

ONTMENGING IN DE GASFASE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE
TECHNISCHE HOGESCHOOL TE DELFT OP
GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS PROF. IR.
H. J. DE WIJS, HOGLERAAR IN DE AFDELING
DER MIJNBOUWKUNDE, VOOR EEN COMMISSIE
UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG
20 NOVEMBER 1963 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

door

JAKOB DE SWAAN ARONS

scheikundig ingenieur
geboren te Rotterdam



DRUKKERIJ PASMANS

—

's-GRAVENHAGE

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR
PROF. DR. IR. G. A. M. DIEPEN

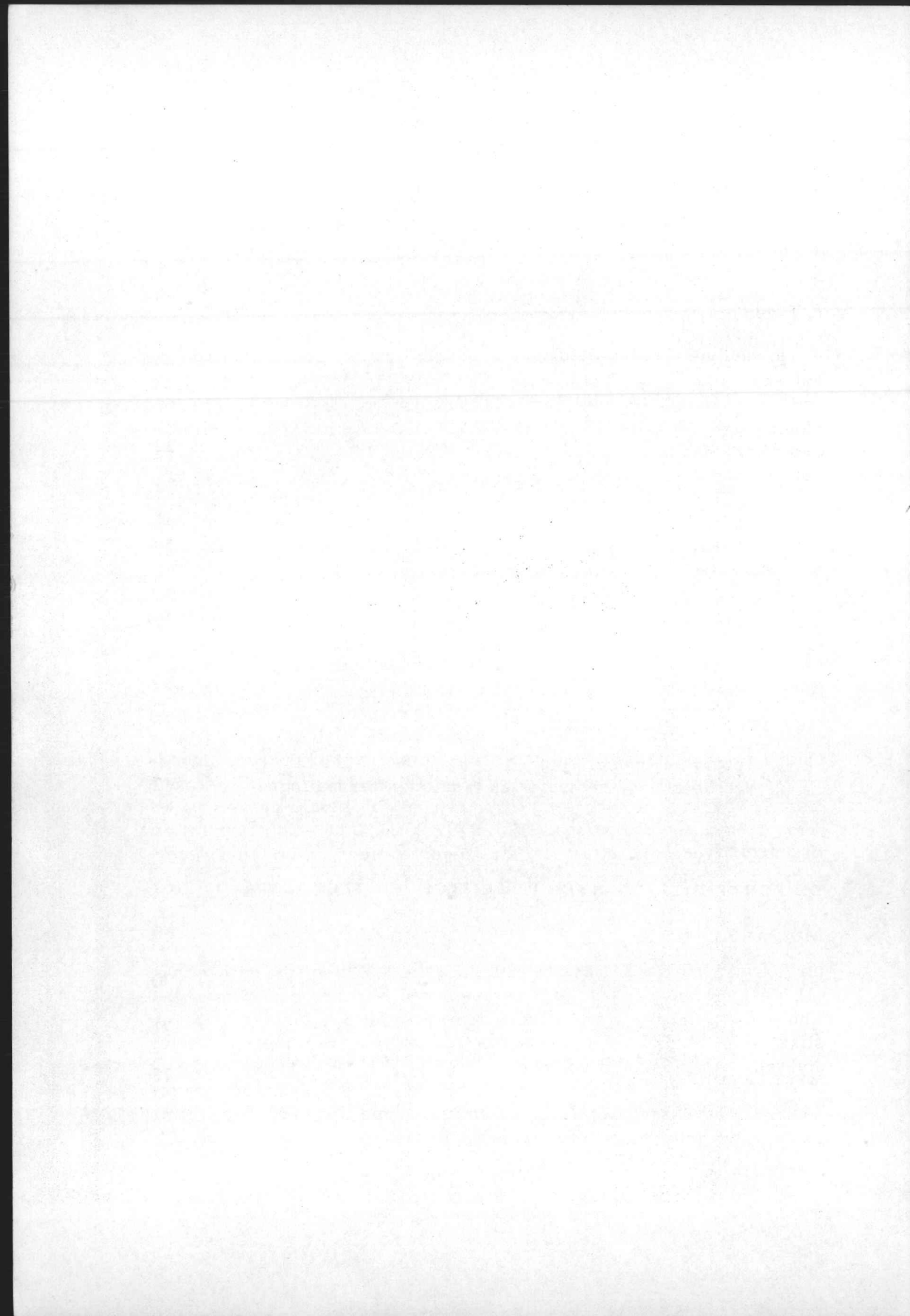
Aan mijn Ouders
Aan Henk en Rob

Een gedeelte van dit onderzoek werd financieel gesteund door het DELFTS HOGESCHOOLFONDS. De Commissie van Uitvoering van dit fonds betuig ik hiervoor mijn hartelijke dank.

De Heer HARTWIG bedank ik voor de spontane wijze, waarop hij mij altijd bij experimentele moeilijkheden terzijde wilde staan.

INHOUD

<i>Hoofdstuk I</i>	9
ONTMENGING IN DE GASFASE	9
1. Inleiding	9
2. Experimenteel overzicht	15
3. Kunnen gassen ont mengen?	18
 <i>Hoofdstuk II</i>	 23
FASENTHEORETISCHE ANALYSE	23
1. Het F-v-x-vlak	23
2. De netten $p = C$ en $q = C$	27
3. Homogene en heterogene dubbelplooi punten en hun betekenis voor fluïde ont mengingsverschijnselen	30
4. Criteria voor ont menging	36
 <i>Hoofdstuk III</i>	 39
HET STELSEL HELIUM-XENON	39
1. Apparatuur beschrijving	39
2. Voorbereiding, methodiek en resultaten der metingen	42
 <i>Hoofdstuk IV</i>	 61
DE KONTINUÏTEIT TUSSEN VLOEISTOF- EN GASTOESTAND	61
SUMMARY	69
RESUME	70
SAMENVATTING (RUSS.)	71
LITERATUUR	73



Hoofdstuk I

ONTMENGING IN DE GASFASE

1. Inleiding

In de jaren dertig werden, als gevolg van de grote vraag van de industrie naar gegevens, talrijke drukmetingen verricht op het gebied van de wederzijdse oplosbaarheid van gasen en weinig vluchtige vloeistoffen. BRIDGMAN (1) geeft van deze metingen een volledig overzicht. In die tijd trok het sterk de aandacht dat drukverhoging de oplosbaarheid grenzen kan opleggen. HENRY schreef in 1802 aan DALTON, dat de door water geabsorbeerde hoeveelheid van een willekeurig gas, evenredig is met de druk, die dat gas op het wateroppervlak uitoefent. DALTON breidde in 1807 deze regel uit voor gasmengsels boven weinig vluchtige vloeistoffen:

$$p_i = k_i x_i \quad . \quad (I.1)$$

De oplosbaarheid zou, volgens deze formule, dus evenredig moeten zijn met de partiëlespanning in het gasmengsel; een betrekking, die over het algemeen tot drukken van enkele tientallen atmosferen goed opgaat. Bij nadere bestudering van het gedrag van verdunde oplossingen bleek echter dat het juist was, in plaats van de partiëlespanning, de fugaciteit van component i te gebruiken (2). FROLICH en medewerkers (3) verwerkten de afwijkingen van de ideale gaswet bij de berekeningen van de oplosbaarheid van waterstof, stikstof, zuurstof en methaan in een groot aantal organische oplosmiddelen en water, waardoor hun resultaten de wet van HENRY in de vorm

$$f_i = k_i x_i \quad , \quad (I.2)$$

tot 200 atm bleken te gehoorzamen. KRICHEVSKII en KASARNOVSKII (4) breidden vgl. (I.2) uit voor berekeningen bij hogere concentraties. Hun vergelijking werd met succes toegepast op de oplosbaarheid van stikstof-waterstofmengsels in water tot 1000 atm en bleek later tot drukken van 6000 atm te voldoen.

