

В СИСТЕМАХ
ЛЕНИЯХ

БОТЫ

т (до 1873 г.) про-

ном независимости
ал вопрос о растворе-
Бертолле, Соссюра,
врения воды воз-
го последователей.
мое существование
ставу и плотности,

коренившихся не-
курсе теоретиче-
[2]; «Под словом
газов, жидкостей и
му неверно. Может
кости в газах и т. д.
указания Реньо.
гости в безвоздуш-
а газов, надо было
заключение, что
вязь, чем простое
и растворенным
гование раствора

. Лишь постепенно
енного в лаборатории
неправильность
заменяется новыми

очно в научно-тех-
, в других обла-
но применительно

дебранда «Раство-
ет после работы
азовым растворам.
в сжатой азото-во-
ка в сжатой азо-
на научно-техниче-

еской промышлен-
ркество менделе-

42
58
336
210
243 6 487.2
443

евским представлениям о газовых растворах. В настоящее время в периодической литературе мы все чаще и чаще встречаем работы, в особенности советских ученых, по исследованию газовых растворов.

Однако до сих пор эти работы в основном касались только изучения растворимости жидкостей в сжатых газах и обратно. Но, как показали дальнейшие исследования, этих данных недостаточно для обоснования проблемы в целом.

Экспериментальному изучению подвергались главным образом разбавленные растворы. Казалось бы, что термодинамические свойства этих растворов должны выражаться законами Генри и Рауля. Эти законы в сочетании с общими термодинамическими соотношениями позволяют рассчитать все свойства растворов как объемные, так и термические.

Но вспомним, что еще Д. И. Менделеев [4] в «Основах химии» писал: «Должно заметить, что закон Генри—Дальтона принадлежит к числу приближенных законов, подобно законам газов (Гей-Люссака и Мариотта) и многим другим, т. е. он выражает только часть сложного явления, предел, к которому стремится явление. Усложнение получается здесь от влияния меры растворимости и меры сродства растворяющего газа с водой».

Несостоятельность закона Генри как в его классической формулировке, так и в строгой термодинамической форме, которую ему дали Льюис и Рендалл [5], была установлена многочисленными экспериментальными исследованиями.

Зависимость коэффициента Генри от давления впервые учли И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский [6]. И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская [7] показали, что предельный закон Генри не может дать правильных значений парциальных молярных объемов растворенного газа.

Было установлено, что изучение объемных свойств растворов является тонким средством, позволяющим обнаруживать отклонения от законов бесконечно разбавленных растворов в области «крайнего разведения» [8].

В этой связи мы и поставили своей задачей «получить экспериментальные данные по объемным и фазовым соотношениям в газовых растворах».

Для систем газ — жидкость из-за значительных экспериментальных трудностей такие исследования до сих пор отсутствовали.

Настоящая работа представляет первую попытку преодолеть эти затруднения и создать установку, которая дала бы возможность проводить надежные измерения парциальных молярных объемов жидкостей, растворенных в сжатых газах, в широкой области концентраций. Наряду с объемными соотношениями установка позволяет одновременно проводить изучение и фазовых равновесий в системах жидкость — газ.

Эта статья посвящена описанию разработанной нами методики одновременного определения фазовых и объемных соотношений в системах газ — жидкость на созданной нами в Институте азотной промышленности специальной установке высокого давления.

В последующих статьях мы приведем полученные экспериментальные данные и их термодинамическую обработку.

Описание установки и принцип ее работы

Значения парциальных молярных объемов можно вычислить из экспериментальных данных Р-В-Т — N₂.

Несмотря на то, что это, казалось бы, — наилучший путь, на самом деле, при ближайшем рассмотрении, он оказывается наименее точным. В очень разбавленных газовых растворах, какие нас только интересуют, неизбежные ошибки при измерениях температуры и давления могут исказить зависимость объема газового раствора от концентрации растворенного вещества. Опасность тем более велика, что вычисление

2 жФХ, № 3

$$\frac{58}{55} \times 420 = 443 \text{ /page}$$

420