов², Гиббс³, ван-дер-Ваальс⁴, Куенен⁵ и др. Существовало и убедительное экспериментальное подтверждение теоретических представлений.

Сейчас нам кажется удивительным, почему возможность существования еще одного типа равновесия — равновесия газ — газ (наличие которого можно было предположить хотя бы по простой аналогии) вообще не обсуждалась вплоть до конца XIX столетия. Между тем во времена Дальтона ученых удивляло⁶, что газы не ведут себя как жидкости и не располагаются друг над другом согласно их удельным весам. Объяснение такому поведению газов было найдено в том, что при низких давлениях они механически (энергетически — по современной терминологии) независимы.

Представление об энергетической независимости газов, верное только при небольших давлениях, очень понизило интерес к поискам равновесия между газовыми фазами. Даже после того, как в 90-х годах XIX века ван-дер-Ваальс, Камерлинг-Оннес и Кеезом^{7, 8} высказали теоретически обоснованное предположение о возможности существования такого равновесия, прошло около 50 лет, пока появилась первая экспериментальная работа, проведенная Кричевским⁹. Результаты ее полностью подтвердили предположения голландских ученых.

Такой большой разрыв объясняется не только живучестью концепции об энергетической независимости газов. Ван-дер-Ваальс и его ученики справедливо предполагали, что явление ограниченной взаимной растворимости газов возможно потому, что между жидкостями и сильно сжатыми газами существует большое сходство. Отсюда казалось естественным искать это явление при больших давлениях. Отсутствие необходимых для этого технических средств — вторая причина, надолго затормозившая экспериментальное подтверждение этого интересного явления. Его, однако, как мы увидим далее, можно обнаружить и при сравнительно низких давлениях.

Но так или иначе, если заслуга теоретического предсказания и обоснования нового вида равновесия принадлежит голландским ученым, то заслуга возвращения к жизни их забытых идей, экспериментальной проверки этих идей и дальнейшей разработки теории фазовых равновесий с учетом этого нового равновесия целиком принадлежит советским ученым¹⁰.

ВЗАИМНАЯ ОГРАНИЧЕННАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ

В работах ван-дер-Ваальса и его сотрудников содержалось не только указание на возможность равновесия между двумя газовыми фазами, находящимися при температурах, больших, чем критические температуры обоих компонентов двойной смеси, но и предположения о ходе критической кривой.

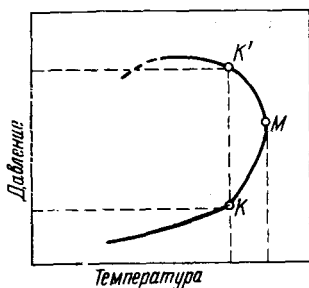


Рис. 1. Критическая кривая систем, дающих первый тип расслоения. K — критическая точка менее летучего компонента, M — максимальная температура существования равновесия газ — газ, K' — верхняя критическая точка равновесия газ — газ

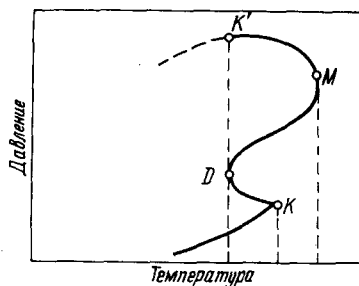


Рис. 3. Критическая кривая систем, дающих второй тип расслоения. K — критическая точка менее летучего компонента, D — двойная гомогенная точка, M — максимальная температура существования равновесия газ — газ, K' — верхняя критическая точка равновесия газ — газ

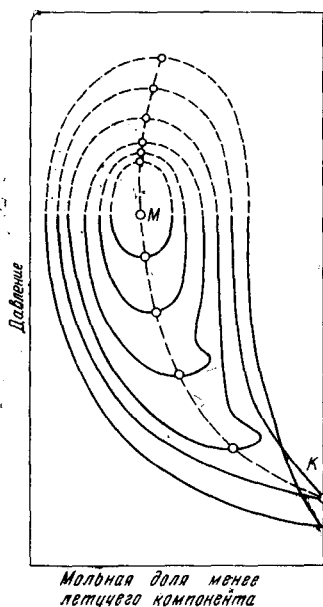


Рис. 2. Фазовая диаграмма равновесия газ — газ первого типа

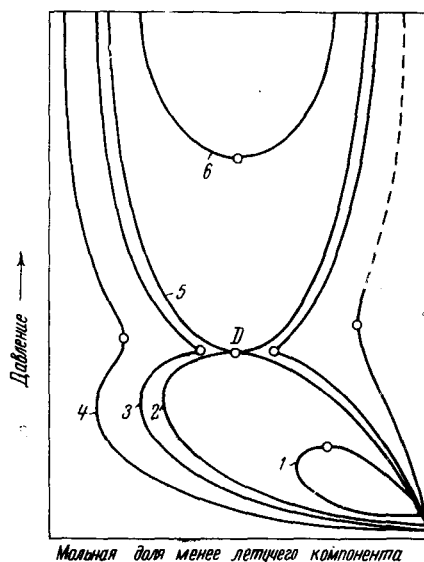


Рис. 4. Фазовая диаграмма равновесия газ — газ второго типа. 1—4 — кривые равновесия жидкость — газ, 5, 6 — кривые равновесия газ — газ

Согласно этим предположениям возможны два типа такого равновесия. Первый тип (к нему относятся системы, содержащие гелий) характерен тем, что критическая кривая (в координатах давление — температура), отходящая от критической точки менее летучего компонента (рис. 1), направляется в сторону высоких температур. Кривая выпукла к оси температур и в точке *М* поворачивает в сторону низких температур. Поворот происходит при значительных давлениях, и после него кривая направляется в сторону критической точки более летучего компонента. Фазовая диаграмма этого типа равновесия показана на рис. 2.

Второй тип. Критическая кривая (рис. 3), отходящая от критической точки менее летучего компонента, направляется сначала в сторону низких температур. Кривая выпукла к оси температур и проходит через минимум — точку *Д*. Ее название, согласно терминологии ван-дер-Ваальса, — двойная гомогенная точка. Затем кривая поворачивает в сторону высоких температур, и далее ее ход не отличается от описанного для первого случая*.

Фазовая диаграмма этого типа равновесия, как мы ее представляем себе сейчас, изображена на рис. 4. В области температур от критической температуры менее летучего компонента до температуры двойной гомогенной точки существуют и равновесие жидкость — газ, и газ — газ. В области же температур от критической температуры менее летучего компонента до температурного максимума *М* — только равновесие газ — газ.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Фазовые равновесия между двумя газовыми фазами исследовали аналитическими и синтетическими методами. Эти методы (детали установок и техника эксперимента) достаточно подробно описаны в литературе¹². Здесь можно только напомнить, что аналитическими называют такие методы, в которых составы сосуществующих фаз определяют анализируя пробы, отобранные из каждой фазы. Работая синтетическими методами, составляют смесь двух компонентов известного количественного состава и затем наблюдают момент исчезновения или появления одной из фаз, измеряя при этом температуру, давление или объем (или все эти параметры) системы.

* Мы не касаемся хода критической кривой в области, близкой к критической точке более летучего компонента (см. например¹¹).

