

2350 wordos

ФАЗОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ РАБОТЫ

Д. Ю. Гамбург

С начала XIX в. (1801 г.) в течение более 70 лет (до 1873 г.) проблемы газовых растворов в науке не существовало.

В 1801 г. Дальтон [1] выступил со своим законом независимости давления газов в смеси, который принципиально снимал вопрос о растворимости жидкости в газах. Спор между сторонниками Бертолле, Соссюра, Ле Руа, отстаивавших химическую точку зрения растворения воды воздухом, и Дальтоном решился в пользу Дальтона и его последователей. Концепция газовой смеси, утверждавшая независимое существование водяного пара в газовой среде, безотносительно к ее составу и плотности, надолго утвердилась в науке и практике.

Первым химиком, выступившим против прочно укоренившихся неправильных представлений, был Д. И. Менделеев. В курсе теоретической химии, читанном им в 1873—1874 гг., он писал [2]: «Под словом растворы понимают обыкновенно только растворы газов, жидкостей и твердых тел в жидкостях. Но это понятие узкое, и потому неверно. Может происходить также растворение газа в твердом теле, жидкости в газах и т. д. На существование последнего явления есть некоторые указания Реньо. Он заметил, что упругость пара в воздухе не равна упругости в безвоздушном пространстве, хотя, принимая во внимание свойства газов, надо было ожидать противного. Из этого факта можно вывести заключение, что между парами и воздухом существует более тесная связь, чем простое смешение, такая же связь, какая между растворителем и растворенным телом; здесь, значит, мы имеем указание на существование раствора жидкости в газах».

Но старые представления оказались очень живучими. Лишь постепенно под влиянием практики, опытного материала, накопленного в лабораториях и промышленности, старые воззрения Дальтона, на неправильность которых впервые указал Д. И. Менделеев, начинают заменяться новыми представлениями.

В одних областях это началось уже давно и вошло прочно в научно-технический обиход (уравнения состояния реальных газов), в других областях этот процесс продолжается до сих пор, особенно применительно к растворам жидкостей в сжатых газах.

Характерный пример — известная монография Гильдебранда «Растворимость неэлектролитов» [3], в которой через 60 лет после работы Д. И. Менделеева нет ни одной строки, посвященной газовым растворам.

Выражения, подобные «содержание паров аммиака в сжатой азото-водородной смеси» вместо «растворимость жидкого аммиака в сжатой азото-водородной смеси», до сих пор считаются обычными в научно-технической литературе.

Практика использования высоких давлений в химической промышленности в последние 25 лет принесла окончательное торжество менделе-

евским представлениям одической литературе советских ученых, по

Однако до сих пор растворимости жидкостей дальнейшие исследования проблемы в целом.

Экспериментальные растворы. Газовые растворы должны вычисляться в сочетании с общими методами расчета всеобщими методами.

Но вспомним, что «Должно заметить, что приближенных законов и многим другим, т. е. предел, к которому стремится влияния меры растворимости»

Несостоятельность термина так и в строгой терминологии Рендалла [5], была установлена исследованиями.

Зависимость коэффициентов от температуры показаны в работах Чеховский и Я. С. Казаковская [7] показали, что значения парциальных давлений

Было установлено, что тонким средством, позволяющим бесконечно разбавленные

В этой связи мы имеем в литературе данные по обиходу

Для систем газ — жидкость трудности такие исследования

Настоящая работа посвящена трудностям и созданию надежных измерений парциальных давлений в сжатых газозатянутых соотношениям изучение и фазовых равновесий

Эта статья посвящена временному определению газ — жидкость на создание специальной установки

В последующих статьях даны и их термодинамические

Описание

Значения парциальных давлений экспериментальных данных

Несмотря на то, что в самом деле, при близких значениях точным. В очень разбавленных интересуют, неизбежно могут исказить зависимость растворенного вещества

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. Казариновский [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 принципа ее работы

Значения парциальных молярных объемов можно вычислить из экспериментальных данных $P-V-T-N_2$.

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

В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЕЙ

РАБОТЫ

т (до 1873 г.) про-

ном независимости
нал вопрос о раство-
Бертолле, Соссюра,
творения воды воз-
го последователей.
ное существование
оставу и плотности,

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

и. Лишь постепенно
енного в лаборато-
на неправильность
заменяться новыми

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

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

еской промышлен-
ежество менделе-

42
58
336
210
2436

487.2
443

значения парциального молярного объема связано со взятием производной молярного объема раствора по молярной доле растворенного вещества.