Uit het verloop van de fugaciteit met de druk (5) blijkt, dat een lineair verband tussen fugaciteit en oplosbaarheid geenszins lineariteit tussen druk en oplosbaarheid behoeft in te houden of omgekeerd (6).

Het behoeft daarom geen verbazing te wekken, dat BASSET en DODE (7) in 1936 tot de ontdekking kwamen, dat de oplosbaarheid van stikstof in vloeibaar water bij 25°C en 3000 atm een maximumwaarde bereikt. Verdere verhoging van de druk doet de oplosbaarheid afnemen, een verschijnsel dat in die tijd, wegens de vertrouwdheid met vgl. (I.1), als opmerkelijk en verrassend gold.

De oplosbaarheid van weinig vluchtige stoffen in gekomprimeerde gassen kan bij drukverhoging eveneens extremen vertonen. De oplosbaarheid van vloeibaar zwaveldioxyde in gekomprimeerde stikstof bij 25°C heeft bij 1500 atm een minimumwaarde van 1 mol%, passeert bij 4500 atm een maximumwaarde van 35 mol%, en streeft bij nog hogere drukken opnieuw naar een minimum (8). Hetzelfde kwalitatieve gedrag vertoont de oplossing van benzeen en ammoniak in stikstof (9,10). DIEPEN (11) beschrijft het analoge oplosbaarheidsgedrag van vaste stoffen in superkritische gassen, in het bijzonder dat van naftaleen in superkritisch etheen. Voor dit stelsel bepaalde VAN WELIE (12), dat de oplosbaarheid van naftaleen bij 52° en 200 atm een maximumwaarde van 25 mol% heeft. In dit verband memoreren wij, dat VILLARD (13) reeds in 1898 op de mogelijkheid wees, weinig vluchtige substanties te transporteren onder druk van een gas waarin zij oplosbaar zijn.....

Deze, voor de "bij atmosferische druk" geschoolde technoloog, ongewone resultaten, hangen samen met het nogal grillige gedrag van sommige partiële molaire toestandsgrootheden. In ideale gasoplossingen bijvoorbeeld, zal het partiële molaire volume altijd gelijk zijn aan het molaire gasvolume zelf, doch van de reële gasmengsels van propaan of butaan met methaan is bekend, dat onder bepaalde omstandigheden het partiële molaire volume negatief kan worden (14). Een ander opmerkelijk feit is dat de kompressibiliteit van het partiële molaire volume van een gaskomponent dikwijls groter is dan die van de vloeistof, waarin dit gas is opgelost. Zo kan ook de afgeleide van het partiële molaire volume naar de druk positief zijn, zonder dat dit het tarten van de mechanische stabiliteitsvoorwaarde impliceert. Dit is minder frappant, indien wij ons realiseren, dat de partiële molaire grootheid een eigenschap van de gehele oplossing is en niet van één komponent afzonderlijk.

Beschouwen we nu de twee takken van fig. I.1 aan de hand van de vergelijkingen

$$\frac{dP}{dx_L} = \frac{(1-x_G)(\delta\mu_{1L}/\delta x_L) + x_G(\delta\mu_{2L}/\delta x_L)}{(1-x_G)(\bar{v}_{1G} - \bar{v}_{1L}) + x_G(\bar{v}_{2G} - \bar{v}_{2L})} \quad (I.3)$$

en

$$\frac{dP}{dx_G} = \frac{(1-x_L) (\delta\mu_{1G}/\delta x_G) + x_L (\delta\mu_{2G}/\delta x_G)}{(1-x_L) (\bar{v}_{1L} - \bar{v}_{1G}) + x_L (\bar{v}_{2L} - \bar{v}_{2G})} \quad (I.4)$$

waarin P = druk, x_L en x_G de molfrakties van de minst vluchtige component 2 in de vloeistof- en gasfase, \bar{v}_{ij} en μ_{ij} respectievelijk het partiële molaire volume en de thermodynamische potentiaal van de component i in de fase j voorstellen (15). We leggen er de nadruk op dat deze vergelijkingen van de vloeistof- en gastak, uitsluitend een verband leggen tussen het samenstellingsverloop als functie van de druk en de partiële molaire grootheden. Met deze vergelijkingen kunnen we het samenstellingsverloop interpreteren; de verklaring ervoor zouden we eerst kunnen geven, indien ons het juiste moleculaire beeld bekend was en wij, aan de hand daarvan, het gedrag door berekening uit moleculaire grootheden konden voorspellen.

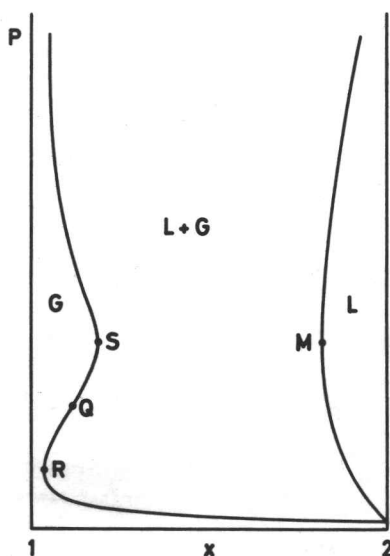


Fig.I.1 Beperkte wederzijdse oplosbaarheid van vloeistof en gas

Gemakshalve nemen we voor de beschouwing van de gastak aan, dat de vloeistoffase uit de zuivere component 2 bestaat en dat de op-

lossing van deze component in de gasfase de wet van HENRY gehoorzaamt. Hierdoor vereenvoudigt vgl. I.4 na omwerking tot

$$\frac{d \ln x_G}{dP} = \frac{v_{2L}^0 - \bar{v}_{2G}}{RT} \quad , \quad (I.5)$$

terwijl

$$\frac{d^2 \ln x_G}{dP^2} = \frac{dv_{2L}^0/dP - d\bar{v}_{2G}/dP}{RT} \quad . \quad (I.6)$$

Voor een bepaalde temperatuur verlaat de gastak het punt van verzadigde dampspanning van de zuivere vloeistof 2 (de minst vluchtige component) met een negatieve helling, daar vooral bij lage druk geldt dat $v_{2G}^0 \gg v_{2L}^0$ (de molaire volumina van component 2 in de zuivere gas- en vloeistofoestand). De waarde van $-d\bar{v}_{2G}/dP$ zal natuurlijk ook veel groter zijn dan die van $-dv_{2L}^0/dP$, welke laatste praktisch 0 is. De tak is dus aanvankelijk convex naar de P-as. Daar \bar{v}_{2G} veel sterker met de druk afneemt dan \bar{v}_{2L} , zal een punt bereikt worden, waar de oplosbaarheid minimaal is: $v_{2L}^0 = \bar{v}_{2G}$ (punt R). Tot Q blijft echter $-d\bar{v}_{2G}/dP > -dv_{2L}^0/dP$, alhoewel nu $\bar{v}_{2G} < v_{2L}^0$. In Q worden de compressibiliteiten gelijk en indien we de zuivere vloeistof als praktisch onsamendrukbaar beschouwen, zal bij hogere drukken gelden dat

$$d\bar{v}_{2G}/dP > 0 \quad ,$$

waardoor een oplosbaarheidsmaximum bereikt kan worden, waar opnieuw

$$\bar{v}_{2G} = v_{2L}^0 \quad (\text{punt S}) \quad .$$

Op dezelfde manier laat zich een nieuw minimum verklaren. De maximale oplosbaarheid op de vloeistoftak houdt in dat aldaar

$$(1-x_G)(\bar{v}_{1G} - \bar{v}_{1L}) + x_G(\bar{v}_{2G} - \bar{v}_{2L}) = 0 \quad . \quad (\text{punt M})$$