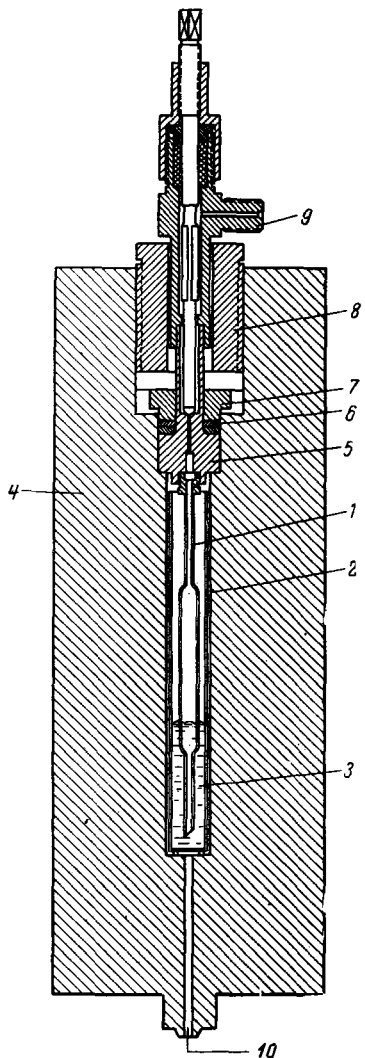
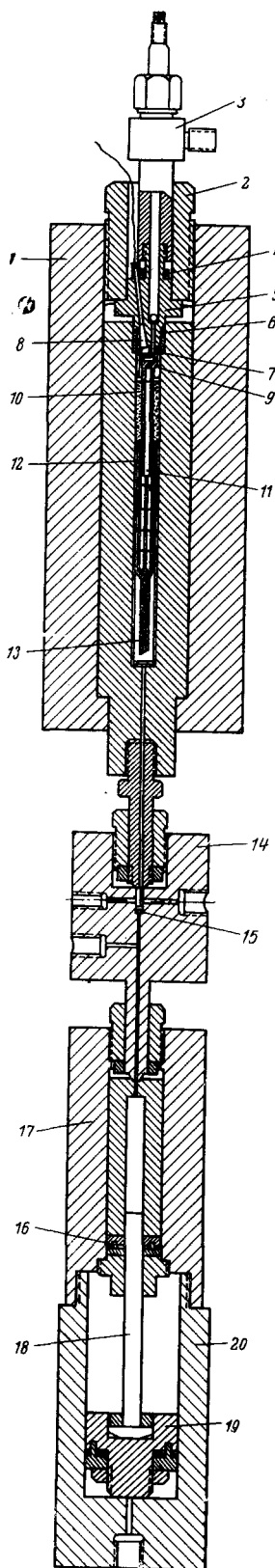


Рис. 5. Схема сосуда высокого давления с пьезометром. 1 — металлический пьезометр (трубка Кальете), 2 — стакан, 3 — ртуть, 4 — сосуд высокого давления, 5 — головка затвора, 6 — прокладки, 7 — грундбукса, 8 — гайка, 9 — вентиль для отбора пробы, 10 — рабочая жидкость из мультипликатора



Большая часть работ, проведенных в нашей стране, была выполнена аналитическими методами на установках с ртутным пьезометром (рис. 5) (трубка Кальете¹³). Пьезометр представляет собой металлическую делительную воронку, наполненную ртутью. Исследуемую смесь известного состава готовят вне аппарата, выпускают в пьезометр¹⁴ и создают в установке температуру и давление опыта. Происходит расслоение. Верхнюю фазу выдавливают ртутью через верхний клапан и анализируют. После того как выйдет вся верхняя фаза, выдавливают нижнюю фазу. Операции выдавливания фаз производят при постоянном давлении, накачивая снизу в пьезометр ртуть под давлением рабочей жидкости, которую подают мультипликатором (рис. 6).

Применять ртуть при температурах, превышающих 200°, нежелательно как с точки зрения техники безопасности, так и вследствие того, что она растворяется в сжатых газах. Поэтому применяют безртутные установки¹⁵⁻¹⁸. В них смесь создается в сосуде высокого давления, снабженном электромагнитной мешалкой, а составы фаз определяют отбирая пробы фаз сверху и снизу сосуда (рис. 7).

Синтетический метод для исследования равновесия газ — газ в системе гелий — ксенон применили Аронс и Дипен¹⁹. Они готовили смесь ксенона и гелия известного состава и наполняли ею стеклянный пьезометр. Пьезометр помещали в сосуд высокого давления со смотровыми окнами (рис. 8). Смесь в пьезометре сжимали ртутью. Наблюдая за появлением и исчезновением мениска и отмечая значение давления, соответствующее появлению и исчезновению пузырька верхней или нижней фазы, можно построить фазовую диаграмму системы. На этой установке можно также измерить и объемы сосуществующих фаз.

Рис. 6. Схема установки для исследования равновесия между двумя газовыми фазами при давлениях до 20 000 ат. 1 — двухслойный сосуд высокого давления, 2 — гайка, 3 — клапан, 4 — изолирующее кольцо, 5 — головка, 6 — прокладка, 7 — вытяжное кольцо, 8 — электропровод, 9 — головка пьезометра, 10 — соленоид, 11 — якорь мешалки, 12 — стакан со ртутью, 13 — пружина, 14 — клапанная коробка, 15 — обратный клапан, 16 — уплотнение поршня мультипликатора, 17 — цилиндр высокого давления мультипликатора, 18 — поршень высокого давления, 19 — поршень низкого давления, 20 — цилиндр низкого давления

Равновесие газ — газ первого типа начинается в критической точке менее летучего компонента, которая, как правило, находится при небольших температуре и давлении. Пользуясь этим, Кричевский предложил, а Ходеева²⁰ осуществила метод, который состоит в следующем: в стеклянную ампулу известной емкости вводят менее летучий компонент в таком количестве, чтобы его объем был равен критическому объему. Измеряют критическую температуру вещества, затем добавляют небольшое количество второго компонента и снова измеряют критическую тем-

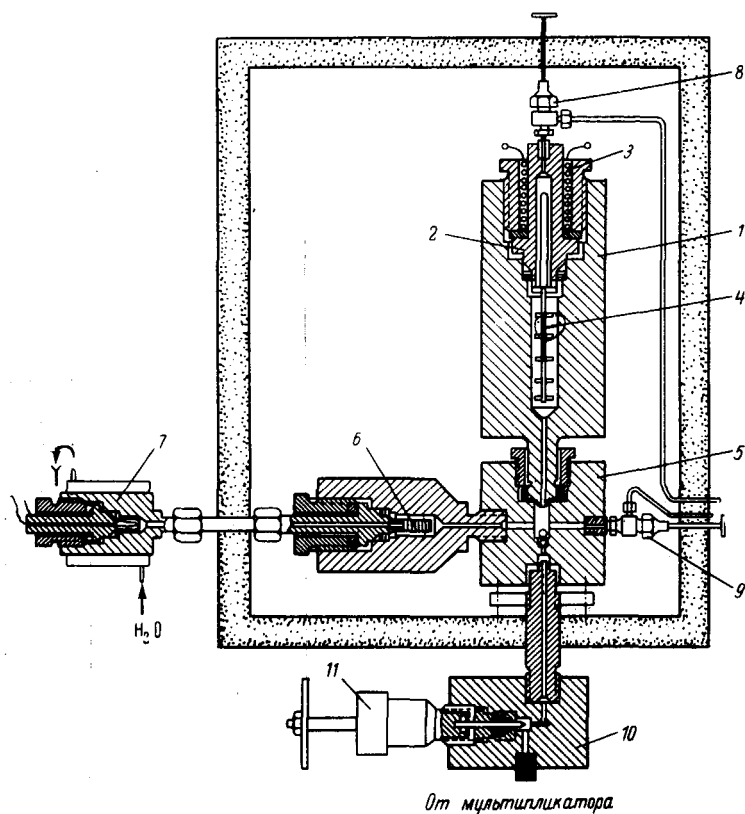


Рис. 7. Схема безртутной установки для исследования равновесия газ — газ при высоких давлениях и температурах: 1 — сосуд высокого давления (сталь ЭИ437Б), 2 — затвор, 3 — соленоид, 4 — мешалка, 5 — клапанная коробка, 6 — сильфон для защиты манганинового манометра, 7 — манганиновый манометр, 8 — вентиль для отбора верхней фазы, 9 — вентиль для отбора нижней фазы, 10 — вентильная коробка, 11 — прессвентиль

пературу смеси. Если критическая температура больше [т. е. мениск между фазами исчезает при большей температуре, чем критическая температура чистого компонента (менее летучего)], то это означает, что в системе существует область равновесия газ — газ первого типа.