Мы разработали иную экспериментальную методику, принцип которой станет ясным из следующей аналогии.

Представим себе, что нам нужно изучить упругость паров раствора в зависимости от его состава.

Мы можем это сделать, последовательно измеряя упругость паров раствора при различных концентрациях. В каждое измерение мы будем при этом вносить ошибки при отсчете температуры и давления по сравнению с температурой и давлением чистого растворителя. Эти ошибки будут компенсированы, если мы применим дифференциальный тензометр, в одно колено которого поместим чистый растворитель, а в другое — раствор.

В нашем случае мы создали изотермический и изобарический дифференциальный волюмометр, непосредственно показывающий изменение объема газового раствора при растворении в нем жидкости.

Два сосуда *A* и *B*, соединенные между собою капилляром, наполненным ртутью, погружены в термостат *З* (рис. 1).

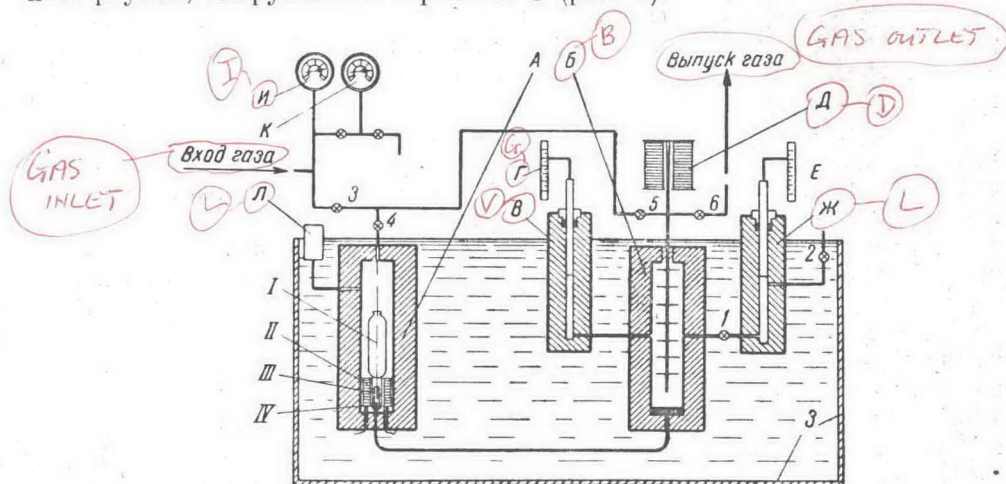


Рис. 1. *I* — ловушка, *II* — катушка, *III* — поплавок, *IV* — уровень ртути

Если оба сосуда одновременно наполнить газом при определенном давлении, ртуть в капилляре не изменит своего положения.

Разобъем сосуда и подадим в один из них (*B*) из сосуда *Ж* при постоянной температуре измеренное количество жидкости. При растворении жидкости в сжатом газе давление в сосуде *B* изменится, и ртуть в капилляре переместится. Изменяя постепенно объем волюмометра *B*, соединенного с сосудом *B*, мы можем уничтожить перепад давления, который создан в системе при растворении жидкости в газе.

Таким образом, в описываемом нами принципиальном подходе к решению задачи дело сводится к точному обнаружению перемещения уровня ртути в капилляре и к точному измерению объемов жидкости и волюмометра.

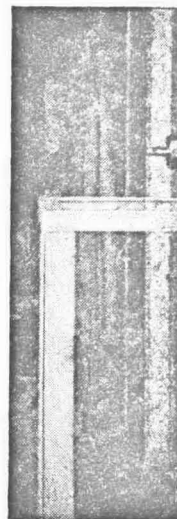
Установка состоит из трех основных частей: газовых компрессоров с очистительной системой, собственно установки для изучения объемных и фазовых соотношений в газовых растворах при высоких давлениях и пульта управления.

Компримирование газа до 1000 атм производят обычным компрессором ГИВД. Для создания более высокого давления сжатый до 1000 атм

газ поступает в дожимал

мирования газ очищают. Установка для изучения системы из четырех цилиндров, образующих соединенных между собой, вместе с которой они работают при рабочем давлении в 5000 атм.

Общий вид установки



Уравнитель *A* (рис. 1) для обеспечения постоянного уровня ртути размещены в капилляре, наполненном жидкостью — смесителем *B*. Смеситель служит для растворения магнитной мешалкой, при этом на головку смесителя.