Nemen we dus aan dat de evenwichtsgasfase uit de zuivere, meest vluchtige component 1 bestaat, dan is de voorwaarde voor het maximum

$$\bar{v}_{1L} = v_{1G}^0$$

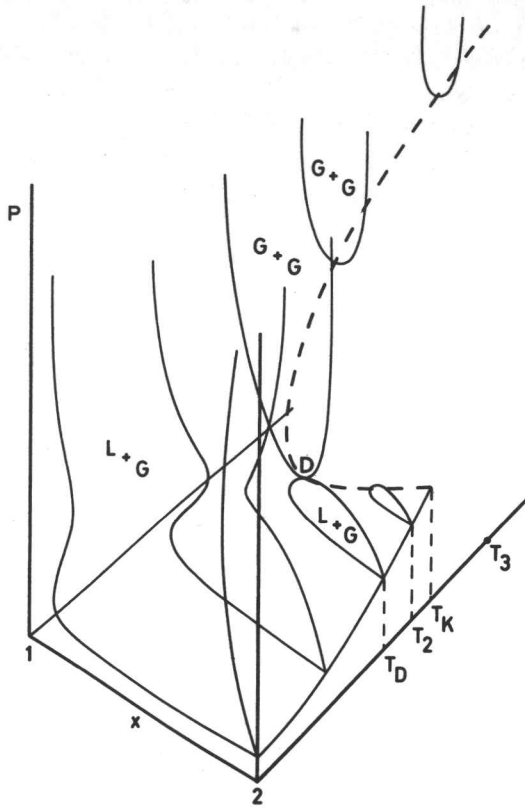


Fig.I.2 Het P-T-x-ruimte-model in het kritische gebied van stelsels van het type stikstof-ammoniak

KRICHEVSKII meette vloeistof-gas-evenwichten als weergegeven in fig. I.1 voor het stelsel ammoniak-stikstof bij temperaturen halverwege de kritische temperaturen der beide componenten. Bij temperatuurverhoging blijken de oplosbaarheidsmaxima naar elkaar toe te bewegen en bij 87°C en 1200 atm (punt D in fig. I.2) in elkaar over te gaan onder vorming van twee nieuwe takken, die elkaar in D snijden. Voor temperaturen tussen T_D en T_K (de kritische temperatuur van ammoniak, 133°C) bestaan er twee tweefasenevenwichten, ieder met een eigen kritisch punt (P-x-doorsnede bij T_2). Temperatuurverhoging verlaagt de kritische druk van de bij lagere druk gelegen tweefasenevenwichten, welke in het kritisch punt van ammoniak eindigen. Het andere tweefasenevenwicht zet zich echter naar hogere drukken en temperaturen voort, zelfs bij temperaturen boven T_K . Ombuiging van de kritische lijn in een temperatuurmaximum (fig. I.3) hangt samen met het optreden van oplosbaarheidsminima op de evenwichtstakken van een P-x-doorsnede als die bij T_3 . Deze minima zijn echter nimmer waargenomen, zelfs niet bij metingen tot 16.000 atm .

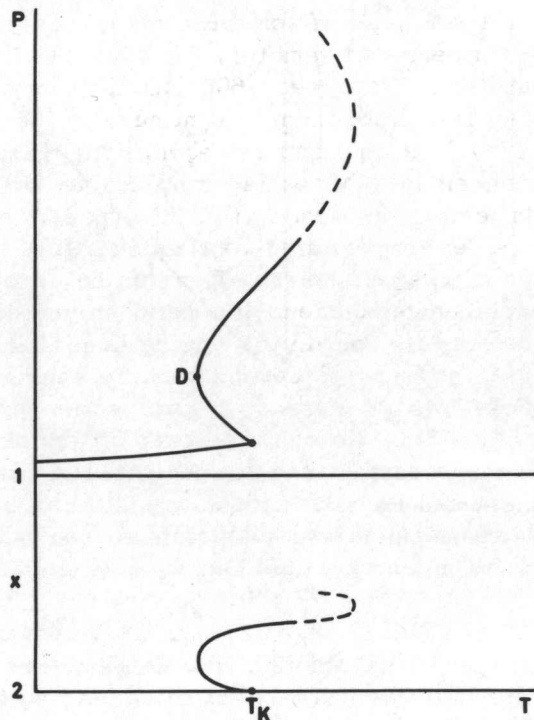


Fig.I.3 De P-T-x-projectie van de kritische lijn uit Fig.I.2

KRICHEVSKII realiseerde zich (16), dat hij hiermee experimenteel een verschijnsel had aangetoond, dat reeds in 1894 door VAN DER WAALS (17) voorzien was: het bestaan van een kritische lijn, en dus van heterogene evenwichten boven de kritische temperatuur van de minst vluchtige component van een binair stelsel. VAN DER WAALS, KAMERLINGH ONNES en KEESOM verbonden later de benaming "ontmenging in de gasfase" aan die evenwichten in de binaire P-T-door-snedes, welke gelegen zijn bij temperaturen boven de kritische temperatuur van het mengsel, met de restricties, dat de helling dP/dT in het kritisch punt positief moet zijn en de componenten zeer uiteenlopende vluchtigheden moeten hebben. Deze nomenklatuur heeft veel reacties veroorzaakt, waarop wij, na een opsomming van experimentele gegevens over het gasontmengingsverschijnsel, zullen terugkomen.

2. Experimenteel overzicht

Geen stelsel is zo volledig op gasontmenging onderzocht als het stelsel stikstof-ammoniak. WIEBE en GADDY (18) hebben de kritische lijn, uitgaande van het kritisch punt van ammoniak (133°C , 111 atm) naar lagere temperaturen gemeten. Bij 100°C bedraagt de kritische druk 370 atm, bij 90°C reeds 600 atm. Zij namen aan, dat de lijn via een eventueel drukmaximum kontinu naar het kritisch punt van stikstof (-147°C , 33 atm) zou bewegen. KRICHEVSKII en BOLSHAKOV (14) toonden in 1941 echter aan, dat de kritische lijn bij 1200 atm een temperatuurminimum van 87°C passeert en zich daarna naar hogere drukken en temperaturen voortzet (fig. 1.3). Bij 125°C en 5600 atm moesten zij, wegens het bereiken van de drukgrens van hun apparatuur, de experimenten staken. Hun metingen voerden zij uit door analyse van monsters, die aan de top van de hoge druk autoklaaf afgetapt werden. Het gasmengsel bevond zich in een in de autoklaaf opgestelde Cailletetbuis en werd door kwik samengeperst. Tijdens het aftappen werd de druk via een olie-kwik oppervlak konstant gehouden, door olie in de autoklaaf te pompen. Uit hun resultaten volgt, dat een mengsel van een bepaalde bruto samenstelling bij 100°C door kompressie eerst ontmengt in een vloeistof- en een gasfase, daarna homogeen wordt, om bij hogere drukken weer te ontmengen in twee gasfasen.