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

После того как Кричевский и его сотрудники²¹⁻²³ обнаружили явление ограниченной взаимной растворимости газов, было найдено еще 25 систем, которые имеют область фазовых равновесий между двумя газовыми фазами. Перечень всех систем приведен в табл. 1*.

ТАБЛИЦА 1

Системы, в которых наблюдается равновесие газ — газ

Система	Интервалы исследования		Ссылка на литературу	Тип равновесия газ — газ
	температура, °C	давление, атм		
Аммиак — азот	90—175	16 000	21—23, 25	Второй
Аммиак — метан	45—100	10 000	23	Второй
Аммиак — азот — водород трех составов с 22,50 и 75% водорода в смеси без аммиака	90—120	5 500	23	Второй
Аммиак — азот — метан с 20 и 80% метана	55—110	5 500	26	Второй
Аммиак — аргон	70—140	10 000	27	Второй
Азот — двуокись серы	35—40	9 000	28	Второй
Гелий — аммиак	125—175	10 000	24	Первый
Гелий — двуокись углерода	25—100	10 000	24	Первый
Гелий — этилен	25—150	10 000	29	Первый
Гелий — пропан	100—150	7 000	30	Первый
Гелий — бензол	300	1 000	31	Первый
Гелий — метанол	245	3 000	31	Первый
Гелий — гексан	245	3 000	31	Первый
Гелий — двуокись серы	175—200	7 000	31	Первый
Гелий — ксенон	5—65	2 000	19	Первый
Гелий — ацетилен	36	64	20	Первый
Гелий — этан	32	51	20	Первый
Вода — бутан	200—430	6 000	15	Первый
Вода — азот	300—350	6 000	32	Второй
Вода — двуокись углерода	250—350	3 500	16, 17	Второй
Вода — аргон	350—400	4 000	33	Второй
Гелий — закись азота	37	74	34	Первый
Гелий — фреон-12	25—122	330	35	Первый
Гелий — фреон-22	100	330	36	Первый
Гелий — фреон-114Б2	216—223	330	36	Первый
Гелий — бутан	—	—	37	—
Вода — бензол	265—300	700	38	Второй
Вода — <i>n</i> -гептан	295—355	700	38	Второй
Вода — <i>n</i> -пентан	300—352	700	38	Второй
Вода — 2-метилпентан	300—355	700	38	Второй
Вода — толуол	280—310	700	38	Второй

Рассматривая табл. 1, можно заметить, что все системы с гелием дают расслоение первого типа. Расслоение второго типа, как правило, наблюдается у систем, содержащих полярный компонент. Исключение составляет вода: в системах с водой наблюдается расслоение и первого и второго типа.

Мы опишем более подробно две системы: гелий — двуокись углерода как представителя систем, дающих первый тип расслоения, и систему аммиак — азот, систему с вторым типом расслоения.

* Из нее видно, что подавляющее число исследований этого явления проведено в Советском Союзе.

Система $\text{He} - \text{CO}_2$ ²⁴ была изучена в интервале температур от 25 до 100° и давлениях до 10 000 ат. На рис. 9 и 10 приведены фазовая диаграмма и ход критической кривой. Рисунки повторяют картину, изображенную на рис. 1 и 2. Отличие состоит в том, что критическая кривая реальной системы не поворачивает с повышением давления в сторону низких температур.

При температурах, меньших, чем критическая температура CO_2 , наблюдается равновесие жидкость — газ. Кривые этого равновесия (кривая растворимости гелия в жидкой двуокиси углерода и последней в сжатом гелии) начинаются в точке, соответствующей давлению насыщенного пара CO_2 при данной температуре. При температурах, больших критической температуры CO_2 , кривые отходят от оси ординат и образуют характерный рог. По мере увеличения температуры рог постепенно сглаживается.

Система $\text{NH}_3 - \text{N}_2$. Эта система была изучена при температурах от 90 до 175° и давлениях до 16 000 ат. На рис. 11 и 12 приведены фазовая диаграмма и ход критической кривой. Они схожи с рис. 3 и 4, за исключением хода кривой при более высоких значениях температуры и давления.

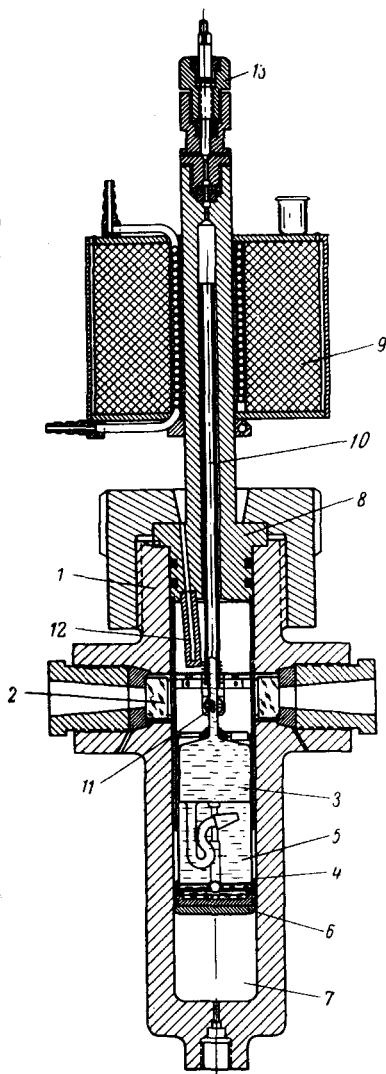


Рис. 8. Схема установки для исследования равновесия газ — газ синтетическим методом. 1—сосуд высокого давления, 2—смотровые окна, 3—пьезометр с газовой смесью, 4—внутренняя часть телескопической трубки, 5—ртуть, 6—поршень, 7—вода, 8—затвор, 9—соленоид, 10—якорь электромагнитной мешалки, 11—постоянные магниты, 12—термодатчик, 13—вентиль

Рассмотрим подробнее фазовую диаграмму такой системы, изображенную на объемном графике (рис. 13) в координатах давление — состав — температура. Здесь отчетливо видны две области фазовых равновесий: равновесие жидкость — газ и равновесие газ — газ. Петли равновесия жидкость — газ начинаются на кривой упругости пара менее летучего компонента (в данном случае аммиака). Область составов, занимаемых этими петлями, уменьшается с повышением температуры и стягивается в точку в критической точке менее летучего компонента. В этом же интервале составов, но при других давлениях, расположены кривые равновесия газ — газ. Область этого равновесия простирается и в сторону больших значений температуры, чем критическая температура менее летучего компонента.