К смесителю присоединен дозатор для подачи (дозирования) жидкости в этот газ — (волюмометр).

Дозатор — калиброванный поршень присоединен к ртутному сосуду, наполняющему жидкостью, к которому при ходе поршня присоединен смеситель. Схема дозатора имеет объем 6 см³.

Волюмометр — калиброванный дозатор. Во время измерения или опусканием поршня или поднимающей между уравнителем и газом.

газ поступает в дожимающий компрессор на 5000 атм. После компримирования газ очищают от масла в маслоотделителе и фильтре.

Установка для изучения объемных и фазовых соотношений представляет систему из четырех цилиндров высокого давления, соответствующим образом соединенных между собой и закрепленных на железной раме, вместе с которой они опускаются в термостат. Все сосуды рассчитаны на рабочее давление в 5000 атм.

Общий вид установки, закрепленной на раме, показан на рис. 2.

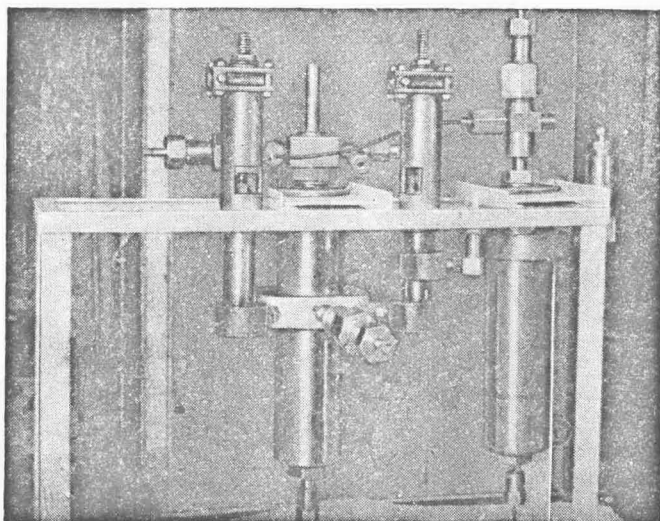


Рис. 2

Уравнитель *A* (рис. 1) — цилиндр, имеющий объем 330 см³, служит для обеспечения постоянства давления во время опыта. В нижней части уравнителя размещены катушки датчика, поплавков и ловушка для ртути бесконтактного дифференциального манометра. Уравнитель внизу капилляром, наполненным ртутью, соединен со вторым цилиндром системы — смесителем *B*. Смеситель имеет те же размеры, что и уравнитель, и служит для растворения жидкости в сжатом газе. Он снабжен электромагнитной мешалкой, приводимой в движение соленоидом *D*, надетым на головку смесителя.

К смесителю присоединены на специальном стальном кольце сосуд для подачи (дозирования) жидкости в смеситель — дозатор *Ж* и другой сосуд для замера изменения объема системы при растворении жидкости в этом газе — (волюмометр) *B*.

Дозатор — калиброванный цилиндр, в котором ходит поршень. Сверху поршень присоединен к редуктору, вращающемуся от мотора. Дозатор наполняют жидкостью, когда поршень находится в верхнем крайнем положении, и, при ходе поршня вниз, жидкость подается порциями в смеситель. Схема дозатора показана на рис. 3. Рабочий объем дозатора 6 см³.

Волюмометр — калиброванный цилиндр с поршнем — является точной копией дозатора. Во время опыта изменением объема волюмометра (поднятием или опусканием поршня) уничтожают перепад давления, возникающий между уравнителем и смесителем при растворении жидкости в газе.

Схема присоединения дозатора и волюмометра к смесителю показана на рис. 4.

Систему в собранном виде опускают в термостат, наполненный трансформаторным маслом. Термостат снабжен двумя мощными шахтными мешалками и двумя нагревателями, намотанными на шахты мешалок. Такая конструкция обогревов и мешалок обеспечивает равномерное распределение температуры в термостате. Дополнительные нагреватели, непосредственно связанные с контактным термометром и реле, обеспечивают во время опыта постоянство температуры в пределах $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Головку смесителя, на которую надет соленоид и в которой ходит магнитный конец мешалки, термостатируют отдельно. На соленоид надевают железный кожух и в него специальным насосом подают из термостата масло, которое опять стекает в термостат. Термостат установлен в стальной кабине.