KRICHEVSKII en TSIKLIS beschikten in 1943 over een apparatuur met een drukgrens van 10.000 atm (20, 21). Met dezelfde techniek stelden zij vast dat de kritische lijn, zonder enige neiging tot ombuiging, naar hogere drukken en temperaturen beweegt. De kritische samenstelling nadert daarbij asymptotisch tot 50 mol%. Bij hogere drukken wordt

het verschil in samenstelling der ontmengde fasen steeds groter. Bij 9600 atm werd een kritische temperatuur van 148°C gemeten. De kritische lijn passeert dus het kritisch punt van ammoniak. Met dezelfde apparatuur werd ook gasontmenging aangetoond in methaan-ammoniak. Punt D ligt hier bij 43°C en 1100 atm. Bij 100°C werd reeds een kritische druk van 9250 atm gemeten.

TSIKLIS tenslotte volgde in een nieuwe apparatuur de fasenevenwichten in het stelsel ammoniak-stikstof tot 16.000 atm, opnieuw echter zonder ombuiging waar te nemen (22). Bij 14.500 atm werd een kritische temperatuur van 175°C gemeten. Onder deze omstandigheden bedraagt de kritische samenstelling 50 mol%. Indien men dit mengsel bij deze temperatuur tot 16.000 atm samenperst, ontmengt het in twee fasen, met respectievelijk 30 en 70 mol% ammoniak. Wordt onder dezelfde druk afgekoeld tot 140° , dan bevatten de evenwichtsfasen 10 en 90 mol% ammoniak.

TSIKLIS (23) onderzocht de binaire stelsels van kooldioxyde met waterstof, methaan en stikstof, met de bedoeling na te gaan of, bij afwezigheid van componenten met een dipoolmoment, het optreden van gasontmenging uitblijft. Met het oog op een temperatuurminimum in de kritische lijn, voerde hij zijn experimenten uit bij 0°C (T_K van koolzuur: 31°C). Boven 3300 atm - de smeltdruk van koolzuur bij 0°C - nam hij echter evenwichten waar van een vloeistoffase met een vaste fase, welke een variabele samenstelling bleek te hebben. Bij het nemen van monsters bleek op een gegeven ogenblik de aflat te verstopen. Door de druk te verlagen, waarna de druk weer spontaan opliep, kon een gasmengsel worden geanalyseerd, waarvan de samenstelling die van de vaste fase moest zijn. Op grond van deze waarnemingen besloot TSIKLIS, naar onze mening volkomen ten onrechte, tot afwezigheid van gasontmenging. Het optreden van dit verschijnsel in deze stelsels is onwaarschijnlijk, maar er zouden andere experimenten voor vereist zijn om dit aan te tonen. Evenmin juist is, naar onze mening, zijn opmerking, dat boven 3300 atm de vaste fase in evenwicht verkeert met een gasfase, alsmede de tekening die hij geeft om zijn fasenstudie te illustreren.

De oplosbaarheden in de vaste fase blijken overigens uitstekend te voldoen aan de vergelijking van KRICHEVSKII en KASARNOVSKII (4):

$$\ln f_1^0 \frac{(1-x_G)}{(1-x_S)} = \ln k + (P-P_M) \frac{\bar{v}_1}{RT} \quad (I.7)$$

- waarin: f_1^0 = fugaciteit van de zuivere, meest vluchtige komponent 1 bij P atm en T^0 K;
- x_G en x_S = molfractie koolzuur in de gasfase en de vaste fase;
- k = konstante van HENRY;
- P_M = smeltdruk van koolzuur bij T^0 K;
- v_1 = schijnbaar partiëel molair volume van komponent 1 bij oneindige verdunning in de vaste koolzuurfase.

Methaan lost zeer goed op in de vaste fase: bij 7000 atm bevat deze fase 20 mol% methaan.

TSIKLIS (24) toonde gasontmenging vervolgens aan in het stelsel stikstof-zwavel-dioxyde. Alhoewel de kritische temperatuur van zwavel-dioxyde 157° C bedraagt, wordt het temperatuurminimum eerst bij 36° C

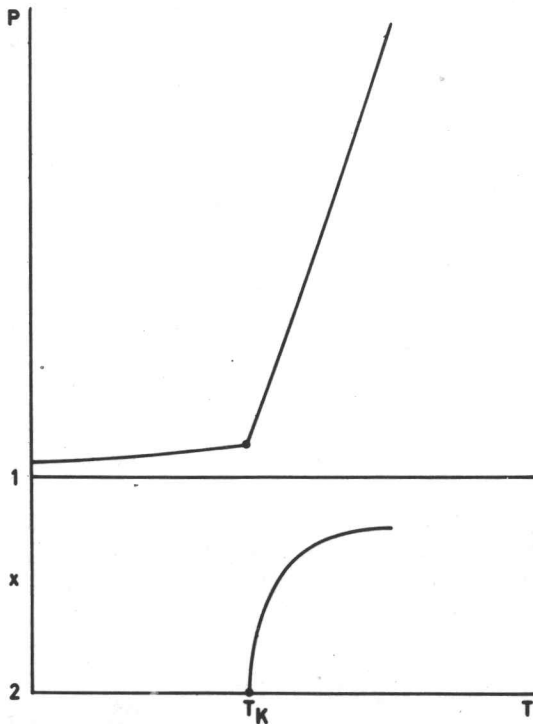


Fig.I.4 P-T-x-projectie van de kritische lijn uit Fig.I.5

en 4250 atm bereikt. Daarna loopt de kritische lijn zeer steil met de druk omhoog. Bij 45° C heeft de lijn reeds een druk van 9000 atm bereikt. De stelsels etheen-koolzuur en etheen-stikstof werden eveneens door TSIKLIS (25) bij 0° onderzocht. Etheen en stikstof blijken, afgezien van bij lage druk gelegen vloeistof-gasevenwichten, bij deze temperatuur volledig mengbaar te zijn; etheen en koolzuur vormen boven 3300 atm evenwichten van een vaste fase met een vloeistoffase. Bij 7000 atm is een vaste fase met 74 mol% koolzuur in evenwicht met een vloeistoffase, die 40 mol% koolzuur bevat.

Een temperatuurminimum op de kritische lijn werd ook waargenomen in het stelsel argon-ammoniak. Het minimum, punt D, ligt bij 80° C en 1200 atm. Bij 9000 atm is de kritische temperatuur 150° C (26). Ook hier nadert de kritische samenstelling bij drukverhoging asymptotisch tot 50 mol%.