На диаграмме ясно видна точка, соответствующая температурному минимуму на критической кривой. Это точка D , в которой соприкасаются кривые равновесия газ — газ и жидкость — газ. Она, по терминологии

ван-дер-Ваальса, называется двойной гомогенной точкой*. Двойная гомогенная точка — особая точка. При повышении температуры выше температуры этой точки происходит размыкание петель равновесия на две части — кривые равновесия газ — газ и жидкость — газ. При понижении температуры ниже температуры двойной гомогенной точки также происходит размыкание петель, но теперь уже вдоль оси давлений. При этом образуются причудливой формы кривые растворимости газа в жидкости (правые ветви) и жидкости в газе (левые ветви). Можно при этом заметить, что в момент размыкания (продольного) на кри-

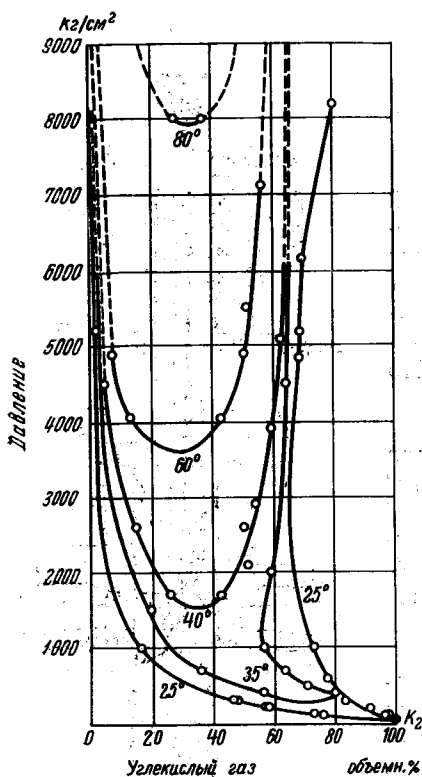


Рис. 9. Равновесие газ — газ и жидкость — газ в системе гелий — двуокись углерода

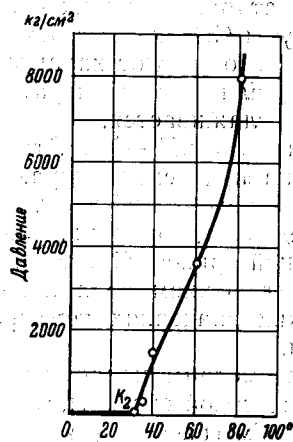


Рис. 10. Критическая кривая в системе гелий — двуокись углерода

вых появляются точки возврата (S_2), которые затем вырождаются в точки максимумов растворимости газа в жидкости и жидкости в газе (S_1).

Из рис. 13 видно, что кривые растворимости газа в жидкости и жидкости в газе имеют, особенно вблизи двойной гомогенной точки, очень сложную форму. Растворимость газа в жидкости под давлением сначала растет с увеличением давления, проходит через максимум, затем уменьшается и далее (если считаться с возможностью существования верхней критической точки равновесия газ — газ) опять должна начать расти.

Растворимость жидкости в газе вначале уменьшается с давлением, проходит через минимум, затем начинает расти, доходит до максимума, снова падает, далее почти не меняется с давлением; и, наконец (если вспомнить о верхней критической точке), может опять начать возрастать.

* Этот термин заимствован из теории складок⁴¹, на основании которой и были предсказаны существование и типы равновесия газ — газ.

Эта сложная форма кривых имеет теоретическое объяснение¹⁰. Дело в том, что и минимум и максимумы на кривых растворимости жидкости в газе и газа в жидкости — это точки, в которых становятся равными парциальный мольный объем вещества и его мольный объем*.

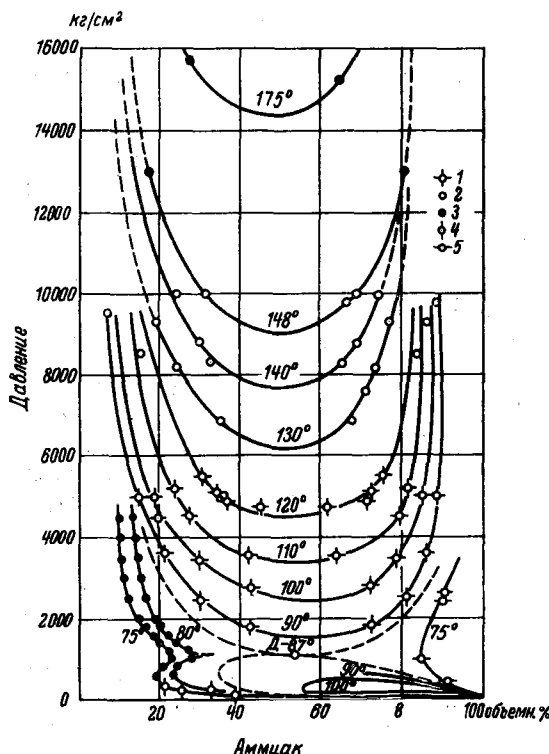


Рис. 11. Равновесия жидкость — газ и газ — газ в системе аммиак — азот. 1— данные²¹, 2— данные²³, 3— данные²⁵, 4— данные³⁹, 5— данные⁴⁰

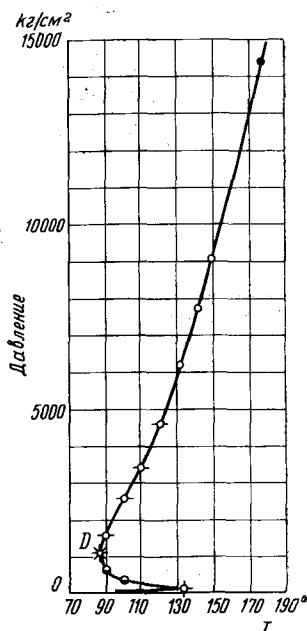


Рис. 12. Критическая кривая в системе аммиак — азот. Обозначения те же, что на рис. 11

При низких давлениях парциальный мольный объем вещества в его бесконечно разбавленном растворе (\bar{v}_2) гораздо больше мольного объема вещества в конденсированной фазе v_2^0 . Но при увеличении давления значение \bar{v}_2 быстро приближается к v_2^0 и сравнивается с ним, так как сжимаемость \bar{v}_2 больше сжимаемости v_2^0 . При этом наблюдают минимум растворимости жидкости в газе. При еще больших давлениях \bar{v}_2 становится меньше, чем v_2^0 и растворимость начинает расти. Однако это уменьшение не может продолжаться бесконечно. При возрастании давления начинает увеличиваться межмолекулярное взаимодействие. Поэтому парциальный мольный объем вещества в газовой фазе начинает расти. Он вновь становится равным мольному объему, и на кривой появляется максимум растворимости.

* При этом нужно считать растворитель чистым веществом.

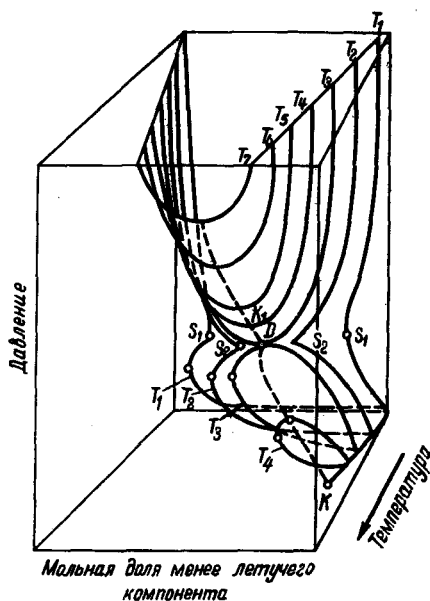


Рис. 13. Объемная диаграмма систем, дающих второй тип расслоения

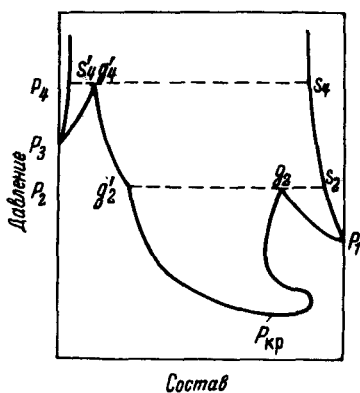


Рис. 14. Равновесия газ — газ и кристалл — газ в системах первого типа.