Управление установкой сосредоточено на щите, расположенном на внешней стороне стенки кабины. Здесь расположено дистанционное управление всеми вентилями, обогревом, моторами мешалок, насосом, дифференциальным манометром и т. д.

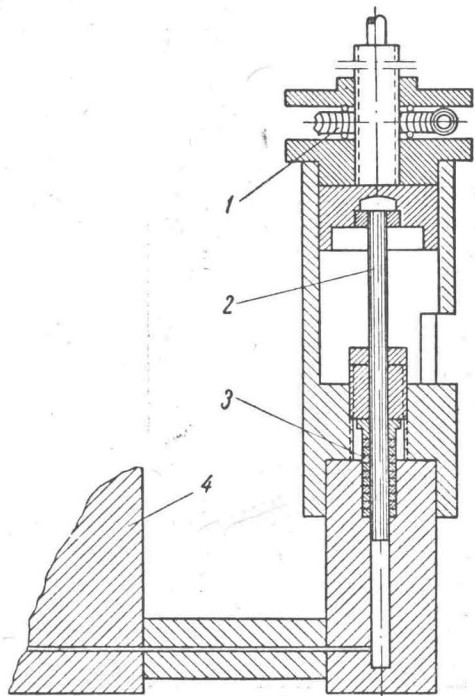


Рис. 3. 1 — редуктор, 2 — поршень, 3 — уплотнение, 4 — смеситель

Как мы уже указали, основной установкой являются два сосуда: уравниватель и смеситель, внизу соединенные между собой капилляром, заполненным ртутью. Капилляр с ртутью в уравнивателе кончается стеклянной трубочкой, на которую надета катушка с тонкой проволоочной обмоткой. Внутри стеклянной трубочки там, где на нее надета катушка, движется легкий поплавок из железа Армко. Капилляр с ртутью в смесителе кончается широкой чашечкой. Когда в смесителе при подаче туда жидкости изменяется давление, уровень ртути в капилляре уравнивателя перемещается, перемещается и поплавок и занимает в катушке новое положение. Через катушку пропускают хорошо стабилизированный ток. Изменение положения поплавка в катушке изменяет ее индуктивное сопротивление. Равновесие мосто-

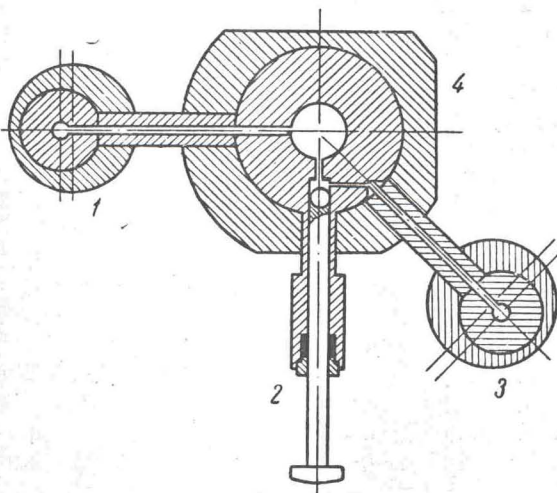


Рис. 4. 1 — волюмометр, 2 — запорный вентиль, 3 — дозатор, 4 — смеситель

вой схемы, в которую встроены стрелки гальванометра и дифференциального манометра, показаны на рис. 5.

Когда в системе происходит перепад давления, перемещение поршня манометра ликвидирует этот перепад.

С помощью такого дифференциального манометра можно определить перепад давления 0,025 мм рт. ст. при практически любом общем давлении.

Замер изменения объема производят с помощью любометра. Любометром измеряют и объем перемещения поршней дозатора.

Техни-

Ход опыта можно рассмотреть на рис. 1.

До заполнения установки волюмометра до конца передвигают до крайнего положения смесителя. Открывают вентили, после чего заливают в установку газ. Заполняют установку, чтобы система приняла равновесие. Сосуды А и В, закрывая вентили, стрелки гальванометра. После этого мотором начинают опускать поршень на гальванометре не вернувшись, жидкость не будет сжатой.

Давление до 1500 атм. Затем по прецизионному манометру давление выше 1500 атм — п.

Во время опыта трубки закрывают вентилями 3, 4. В системе, термостатированной, при устойчивом положении начинают подачу.

Для ускорения растворения магнитную мешалку. Между смесителем и уравнивателем.