Voor de stelsels van helium met respectievelijk etheen, koolzuur, ammoniak en propaan nam TSIKLIS (27, 28, 29) eveneens gasontmenging waar. Bij deze stelsels echter verlaat de kritische lijn het kritisch punt van de minst vluchtige komponent rechtstreeks met een positieve helling dP/dT . VAN DER WAALS had ook deze mogelijkheid voorzien (30). P-x-doorsneden en kritische lijn hebben nu het verloop als weergegeven in de figuren I.4 en I.5. De slechte wederzijdse oplosbaarheid der componenten is hierbij opmerkelijk. Zo bevat de helium-rijke fase in het stelsel helium-etheen bij 10.000 atm en 100° C slechts 1,3 mol% etheen (de etheen-rijke fase 60% etheen) en in het stelsel helium-propaan bij 105° C en 5000 atm 1 mol% propaan. De oplosbaarheid van helium in de ammoniak-rijke fase van het stelsel helium-ammoniak is bij hoge drukken eveneens gering; bij 7000 atm en 200° C is een fase met 5 mol% ammoniak in evenwicht met een fase, die 90 mol% ammoniak bevat.

Gasontmenging is ook waargenomen in de ternaire stelsels ammoniak-stikstof-waterstof en ammoniak-stikstof-methaan (31, 32).

Het barotropisch verschijnsel, waarbij twee willekeurige, met elkaar in evenwicht verkerende fasen door drukverhoging (verlaging) van plaats verwisselen, is het eerst door KAMERLINGH ONNES en KEESOM waargenomen (33) in het stelsel helium-waterstof. Ook de stelsels ammoniak-stikstof, ammoniak-methaan en ammoniak-stikstof-methaan vertonen dit verschijnsel.

3. Kunnen gassen ontmengen?

DALTON postuleerde de oneindige mengbaarheid van gassen:
 „Wanneer twee of meer elastische fluïda, waarvan de deeltjes zich

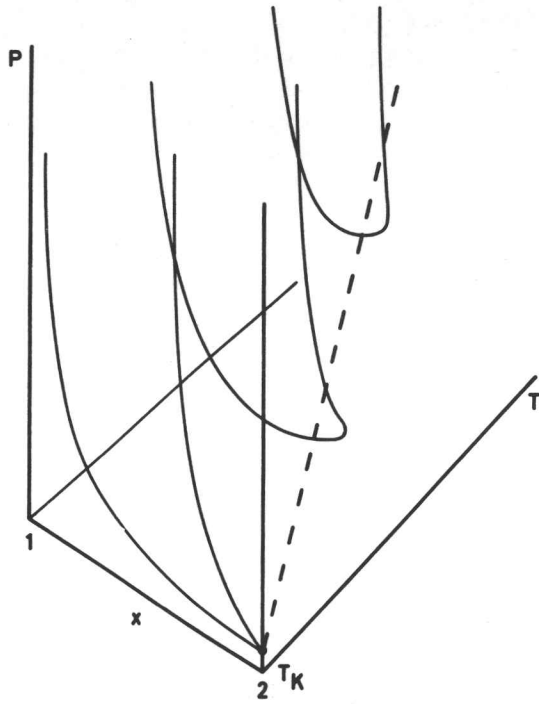


Fig.I.5 Het P-T-x-ruimte-model in het kritische gebied van stelsels van het type helium-ammoniak

bij menging niet chemisch verbinden, met elkaar in contact worden gebracht, waarbij men van elk één volume neemt, nemen zij de ruimte der totale volumina in, verdelen zich gelijkmatig in elkaar en blijven in zo'n toestand, hoe ook hun soortelijke gewichten mogen zijn" (34). Deze opvatting is sindsdien in vele leerwerken der heterogene evenwichten (FINDLAY, VOGEL) en chemische thermodynamika (DODGE) doorgedrongen. VOGEL (1959), die de in dit proefschrift besproken stelsels in het geheel niet vermeldt, schrijft bij de opsomming van het aantal mogelijke fasen: „Da im Gaszustand alle Stoffe unbegrenzt mischbar sind, ist immer nur eine Gasphase möglich". RANDALL en SOSNICK (35) merken op (1928), dat voor ontmenging van een argon-etheen mengsel bij 25° C in het activiteit-samenstellingsdiagram een horizontaal buigpunt moet optreden. Zij tonen door berekeningen aan, dat de activiteitscoëfficiënt γ niet toeneemt in de mate, nodig voor het ontstaan van twee gasfasen ".....which, in accordance with the ordinary ideas of a gaseous phase, cannot occur". Indien deze berekeningen uitgevoerd zouden zijn voor helium-etheen mengsels onder dezelfde omstandigheden, zou het tegendeel zijn aangetoond. Niettemin merkt HILDEBRAND (36) in 1950 nog op, dat gasmengsels nimmer oplosbaarheidsproblemen leveren, daar zij oneindig mengbaar zijn.

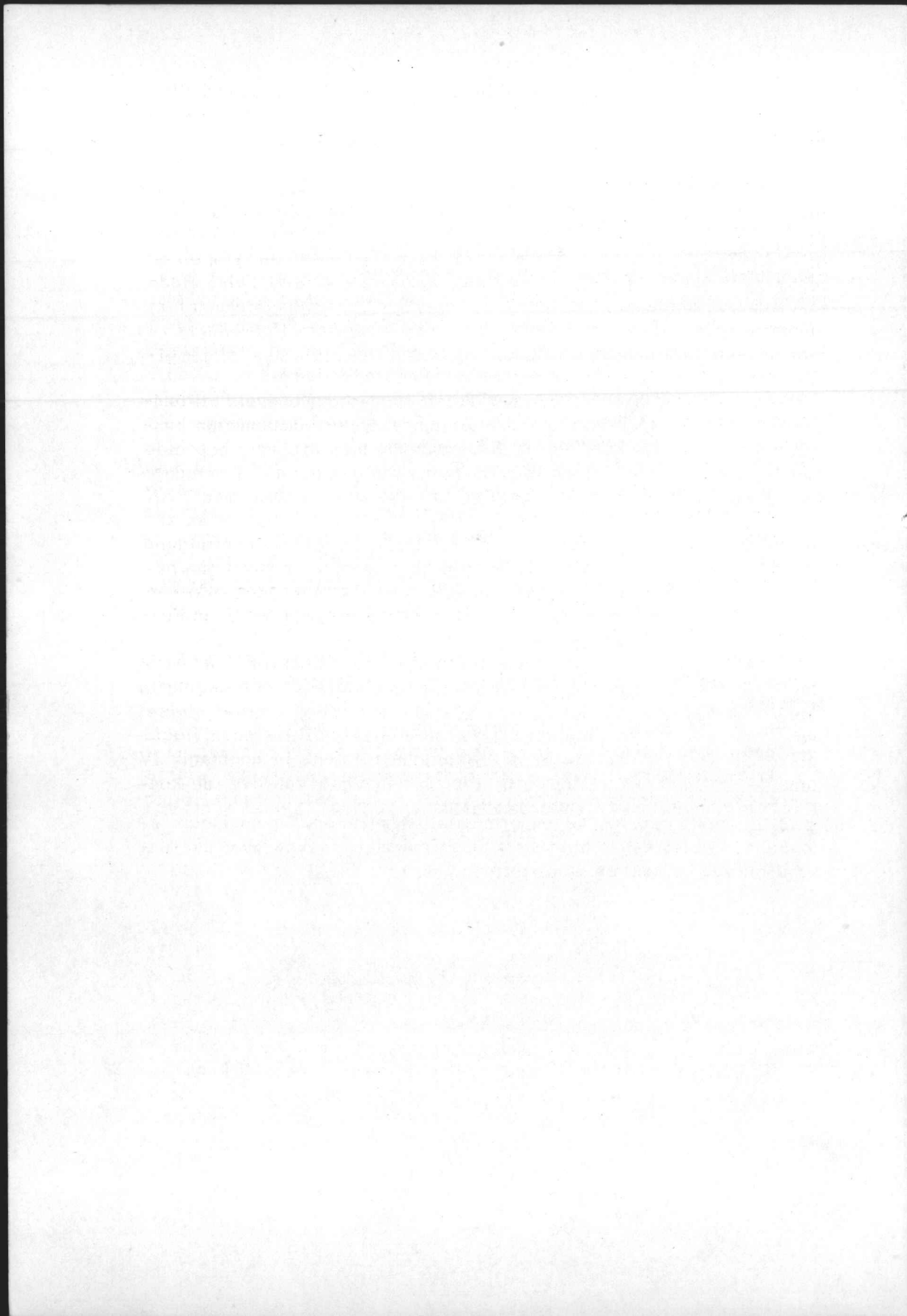
VAN DER WAALS, KAMERLINGH ONNES en KEESOM echter kwamen op grond van hun theoretische beschouwingen tot de konklusie, dat in bepaalde gevallen van een evenwicht tussen twee gasfasen gesproken dient te worden (30). SCHOTTKY (15) trok de onbeperkte mengbaarheid van gassen in twijfel, zodra grotere dichtheden de invloed van intermoleculaire krachten doen toenemen. De belangrijkste Russische werkgroep op het gebied van fluïde fasenverschijnselen, KRICHEVSKII, TSIKLIS en BOLSHAKOV, die de voorspellingen van VAN DER WAALS in stelsels als stikstof-ammoniak en helium-propaan realiseerde, onderschreef meerdere malen (37, 38) nadrukkelijk zijn theorieën en motivering voor de terminologie "gasontmenging".