P_1 — давление кристаллизации чистого менее летучего компонента,

P_2 — давление, при котором в равновесии находятся газовые фазы g'_2 и g_2 и твердая s_2 , P_4 — давление, при котором находятся в равновесии две твердых фазы s'_4 и s_4 и одна газовая g'_4

Аналогичные рассуждения показывают, что максимум растворимости газа в жидкости наступает при давлении, когда мольный объем растворяющегося газа равен парциальному мольному объему этого газа, растворенного в жидкости.

На рис. 13 хорошо видно, что наличие кривых равновесия газ — газ позволяет объяснить все известные факты о фазовых равновесиях в двойных системах. Становится, например, совершенно ясным, что кривые равновесия газ — газ не начинаются и не кончаются на кривой упругости пара менее летучего компонента и не имеют ничего общего с кривыми равновесия жидкость — газ. Понятно также, что точки максимумов и минимумов на кривых — это выродившиеся точки возврата, образовавшиеся из двойной гомогенной точки. Отсюда можно сделать заключение, что если при исследовании растворимости газа в жидкости будет найден максимум растворимости, это означает, что в такой системе должна быть область равновесия газ — газ.

Остановимся коротко на вопросе поворота критической кривой. Рассматривая растворы гелия как растворы внедрения, Циклис и Жуховицкий⁴² показали, что в этом случае вообще нет никаких оснований ожидать поворота. Это, однако, не означает, что его не может быть в других случаях. Но если такой поворот принципиально и возможен, то он должен происходить при довольно больших давлениях, когда из-за дальнейшего изменения парциального мольного и мольного объемов растворимость газа вновь начинает увеличиваться с давлением. Но при таких больших давлениях может начаться кристаллизация газов. В этом случае критическая кривая вообще не будет непрерывной. Равновесие газ — газ пересечется с новым видом равновесия — равновесием кристалл — газ (рис. 14).

Рассматривая экспериментальные данные о равновесии газ — газ в исследованных системах, можно

заметить, что для каждого из типов (первого и второго) экспериментальные данные хорошо повторяют рис. 2 и 4. Отличаются, конечно, параметры кривых и в особенности координаты двойной гомогенной точки и температурный интервал между нею и критической точкой менее летучего компонента. В этом отношении особенно характерна система вода — азот. В ней двойная гомогенная точка находится при температуре 364° , то есть всего на 10° ниже критической температуры воды. Для системы аммиак — азот она находится при температуре 87° , т. е. на 46° ниже критической температуры аммиака, а в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ — при 260° , т. е. на 108° ниже критической температуры воды.

Чтобы закончить рассмотрение существующих экспериментальных данных, необходимо добавить следующее. Были проведены визуальные наблюдения системы гелий — этилен²⁹. Оказалось, что процесс расслоения происходит мгновенно. Вначале при сжатии гомогенной смеси наблюдают сильные вихревые токи, подобные конвекционным токам. При достижении давления, при котором происходит расслоение, появляется четко видимый мениск (рис. 15). Его появление происходит быстро и сопровождается падением «дождя» из капель более тяжелой фазы. Наличие мениска опровергает утверждения о том, что равновесие газ — газ является фазовым переходом второго рода⁴³.

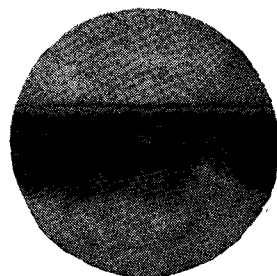


Рис. 15. Мениск в системе гелий — этилен

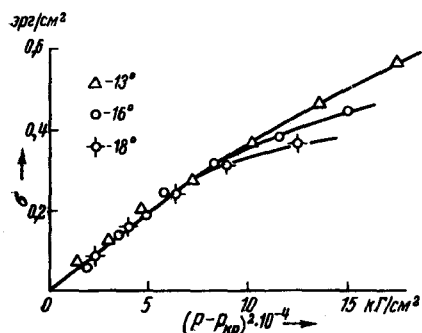


Рис. 16. Зависимость σ от $(P - P_{кр})^2$

На аналогичной установке со смотровыми стеклами методом капиллярного поднятия было измерено поверхностное натяжение на границе раздела в системах гелий — этилен и гелий — двуокись углерода⁴⁴. Оказалось, что значение поверхностного натяжения, например в системе гелий — этилен при давлении 600 ат и темп. 18° достигает $\sim 0,5$ эрг/см².

Поверхностное натяжение в этих системах растет с давлением и уменьшается с температурой. Зависимость σ от P может быть представлена следующим уравнением:

$$\sigma = \alpha (P - P_{кр})^2,$$

где α — постоянная, $P_{кр}$ — критическое давление.

Из рис. 16 видно, что это условие выполняется в большом интервале давлений.

Наконец следует остановиться еще на одном интересном явлении, которое наблюдается в системах с областью ограниченной растворимости газов. Речь идет о баротропном явлении. Оно состоит в том, что при повышении давления верхняя фаза становится тяжелее и тонет в нижней. Вблизи критической точки (любого равновесия) кривая в координатах v (удельный объем фазы на кривой сосуществования) и N_2 (состав) является в первом приближении параболой, ось которой перпендикулярна касательной, проходящей через критическую точку. Кривые равновесия газ — газ (для второго случая) в координатах давление — состав симметричны по отношению к оси, проходящей через моль-

ную долю, равную 0,5. Поэтому для кривых, вычерченных в координатах $v - N_2$, будет наблюдаться аналогичная картина.

На рис. 17 изображены кривые равновесий жидкость — газ и газ — газ в координатах $v - N_2$. С жидкой фазой состава A_1 будет находиться в равновесии газовая фаза A_2 . При большем давлении с фазой состава B_1 находится в равновесии газовая фаза состава B_2 . По мере приближения к двойной гомогенной точке разница в объемах уменьшается, а вблизи критической точки равновесия газ — газ удельные объемы сосуществующих фаз делаются равными (D_1 и D_2). Тогда фаза, в которой больше компонента с большим молекулярным весом, имеет и больший удельный вес. Далее объемы фаз вновь становятся неравными, но теперь скорее уменьшается объем фазы, содержащей компонент с большим молекулярным весом, и баротропное явление усиливается.

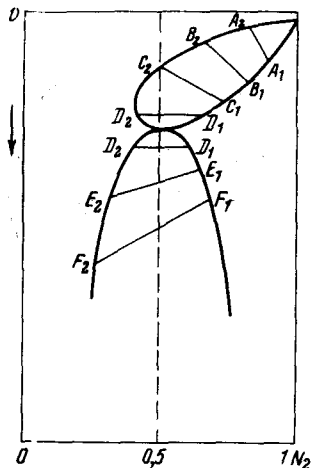


Рис. 17. Баротропное явление

Таким образом, баротропное явление может наступить тогда, когда молекулярный вес жидкости меньше молекулярного веса газа, и форма кривой равновесия газ — газ такова, что ноды, соединяющие сосуществующие фазы, могут стать параллельными оси составов.

Впервые баротропное явление наблюдал Камерлинг Оннес⁴⁵ при исследовании равновесия жидкость — газ в системе водород — гелий при 20,1° К. При исследовании равновесия газ — газ баротропное явление наблюдали в системе аммиак — азот, аммиак — азот — водород (с 22% водорода) и аммиак — азот — метан (с 17% метана), а также в системах аргон — аммиак^{27, 46}, вода — двуокись углерода^{16, 17} и вода — аргон³³.

Несмотря на то, что молекулярный вес воды меньше, чем бутана, баротропного явления в этой системе не наблюдали*. По-видимому, очень важно, чтобы форма фазовой кривой допускала условие параллельности линии нод оси составов.