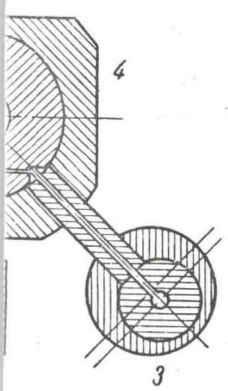
Когда перепад давления вводят такой дополнительный манометр, тожает перепад давления манометра приходит в равновесие.

По штангель-рейсмусу измеряют объем жидкости, поданный в растворении этой жидко-

месителю показана
 стат, наполненный
 мощными шахтными
 умя нагревателями,
 а шахты мешалок.
 иция обогревов и
 ечивает равномерные
 температуры в
 дополнительные на-
 ередственно связан-
 ным термометром и
 ают во время опы-
 температуры в пре-

сителя, на которую
 и в которой хо-
 конец мешалки,
 отдельно. На со-
 т железный кожух
 циальным насосом
 стата масло, кото-
 ает в термостат.
 овлен в стальной

установкой сосре-
 те, расположенном
 ороне стенки ка-
 положено дистан-
 ение всеми венти-
 и, моторами меша-
 дифференциальным
 д.
 отся два сосуда:



запорный вентиль,
 меситель
 катушку пропу-
 ожения поплавка
 равновесие мосто-

вой схемы, в которую включена катушка, нарушается, и по отклонению стрелки гальванометра можно судить о перепаде давления между сосудами. Электрическая схема бесконтактного дифференциального манометра представлена на рис. 5.

Когда в системе при растворении жидкости в газе устанавливается перепад давления, перемещением поршня волюмометра ликвидируют этот перепад.

С помощью такого дифференциального манометра можно определить перепад давления в 0,025 мм рт. ст. при практически любом общем давлении.

Замер изменения объема волюмометра производят с точностью до $\pm 0,005 \text{ см}^3$. С такой же точностью замеряют и объем подаваемой в систему жидкости. Отсчет перемещения поршней дозатора и волюмометра производят по штангель-рейсмусам.

Техника проведения эксперимента

Ход опыта можно рассмотреть по схеме установки, представленной на рис. 1.

До заполнения установки газом при помощи мотора опускают поршень волюмометра до крайнего нижнего положения, а поршень дозатора передвигают до крайнего верхнего. Вентилем 1 отделяют дозатор от смесителя. Открывают вентиль 2 и откачивают дозатор вакуум-насосом, после чего заливают в него жидкость и вентиль 2 закрывают. Для заполнения установки газом отрывают вентили 3, 4, 5 и закрывают вентиль 6. Заполняют установку газом до давления опыта и выжидают, чтобы система приняла температуру термостата. После этого разобщают сосуды А и В, закрывая вентили 4 и 5, и отмечают нулевое положение стрелки гальванометра. Открывают вентиль 1. Давление в смесителе при этом несколько упадет, так как жидкость не была сжата. Тогда мотором начинают опускать поршень дозатора до тех пор, пока стрелка на гальванометре не вернется к нулевому положению, и, следовательно, жидкость не будет сжата до давления опыта.

Давление до 1500 атм измеряют сперва по грубому манометру И, а затем по прецизионному манометру Бурдона К с точностью до ± 2 атм, давление выше 1500 атм — по манганиновому манометру Л на уравнителе А.

Во время опыта трубку, ведущую от установки к манометру, перекрывают вентилями 3, 4 и 5; таким образом, весь газ, находящийся в системе, термостатирован.

При устойчивом положении стрелки гальванометра в нулевом положении начинают подачу жидкости в смеситель.

Для ускорения растворения жидкости в газе пускают в ход электромагнитную мешалку. По гальванометру замечают перепад давления между смесителем и уравнителем.

Когда перепад стал стабильным, поднятием поршня волюмометра вводят такой дополнительный объем в систему, который полностью уничтожает перепад давления. Стрелка гальванометра дифференциального манометра приходит в исходное положение до начала опыта.

По штангель-рейсмусам дозатора Е и волюмометра Г отсчитывают объем жидкости, поданной в систему, и изменение объема системы при растворении этой жидкости в сжатом газе.