Deze benaming is herhaaldelijk gekritiseerd. SEMENCHENKO (39) nam aan, dat het hier fasenovergangen van de tweede orde betrof; als reactie daarop legden TSIKLIS en VASILEV (40) fotografisch de meniskus vast en bepaalden de oppervlaktespanning aan het grensvlak. BRIDGMAN (1), ZERNIKE (41) en URBACH (42) hebben bezwaren, die eerder voortkomen uit gevoelsoverwegingen dan uit gefundeerde kritiek op VAN DER WAALS' benadering. De recente kritiek van OSTROVSKII (43) is gebaseerd op een misvatting, die men wel vaker tegenkomt, namelijk dat aan VAN DER WAALS' beschouwingen over deze evenwichten, zijn toestandsvergelijking ten grondslag zou liggen. Dit is echter onjuist: VAN DER WAALS maakte gebruik van de plooi-puntstheorie van KORTEWEG (44) en zegt hierover:

„Wo die Analyse, die Darstellung der physischen Eigenschaften durch quantitativ bestimmte Funktionen, uns im Stich lässt, wird die geometrische Darstellung einsetzen, um uns weiter zu führen. Es wird sich zeigen, dass die Theorie der Falten - eigenartige Gebilde auf Oberflächen, die nur durch einige ganz allgemeine Eigenschaften charakterisiert sind - der unerlässliche Leitfaden ist sowohl um die kritischen Erscheinungen an Gemischen, als die Entmischungserscheinungen, das Auftreten von zwei flüssigen Phasen, zu erklären. Von einer rein analytischen, quantitativen Untersuchung kann hier keine Rede mehr sein. Nicht nur ist die einfache Form der Zustandsgleichung hier ohne Zweifel ungenügend, aber schon diese einfachste Form würde zu so verwickelten Rechnungen führen, dass das Gewinn eines allgemeinen Überblickes als ausgeschlossen erscheint“.

Resumerend kunnen wij zeggen, dat sommige gasmengsels bij temperaturen boven de kritische temperaturen van hun componenten kunnen ontmengen. VAN DER WAALS meende dat men dit, voor bepaalde gevallen, dient op te vatten als ontmenging van gasfasen. Of men deze terminologie echter huldigt, hangt af van de mate, waarin men VAN DER WAALS' toepassingen van KORTEWEG's plooi puntstheorie en zijn opvattingen over de continuïteit van vloeistof- en gasfasen overtuigend vindt. Men bedenke daarbij wel, dat zijn theorieën, voor zover ons bekend, nimmer weerlegd zijn en het aantal meer of minder ingewikkelde, waargenomen fasenverschijnselen, dat er mee voorspeld werd, indrukwekkend is.

In hoofdstuk II van dit proefschrift worden VAN DER WAALS' beschouwingen toegelicht en criteria vastgesteld voor ontmenging in het kritische gebied. Met behulp daarvan wordt een nieuw stelsel voorspeld, dat gasontmenging vertoont: het stelsel helium-xenon. Hoofdstuk III geeft daarvan de experimentele resultaten. In hoofdstuk IV tenslotte, wordt een statistische beschouwing gegeven over de continuïteit van de gas- en vloeistofoestand.



Hoofdstuk II

FASENTHEORETISCHE ANALYSE

Aan het einde van hoofdstuk I merkten wij op, hoe kritisch velen staan tegenover de nomenklatuur, die VAN DER WAALS aangaf voor de fasenevenwichten, welke het onderwerp vormen van dit proefschrift. Om deze reden willen wij in dit hoofdstuk nader ingaan op de argumenten die hij aanvoerde, alvorens tot de naam gasontmenging over te gaan. De grote overeenstemming tussen de met de theorieën van VAN DER WAALS voorspelde fasengedragingen en het experiment mag overigens blijken uit het hoofdstuk "Liquid mixtures at high pressures" uit ROWLINSON'S "Liquids and liquid mixtures".

1. Het F - v - x -vlak

De toestand van een binair mengsel kan worden vastgelegd door drie variabele grootheden, waarvan de andere toestandsgrootheden een functie zijn. Iedere toestandsgrootheid kan dus door een vier-dimensionaal oppervlak worden weergegeven. Punten op dit oppervlak geven dan bestaande toestanden aan. Het ligt uit praktische overwegingen voor de hand, de drie variabelen te kiezen uit de druk p , het volume v , de temperatuur T en de molfractie x , daar deze direkt meetbaar zijn. De grootheden, die het meest in aanmerking komen om het gedrag van stofmengsels weer te geven zijn dus de HELMHOLTZ' vrije energie F en de GIBBS' energie G . De differentiaalvergelijkingen voor deze, karakteristieke oppervlakken zijn:

$$dF = -pdv - SdT + (\mu_2 - \mu_1)dx \quad (\text{II.1})$$

en

$$dG = vdp - SdT + (\mu_2 - \mu_1)dx \quad (\text{II.2})$$

De voorkeur van VAN DER WAALS ging uit naar het eerste oppervlak, daar het bij bepaalde temperatuur voor gekozen v en x eenwaardig is. Indien bij één temperatuur voor twee toestanden v en x dezelfde waarde hebben, zijn deze toestanden identiek. Het is bekend, dat dit zeker niet altijd het geval is voor toestanden met gelijke p en x . Een punt op het F - v - T - x - oppervlak geeft nu F , v , T en x , terwijl de hel-

lingen in de F - v -, F - T - en F - x -doorsneden respectievelijk de waarden van $-p$, $-S$ en $q = \mu_2 - \mu_1$ geven. Alle toestandsgrootheden zijn daarmee bepaald.