* * *

Обычно изотропное вещество при температурах выше критической называют газом. Поэтому равновесное состояние двух газовых фаз в перечисленных системах можно безусловно считать равновесием газ — газ. Заслуга теоретического обоснования равновесного существования двух газовых фаз при сверхкритических температурах принадлежит, как уже было указано, голландским физикам. Однако возможность такого состояния системы обсуждалась независимо от них, но после них. Так, Рендалл и Сосник⁴⁷ рассматривали газовые растворы аргона в этилене при сверхкритических температурах. Откладывая значения активности γ компонента против его мольной доли, они пришли к выводу, что увеличение константы a в уравнении Гильдебранда могло бы привести к

* Это подтверждает правильность экспериментальных данных, согласно которым в системе наблюдается равновесие газ — газ первого типа (в чем сомневается Шнейдер⁴⁸ в связи с работой⁴⁹).

математическим условиям, необходимым для разделения смеси на две фазы. Однако для этого значение $lg \gamma$ должно было вырасти до такой величины, что они посчитали это невероятным. В конечном счете указанные авторы пришли к убеждению о невозможности расслоения.

Шоттки⁴⁹, исходя из общих соображений о причинах распада гомогенной смеси на две фазы, допускал возможность существования равновесия газ — газ при высоких давлениях. По-видимому, ни Шоттки, ни Рендалл и Сосник не знали о работах ван-дер-Ваальса и высказывали свои соображения до появления экспериментальных работ в этой области.

Уже после того как эти работы были опубликованы, Додж⁵⁰ в 1944 г. писал «... системы, состоящие из газов и паров, всегда гомогенны. Никто, никогда не наблюдал больше, чем одну газовую фазу». Впрочем, впоследствии Линдрос и Додж¹⁸ повторили исследования системы аммиак — азот и, найдя расслоение, убедились в ошибке Доджа.

Гильдебранд⁵¹ в третьем издании своей книги писал: «... газы безгранично смешиваются и поэтому не выдвигают проблем растворимости...»*.

В настоящее время уже никто не может оспаривать, что при температурах, больших, чем критические температуры обоих компонентов, может существовать область, где система гетерогенна. Но некоторые авторы считают, что наблюдаемое явление следует называть равновесием между двумя жидкими фазами^{52, 53}, поскольку плотность фаз при высоких давлениях почти не отличается от плотности жидкости. Другие^{54,55} полагают, что это равновесие между газом и жидкостью. Шнейдер⁴⁸ говорит: «так называемое равновесие газ — газ» и не может представить себе, почему критическая кривая равновесия жидкость — газ непрерывно (для первого типа) переходит в кривую равновесия газ — газ. Дискуссия по этому поводу, на которой в данной статье останавливаться невозможно, опубликована (см. ⁵⁶).

Здесь же уместно сказать следующее. Из рис. 13 становится ясно, что равновесие газ — газ не имеет никакого отношения к равновесию жидкость — газ. Тот факт, что в одной и той же области температур, но при разных давлениях, проходят две кривые фазовых равновесий, вовсе не означает, что оба фазовых равновесия принадлежат к одному и тому же типу. Известно, например, что в той области температур, где проходит кривая равновесия жидкость — пар, может проходить кривая равновесия жидкость — жидкость. Но на этом основании никто не причисляет эти равновесия к одному и тому же типу. Кстати, Шнейдер⁴⁸ допускает, что критическая кривая равновесия жидкость — газ может изогнуться и непрерывно перейти в критическую кривую равновесия жидкость — жидкость. Но если возможно это, то почему же невозможен переход к равновесию газ — газ?

Ван-дер-Ваальс и Констамм⁵⁷ писали: «... Отсюда следует, что (как заметили Камерлинг Оннес и Кеезом) в этом случае при строгом соблюдении терминологии придется говорить о равновесии двух газовых фаз. Действительно, нет никакого основания называть жидкостью одну из двух фаз на совершенно замкнутой складке, и поэтому здесь надо было бы

* Интересно в связи с этим отметить, что недавно Мальнев и Пекар⁶⁸, теоретически рассмотрев газ, в котором большой процент молекул возбужден на один и тот же электронный энергетический уровень (например, в лазерном режиме), показали, что вследствие аномально больших межмолекулярных сил возможно распадение такого газа на две фазы разного (по количеству возбужденных молекул) состава. Это разделение может происходить даже при атмосферном или еще меньшем давлениях.

говорить о равновесии газ — газ при всех температурах, превышающих критическую температуру второго компонента».

Нужно еще раз сказать, что самым неправильным названием является равновесие жидкость — газ: исследованное равновесие не начинается и не кончается на кривой равновесия жидкость — газ чистого компонента. Можно добавить к этому, что этот вопрос неоднократно обсуждался⁵⁸. Совсем недавно Роулинсон⁵⁹ привел веские доказательства в пользу названия газ — газ.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

По мере накопления экспериментального материала становится все более необходимым дать теоретическое объяснение наблюдаемым экспериментальным фактам.

Вопрос о предсказании возможности расслоения газовых смесей и даже предвычисления параметров критических точек расслоения решался бы относительно просто, если бы существовало уравнение состояния, передающее поведение рассматриваемых двойных смесей. Тогда, используя известные термодинамические соотношения (1) и (2):

$$(\partial \ln f_2 / \partial N_2)_{P,T,K} = 0, \quad (1)$$

$$(\partial^2 \ln f_2 / \partial N_2^2)_{P,T,K} = 0, \quad (2)$$

где f_2 — летучесть компонента, N_2 — его мольная доля, K — критическая фаза, можно рассчитать давление и состав критической точки. Однако такого уравнения нет и, как заметил Раковский⁶⁰, «огромной мощности аппарат термодинамики спотыкается о наше незнание действительных уравнений состояния»*.

Подобный расчет можно было бы осуществить также, если бы в нашем распоряжении находились экспериментальные данные о зависимости объема газового раствора и компонентов смеси от давления и состава при разных температурах. Тогда, рассчитав летучесть компонента раствора, можно построить график в координатах $\ln f_2$ против N_2 . Наличие на таком графике точки перегиба с горизонтальной касательной (см. например, ⁶¹) означает, что в системе есть область расслоения.

Чаще всего такие данные в литературе отсутствуют, а получить их экспериментальным путем сложнее, чем непосредственно исследовать фазовые равновесия в системе.

Из литературы известны попытки судить о возможности появления в данной системе области равновесия газ — газ, сравнивая свойства составляющих систему компонентов. Расслаиваться должны те смеси, компоненты которых имеют не столько сильное межмолекулярное взаимодействие, сколько разное.

Так, Креглевский⁶² воспользовался параметром растворимости Гильдебранда (Δ) и показал, что, чем больше разность между значениями Δ^2 компонентов смеси, тем вероятнее расслоение смеси. Параметр растворимости определяется выражением (3):

$$\Delta = -(E/v)^{1/2} \quad (3)$$

* Шефер⁶³ сделал попытку применить для этой цели уравнение состояния с вириальными коэффициентами. Найдя значения этих коэффициентов, Шефер весьма сложным путем вычислил условия расслоения в системе $N_2 - NH_3$ и получил хорошее совпадение с экспериментом.