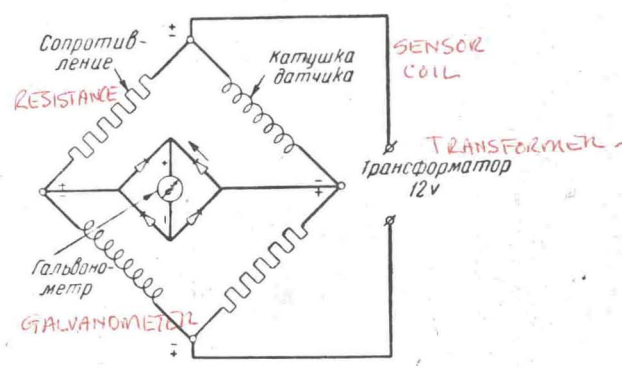
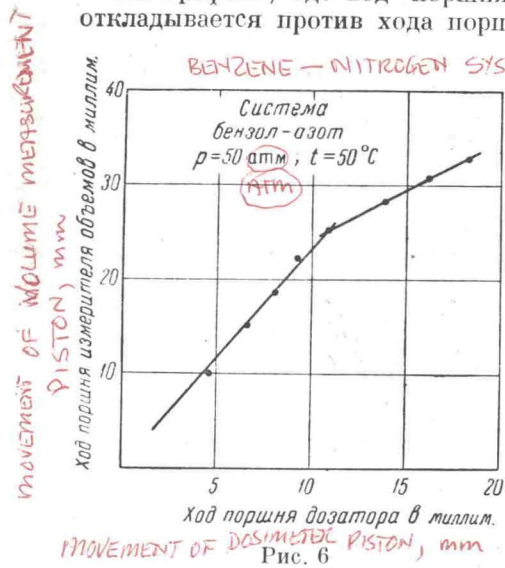


Рис. 5

358
58
47) 20764
188
2864
1790

58 x 358 = 442/page

На графике, где ход поршня дозатора (объем подаваемой жидкости) откладывается против хода поршня волюмометра (изменение объема системы при растворении в ней жидкости), мы получим кривую. Наклон этой кривой к оси абсцисс дает значение парциального молярного объема жидкости в сжатом газе в гомогенной области.



При дальнейшей подаче жидкости происходит перелом кривой. Точка перелома означает насыщение газа жидкостью.

Наклон кривой после перелома при дальнейшей подаче жидкости дает значение парциального молярного объема жидкости в гетерогенной области.

Общий вид полученной кривой, например, для системы азот—бензол (при 50 атм и 50°C) показан на рис. 6.

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность И. Р. Кричевскому за помощь и руководство в освоении описанной установки.

Выводы

1. Создана установка для измерения парциальных молярных объемов жидкостей, растворенных в сжатых газах.
 2. Установка дает возможность получать данные по парциальным молярным объемам как в гомогенной, так и в гетерогенной областях.
 3. Наряду с изучением объемных соотношений установка позволяет получать данные по фазовым равновесиям.
- Установка рассчитана на работу при давлениях от 1 до 5000 атм.

Институт
азотной промышленности
Москва

Поступила
4. IV. 1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Джон Дальтон, Сборник работ по атомистике (1801—1810) (перевод с английского), ГИТИ, Л., 1940.
2. Д. И. Менделеев, Сочинения, 4, стр. 283, 1937.
3. Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов (перевод со 2-го английского издания), ГОНТИ, М. 1938.
4. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 13, т. 1, стр. 68, 1947.
5. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика (перевод с английского) ОНТИ, Л., 1936.
6. И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский, Журн. физ. хим., 6, 1930, 1935.
7. И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская, Журн. физ. хим., 19, 621, 1945.
8. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, 1946.

ЯВЛЕНИЯ

II. ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СЖАТЫХ ГАЗОВ

На основании изучения водноятым сжатых газов най описывает теплопроводност и дает хорошую сходимость мере водорода, азота, водн Рассмотрено изменение

и критерия Прандтля в зави личением давления значение растет. Эти изменения особе на возникновение в этих у

Исследование физик ляется сложным экспери ряд трудностей. Поэтом изучены такие свойст теплопроводность и ряд

Исследование этих зависимости от темпера ризует в полной мере

Исследования тепло под давлением важны представляют большое отраслей химической п фазе под давлением.

Между тем, только динамики и квантовой вления. Вопрос же о газы совершенно не ро роль давления, т. е. рс тех математических тру вия между молекулами

Возможность преод намечаться лишь в пос.

Настоящая статья и в особенности на осе треть вопрос о влияни эмпирическую формулу и температуры.

Теп

Для газов существ вязкостью, выражаемая

0.88
0.96
0.65
0.60
0.55
0.82
0.67
5.13
.187
5.32
44
2128
2128
23408