Teneinde ons van het vlak een visuele voorstelling te kunnen maken, houden wij bij onze beschouwingen de temperatuur konstant. Voor een mengsel van bepaalde samenstelling x geeft fig. II.1 de F - v -doorsnede voor een vloeistof-gasevenwicht. Voor $x = 0$ en $x = 1$, de enkelvoudige stoffen, die het mengsel samenstellen, geven C en D de toestanden aan van een vloeistof- en een gasfase, die met elkaar in evenwicht verkeren. P en Q, de buigpunten van de getekende kromme, stellen stabiliteitsgrenzen van de enkelvoudige stof voor. Zij komen overeen met het drukminimum en -maximum op de VAN DER WAALS isotherm voor de gekozen temperatuur: $dp/dv = d^2F/dv^2 = 0$. Punten van de kromme die links van P en rechts van Q gelegen zijn, geven stabiele toestanden aan, waarvoor $d^2F/dv^2 > 0$. Punten tussen P en Q stellen labiele toestanden voor: $d^2F/dv^2 < 0$. De punten links van C geven stabiele vloeistoffen, die rechts van D, stabiele gassen aan.

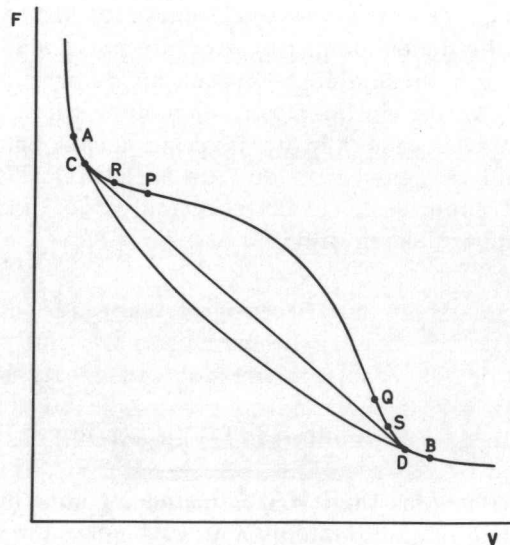


Fig.II.1 F - v -doorsnede voor konstante samenstelling

Een gewijzigde betekenis krijgt de kromme, indien deze betrekking heeft op een mengsel, waarvoor $0 < x < 1$. Punt A geeft de toestand van een vloeistof, die in evenwicht is met een gas, waarvan het B-punt in een F-v-doorsnede voor een andere samenstelling ligt. Is de vloeistof juist geheel vervluchtigd tot gas, dan wordt de toestand door B weergegeven. C en D geven de vloeistof- en gastoestand, indien het mengsel zich, volgens de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS, zou gedragen als een enkelvoudige stof:

$$p = [RT/(v-b)] - a/v^2 \quad , \quad (\text{II.3})$$

waarin de waarden van a en b gegeven worden door:

$$a = a_{11}(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_{22}x^2 \quad (\text{II.4})$$

en

$$b = b_{11}(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_{22}x^2 \quad . \quad (\text{II.5})$$

a_{11} , a_{22} , b_{11} en b_{22} zijn eigenschappen van de zuivere samenstellende componenten; a_{12} en in mindere mate b_{12} zijn specifieke konstanten voor de mengsels der componenten. P en Q stellen de grenzen stabiel-labiel, C en D de absolute stabiliteitsgrenzen van het enkelvoudig gedachte mengsel voor (deze nomenklatuur is van VAN DER WAALS, die in zijn werk van „das einheitlich gedachte Gemisch“ spreekt). R en S zijn punten van de spinodale lijn, die de grens vormt tussen het stabiele en het labiele gebied voor reële mengsels en waarvoor geldt dat

$$(\delta^2 F / \delta v^2)_x (\delta^2 F / \delta x^2)_v - (\delta^2 F / \delta v \delta x)^2 = 0 \quad (\text{II.6})$$

Indien voor een punt van het F-v-x-oppervlak deze uitdrukking positief is, zal in alle doorsneden de kromming van het oppervlak in dit punt positief en de toestand, die het punt aangeeft, dus stabiel zijn. De spinodale lijn is de meetkundige plaats van punten op het oppervlak, waar in alle doorsneden de kromming positief is, behalve in één, waar de kromming 0 is. Wij zullen later een andere definitie van deze lijn tegenkomen. Punten links van R en rechts van S zijn elliptische punten en geven stabiele toestanden aan. Punten tussen R en S zijn hyperbolische punten en geven labiele toestanden aan. Parabolische punten liggen op de spinodale lijn.

Variëren we nu de samenstelling, dan vormen de F-v-doorsneden een plooi op het F-v-x-oppervlak, waarlangs een dubbelraakvlak kan

rollen. De raakpunten geven met elkaar in evenwicht verkerende toestanden aan. Men spreekt van een dwarsplooi, indien de molaire volumina van de evenwichtsfasen sterk verschillen, zoals bij vloeistof-gasevenwichten; van een lengteplooi indien de molaire volumina ongeveer even groot zijn, zoals het geval is voor ontmenging. Al de genoemde punten van het F-v-diagram kunnen geprojecteerd worden in een v-x-diagram, dat gegeven wordt door fig. II.2. De binodale lijnen AA' en BB' vormen de absolute stabiliteitsgrenzen van vloeistof en gas voor reële mengsels, de takken ACA' en BDB' die voor de enkelvoudig gedachte mengsels; de spinodale lijnen sluiten het labiele gebied voor echte mengsels in, de takken P en Q dat voor enkelvoudig gedachte mengsels.

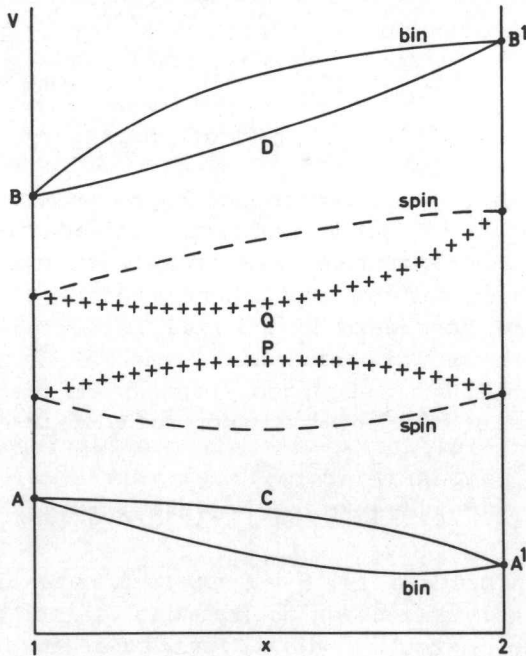


Fig.II.2

Waar het dubbelraakvlak overgaat in een gewoon raakvlak, vallen A, B, R en S samen in een zogenaamd plooi punt, dat in de fasenleer beter bekend is als kritisch punt. Van het grootste belang is nu hoe deze plooi punten op het F-v-x-vlak ontstaan. Het is de door KORTEWEG (44, 45) ontwikkelde plooi puntstheorie, die het VAN DER WAALS mogelijk maakte een samenhang te herkennen tussen de gedragingen

van vloeistoffen en gassen bij ontmenging enerzijds en die in het kritisch gebied anderzijds. Dit leidde tot een beter begrip van de gekompliceerde fasenverschijnselen, die vloeistof-gasmengsels kunnen vertonen. Bij de bestudering daarvan bleek de konstruktie van de p- en q-netten onontbeerlijk. Deze netten maken het ons mogelijk voor iedere temperatuur het verloop van de isobaren en de lijnen, waarlangs $\mu_2 - \mu_1 = C$, in het v-x-diagram aan te geven. De meetkundige plaatsen $(\delta_2 F / \delta v^2)_x = 0$, $(\delta^2 F / \delta x^2)_v = 0$ en $(\delta^2 F / \delta v \delta x) = 0$ spelen daarbij een grote rol, zoals hieronder zal blijken.