Здесь E — энергия компонента, v — мольный объем. Согласно гипотезе ван-Драана⁶⁴ в критической точке отрицательная потенциальная энергия вещества $E = \frac{3}{2}RT_{кр}$. Следовательно, для критической точки справедлива зависимость (4):

$$\Delta^2 = \frac{3}{2} \frac{RT_{кр}}{v_{кр}}. \quad (4)$$

В табл. 2 приведены значения Δ^2 компонентов исследованных смесей. Из табл. 2 видно, что, действительно, у всех расслаивающихся смесей

ТАБЛИЦА 2

Значения Δ^2 компонентов исследованных смесей

Компонент	$T_{кр}, ^\circ K$	$v_{кр}, \text{см}^3/\text{моль}$	$(\Delta)^2, \text{ат}$	Компонент	$T_{кр}, ^\circ K$	$v_{кр}, \text{см}^3/\text{моль}$	$(\Delta)^2, \text{ат}$
He	5,23	57,7	11,2	C_6H_6	526,1	260,0	266,4
H_2	33,25	65,7	63,2	C_2H_4	283,1	124,0	381,0
N_2	126,0	90,3	172,0	CO_2	304,1	93,3	399,0
C_4H_{10}	425,8	258,0	204,0	SO_2	430,4	123,7	228,0
C_6H_{12}	507,8	283,0	221,0	CH_3OH	513,0	129,0	490,0
C_3H_8	370,6	200,0	227,0	NH_3	406,1	72,9	685,0
CH_4	190,7	99,0	237,0	H_2O	647,0	54,7	1460,0
Ar	150,7	75,5	246,7				

разность значений Δ^2 компонентов значительна. Тем не менее критерий Креглевского является приближенным. Он не позволяет дать количественной оценки параметров расслоения. Кроме того, в ряде случаев расчет приводит к ошибочным результатам. Например, для системы аммиак — водород разность в значениях Δ^2 аммиака и водорода больше, чем для системы аммиак — азот, а расслоение в системе аммиак — водород не найдено.

Более строгий критерий расслоения предложил Темкин⁶⁵. Используя уравнение состояния ван-дер-Ваальса для двойной смеси и уравнение для свободной энергии по Гельмгольцу, он нашел условия возникновения так называемой продольной складки на поверхности в координатах свободная энергия — объем — состав, что, в соответствии с теорией складок⁴¹, и есть условие расслоения смеси.

Для расчета по этому критерию необходимо найти значения коэффициентов a_1 и a_2 уравнения состояния для чистых компонентов и a_{12} для двойной смеси. Расслоение в системе возможно, если выполняется уравнение (5) для смеси неполярных компонентов* и уравнение (6) для смесей, содержащих полярные компоненты:

$$a_1 < 0,053 a_2 \quad (5)$$

$$\frac{1}{2}(a_1 + a_2) - a_{12} > \frac{8}{27} a_2 \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) видно, что расслоение возможно, если для смеси неполярных компонентов величина a_1 значительно меньше a_2 , а для смеси с полярными компонентами a_{12} меньше полусуммы значений a_1 и a_2 . Расчет показывает, что все системы с гелием должны расслаиваться. Опыт подтверждает расчет. Оказывается, расслаиваются даже смеси гелия и ксенона — двух благородных газов. Сходятся с расчетом и данные о расслоении систем, содержащих воду.

* По существу уравнение (5) есть частный случай уравнения (6), если считать, что $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$.

Однако и этот критерий является приближенным, так как в его основе лежит уравнение состояния ван-дер-Ваальса. А оно, как известно, только качественно, да и то не полно описывает поведение вещества при высоких давлениях.

Расслоение однородной системы, в том числе и фазовое превращение типа газ — газ, поистине служит пробным камнем для любой статистической теории конденсированного состояния вещества.

В теории, основанной на использовании метода коррелятивных функций, фазовые переходы связываются с особенностями интегральных уравнений для этих функций. Весьма плодотворными оказались попытки связать фазовый переход кристалл — жидкость с наличием точек ветвления в интегральном уравнении для одноиндексной унарной функции распределения.

В работах⁶⁶ интересующий нас здесь фазовый переход рассматривается с точки зрения статистической теории условных распределений. В ней фазовый переход связан с особенностью конфигурационного интеграла. Последнее непосредственно распространяется и на сами функции распределения (в данном случае так называемые двухиндексные коррелятивные функции). Это можно проследить и на обратной зависимости. Если состояния однородной системы не могут быть реализованы, то соответствующие им функции распределения, допустим, самые младшие F_{11} , должны обратиться в нуль, что обращает в бесконечность конфигурационный интеграл. Поэтому знание уже младшей функции распределения (для двойной системы — двух таких функций) позволяет установить приближенное условие фазового перехода, не прибегая к вычислению самого конфигурационного интеграла.

Так, для разбавленных двойных растворов получены конечные оценки, позволяющие установить, возможно или невозможно наступление расслоения типа газ — газ; при этом учитываются параметры молекулярного взаимодействия.

Критерием расслоения в данном случае служит параметр β , равный:

$$\beta = \frac{3,31 \frac{\epsilon}{k} \sigma^4}{Tr_0^4}, \quad (7)$$

где r_0 — радиус молекулярного объема ($v = \frac{4}{3}\pi r_0^3$), ϵ и σ — параметры потенциала Леннарда — Джонса, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Оказывается, что характер изменения β примерно одинаков для очень многих веществ. При критической температуре $\beta \sim 4-5$, в тройной точке $\beta \sim 28$ для жидкой фазы и 34 для твердой.

При вычислении параметра β для двухкомпонентной системы в знаменатель уравнения (7) подставляют значения T и r_0 для менее летучего компонента (в дальнейшем, например, для воды), а значение ϵ и σ для более летучего (неполярного компонента). При этом значение β для случая, когда расслоение газ — газ первого типа возможно в окрестностях критической точки менее летучего компонента, должно быть больше, чем его значение в критической точке (т. е. 4—5).

Из экспериментальных данных видно, что особенности фазового равновесия, известные прежде как особенности гелиевых растворов (наличие характерного рога на кривых давление — мольная доля вблизи критической точки менее летучего компонента), присущи и другим двойным системам, компоненты которых не находятся в резком энергетическом различии друг от друга. Такими и являются все рассматриваемые ниже системы с водой. В табл. 3 приведены значения β для ряда двойных си-

ТАБЛИЦА 3

Значение β для систем, содержащих воду

Система	β	Расслоение первого типа	Система	β	Расслоение первого типа
Бутан — вода	~21	возможен	Метан — вода	2,4	невозможно
Бензол — вода	~28	то же	Этан — вода	7,3	то же
Пропан — вода	~42	» »	Азот — вода	2,0	» »
Октан — вода	~82	» »	Двуокись углерода — вода	4,0	» »

стем (водных растворов) в окрестности критической точки воды (для всех приведенных систем критическая плотность воды больше плотности растворенного компонента в его критической точке).

Эксперимент подтверждает расчеты. Расслоение в системе вода — бутан принадлежит к первому типу. В системах вода — азот и вода — двуокись углерода равновесия газ — газ первого типа не обнаружено. В этих системах наблюдается равновесие газ — газ второго типа.

Попытки применить для расчета расслоения методы статистической теории «свободного объема» сделана недавно в работе¹⁹.

Полученные сравнительно недавно новые результаты, касающиеся систем, состоящих из гелия и соединений фтора, не укладываются в рамки ни одной из перечисленных теорий.

По критериям Креглевского, Темкина и Ротта эти системы ($\text{He} - \text{CClF}_3$, $\text{He} - \text{CHF}_3$, $\text{He} - \text{CH}_2=\text{CF}_3$, $\text{He} - \text{SF}_6$), казалось бы должны были иметь область равновесия газ — газ первого типа. Эксперимент показал, что такой области у перечисленных систем нет^{20,34}.

Вместе с тем смеси гелия с другими соединениями фтора, например, $\text{He} - \text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ (фреон-114Б2), $\text{He} - \text{CHClF}_2$ (фреон-22), $\text{He} - \text{CCl}_2\text{F}_2$ (фреон-12) ведут себя нормально^{35, 36}.

По-видимому, новое и интересное здесь в необычном поведении газовых растворов соединений фтора. Известно^{51, 59, 67}, что жидкие растворы, содержащие углеводороды, и их фторпроизводные также отличаются необычным поведением.

Из описанных экспериментов ясно, что существование или отсутствие области равновесия газ — газ первого типа в смесях гелия и соединений фтора связано с особенностями строения этих соединений. По-видимому, отрицательную роль в осуществлении расслоения играет полярность связи $\text{C} - \text{F}$ и малый размер атома фтора. Последнее допускает сближение гелия и фтора, что может вести к поляризации гелия и возникновению дополнительного взаимодействия, при котором расслоение невыгодно*.

По мере уменьшения числа атомов фтора в молекуле из-за введения хлора, брома или водорода расслоение возникает.

* * *

Обнаруженное сравнительно недавно явление ограниченной взаимной растворимости газов долгое время рассматривали как экзотику. Можно надеяться, что изложенный в обзоре материал рассеет это заблуждение.

Равновесие газ — газ — распространенное явление. Оно займет свое место в ряду фазовых равновесий. С этим явлением придется считаться

* На что обратил наше внимание Я. К. Сыркин.

не только исследователям, занимающимся изучением фазовых равновесий, но и технологам. Его нужно учитывать и сейчас (так как это равновесие начинается при давлениях и температурах, обычных для многих технологических процессов химической и нефтяной промышленности) и особенно в будущем, когда в химию в полном масштабе придут высокие давления.

Это явление будет, несомненно, использовано для объяснения многих фактов геохимиками, занимающимися проблемами образования и миграции нефти, а также учеными, имеющими дело с гидротермальными синтетами в стенах лабораторий и наблюдающими эти процессы в природе.

Можно не сомневаться, что число экспериментальных работ, посвященных изучению равновесия газ — газ, будет расти и соответственно будут расширяться наши знания об этом новом и интересном явлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, ч. хим., **16**, 1 (1884); Об упругости пара растворов, изд. 3-е АН СССР, Л., 1928.
2. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, т. I и II, Гостехиздат, М.—Л., 1941.
3. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостеоретиздат, М.—Л., 1950.
4. I. D. van der Waals, Die Continuitet des gasformigen und flussigen Zustandes, Leipzig, 1900.
5. I. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipzig, 1907.
6. Д. Дальтон, Сборник работ по атомистике. Перев. под ред. Б. М. Кедрова, ГОНТИ, Л., 1940.
7. L. D. van der Waals, Zittungsversl, Kon. Akad. V. Wetensch. Amsterdam, 1894, 133.
8. H. Kammerling-Onnes, W. H. Keesom, Proc. Sect. Sci. Roy. Acad. Amsterdam, 9, 786 (1907).
9. I. R. Krichevskii, Acta physicochimica URSS, **12**, 480 (1940).
10. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, М., 1946 и 1952.
11. R. Vogel, Die Heterogenen Gleichgewichte, Leipzig, 1937.
12. Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких и сверх-высоких давлениях, «Химия», М., изд. III, 1965.
13. Callietet, C. r., **85**, 851, 1016, 1213, 1270 (1877).
14. И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, ЖФХ, **17**, 115 (1943).
15. Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, ДАН, **157**, 427 (1964).
16. K. Tödheide, E. M. Frank, Ztschr. phys. Chem., N. F., **37**, 387 (1963); Ber. Dtsch. Keram. Ges., **41**, 60 (1964).
17. S. Takenouchi, G. C. Kennedy, Am. J. Sci., **262**, 1055 (1964).
18. A. E. Lindros, B. F. Dodge, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **1953**, No. 3, 48.
19. I. de Swaan Arons, Ontmenging in de Gasfase, Delft (автореферат диссертации), 1963.
20. С. М. Ходеева, ЖФХ, **40**, 1973 (1966).
21. И. Р. Кричевский, П. Е. Большаков, Там же, **15**, 184 (1941).
22. И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, Там же, **15**, 1059 (1941).
23. И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, Там же, **17**, 126 (1943).
24. Д. С. Циклис, ДАН, **86**, 1159 (1952).
25. Д. С. Циклис, Там же, **86**, 993 (1952).
26. Д. С. Циклис, Там же, **76**, 97 (1951).
27. Д. С. Циклис, Ю. Н. Васильев, ЖФХ, **29**, 1530 (1955).
28. Д. С. Циклис, Там же, **21**, 349 (1947).
29. Д. С. Циклис, ДАН, **91**, 1361 (1953).
30. Д. С. Циклис, Там же, **101**, 129 (1955).
31. Д. С. Циклис, С. М. Ходеева, Инж.-физ. ж., **1**, 62 (1958).
32. Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, ДАН, **161**, 645 (1965).
33. Д. С. Циклис, В. М. Прохоров, ЖФХ, **40**, 2335 (1966).
34. Д. С. Циклис, В. М. Прохоров, ДАН (в печати).
35. Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, Н. П. Горюнова, ЖФХ (в печати).
36. В. Я. Масленникова, Н. П. Горюнова, Д. С. Циклис, ДАН (в печати).
37. A. E. Jones, Thesis, Ohio State University, USA, 1964.

38. I. F. Connolly, J. Chem. Eng. Data, **11**, 13 (1966).
39. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, ЖФХ, **13**, 1690 (1939).
40. R. Wiebe, V. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1984 (1937).
41. D. J. Korteweg, Wiener Ber., **98**, 1154 (1889); Arch. Neerl., **24**, 295 (1891).
42. Д. С. Циклис, А. А. Жуховицкий, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотной пром., **1957**, № 8, 7.
43. В. К. Семенченко, ЖФХ, **26**, 1337 (1952).
44. Д. С. Циклис, Ю. Н. Васильев, Там же, **37**, 1355 (1963).
45. H. Kamerling Onnes, Proc. Sect. Sci. Roy. Acad. Amsterdam, **9**, 459 (1906).
46. A. Michels, E. Dumoulin, J. J. Dijk, Physica, **27**, 866. (1961).
47. M. Randall, B. Sosnik, J. Am. Chem. Soc., **50**, 967 (1928).
48. G. Schneider, Ber. Bunsengeselsch. Phys. Chem., **70**, 497 (1966).
49. W. Shottky, U. Ulich, C. Wagner, Thermodynamic, Berlin, 1929.
50. Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, ИЛ, М., 1950.
51. J. H. Hildebrand, P. L. Scot, The Solubility of Nonelectrolytes, N. Y., изд. III, 1950.
52. I. Zernike, Chem. Phase Theory, Antwerpen, 1955.
53. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, перев. с англ. с дополн. Л. Ф. Верещагина, ИЛ, М., 1948.
54. В. Ю. Урбах, ЖФХ, **32**, 1163 (1958).
55. И. Н. Островский, Там же, **37**, 951 (1963).
56. И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, Там же, **32**, 1407 (1958); **37**, 945 (1963).
57. И. Д. ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ОНТИ, М., 1936.
58. S. D. Hamman, Physico-Chemical Effects of pressure, London, 1957.
59. I. S. Roulinson, Liquid and Liquids Mixtures, London, 1959.
60. А. В. Раковский, Предисловие к ⁵⁷.
61. Д. С. Циклис, А. И. Куликова, А. Н. Кофман, ЖФХ, **37**, 1613 (1963).
62. A. Kreglewski, Bull. de L'Acad. polonaise des Sci., Cl. III, **5**, 662 (1957).
63. K. Schäfer, Statistische Theorie der Materie, B. I. Gottingen, 1960.
64. J. van Dripen, J. Chem. Phys., **20**, 1175 (1952).
65. М. И. Темкин, ЖФХ, **33**, 2040 (1959).
66. Л. А. Ротт, Там же, **36**, 2235 (1962); **38**, 528 (1964); ДАН, **160**, 1140 (1965).
67. R. D. Dunlap, J. H. Simons, J. Chem. Phys., **18**, 335 (1950).
68. В. Н. Мальнев, С. И. Пекар, ЖЭТФ, **51**, 1811 (1966).

Институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза,
Москва