2. De netten $p = C$ en $q = C$

Voor konstante temperatuur luidt vgl. II.1:

$$dF = -pdv + qdx \quad ,$$

waarin

$$q = \mu_2 - \mu_1 \quad ,$$

het verschil in thermodynamische potentiaal van de twee componenten. p en q zijn dus, afgezien van het teken, de eerste afgeleiden van F naar v en x. Het isobarennet $p = C$ wordt gekonstrueerd door na te gaan, hoe isobaren in het v-x-diagram, waarin zij elkaar nooit kunnen snijden, gelegen zijn.

Daar

$$p = -(\delta F / \delta v)_x = C \quad ,$$

zal

$$(\delta^2 F / \delta v \delta x) dx + (\delta^2 F / \delta v^2)_x dv = 0$$

en dus

$$(\delta v / \delta x)_p = -(\delta^2 F / \delta v \delta x) / (\delta^2 F / \delta v^2)_x \quad . \quad (II.7)$$

Bij snijding met de meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta v^2)_x = 0$ heeft een isobaar dus een verticale raaklijn, bij snijding met $(\delta^2 F / \delta v \delta x) = 0$ een horizontale raaklijn. De meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta v^2)_x = 0$ zijn wij tegengekomen als de begrenzing van het labiele gebied voor enkelvoudig gedachte mengsels. De ligging ervan kan zijn als in fig. II.2. De

meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta v \delta x) = 0$ wordt in ligging bepaald door het verloop van a en b met x . Van belang daarbij zijn de waarden van a_{12} en b_{12} . Voor de laatste konstante blijkt de uitdrukking

$$b_{12} = (\sqrt[3]{b_{11}} + \sqrt[3]{b_{22}})^3 / 8 \quad (\text{II.8})$$

goed te voldoen (46, 47). Nemen we aan dat x stijgt in de richting van de komponent met het grootste molecuul en dat b_{12} gegeven wordt door bovenstaande betrekking, dan zal b altijd groter dan nul zijn en met toenemende x stijgen. Evenzeer zullen db/dx en d^2b/dx^2 altijd positief zijn. Voor de konstante a_{12} is het minder eenvoudig een betrekking te vinden die goed voldoet. In het algemeen mag men echter wel aannemen dat

$$0 < a_{12} < (a_{11} + a_{22}) / 2 \quad (\text{II.9})$$

Negatieve waarden van a_{12} houden in, dat ongelijksoortige molekulen elkaar afstoten, hetgeen in de door ons beschouwde gevallen uitgesloten is. Ook het geval

$$2a_{12} \geq a_{11} + a_{22} \quad (\text{II.10})$$

wordt, bij afwezigheid van chemische interacties, nooit waargenomen. Nemen wij aan dat voor geen mengsel a negatief is, dan zijn er voor a bij toenemende $b(x)$ drie mogelijkheden: 1. a neemt af; 2. a neemt eerst af, passeert een positief minimum en neemt daarna toe; 3. a neemt toe. Daar blijkt, dat de aanwezigheid van de meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta v \delta x) = 0$ ten nauwste samenhangt met de mogelijkheid dat voor een x -waarde tussen 0 en 1

$$da/dx = RT(db/dx) \quad , \quad (\text{II.11})$$

is het optreden van deze meetkundige plaats binnen de fysische grenzen $x = 0$ en $x = 1$ dus afhankelijk van de temperatuur en het verloop van a en b met x binnen dezelfde grenzen. Het isobarenverloop wordt dus bepaald door de ligging van de meetkundige plaatsen $(\delta^2 F / \delta v^2)_x = 0$ en $(\delta^2 F / \delta v \delta x) = 0$.

Het verloop van de lijnen $q = C$ wordt, daar

$$q = \mu_2 - \mu_1 = (\delta F / \delta x)_v = C \quad ,$$

bepaald door

$$\begin{aligned}
 (\delta^2 F / \delta x^2)_v dx + (\delta^2 F / \delta x \delta v) dv &= 0 \quad , \\
 (\delta v / \delta x)_q &= -(\delta^2 F / \delta x^2)_v / (\delta^2 F / \delta v \delta x) .
 \end{aligned}
 \tag{II.12}$$

De q -lijnen hebben dus een horizontale raaklijn bij snijding met de meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta x^2)_v = 0$ en een verticale raaklijn in het snijpunt met de meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta v \delta x) = 0$. Daar (49)

$$q = RT \ln[x/(1-x)] + \int_v (\delta p / \delta x)_v dv \quad , \tag{II.13}$$

zal $q = -\infty$ voor $x = 0$, $q = +\infty$ voor $x = 1$ en $v = b$. Alle q -lijnen gaan uit van het punt $x = 0$, $v = b_{11}$ en raken daar de as $x = 0$, uitgezonderd de lijn $q = +\infty$. Indien v oneindig groot wordt, naderen de q -lijnen tot een lijn $x = x_c$, waar x_c bepaald is uit

$$q = RT \ln [x_c / (1-x_c)]$$

De meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta x^2)_v = 0$ treedt in het algemeen op voor gevallen waar $d^2 a / dx^2 > 0$. Bij zeer lage temperaturen omvat deze meetkundige plaats praktisch het gehele v - x -diagram boven $v = b$ en tussen $x = 0$ en $x = 1$. Zij wordt weergegeven door een gesloten kromme, die, zoals te bewijzen valt, de vorm heeft van het "ei" in fig. II.3. Bij temperatuurverhoging trekt de kromme binnen zichzelf terug en verdwijnt uiteindelijk in een punt. De ligging van dit verdwijnpunt blijkt van groot belang voor het fasengedrag van binaire mengsels.

De betekenis van de besproken netten blijkt nu uit de vergelijking van de spinodale lijn, vgl. II.6, die met behulp van de vergelijkingen II.7 en 12 te herleiden valt tot

$$(\delta v / \delta x)_p = (\delta v / \delta x)_q$$

De spinodale lijn is dus de meetkundige plaats van punten waarin p en q elkaar raken. Vallen twee raakpunten samen, dan ontstaat een plooi punt. Hierin raken de binodale en spinodale lijn elkaar (A , B , R en S uit fig. II.1 vallen samen) en zullen p en q elkaar tegelijkertijd snijden en raken. Voor een plooi punt geldt dus

$$(\delta v / \delta x)_p = (\delta v / \delta x)_q \quad \text{en} \quad (\delta^2 v / \delta x^2)_p = (\delta^2 v / \delta x^2)_q \quad .$$

Het plooipt punt heet stabiel, indien p en q in het stabiele gebied gelegen zijn (P_1 in fig. II.3). Het zogenaamde labiele plooipt punt (P_2 in fig. II.3) ligt eveneens op de spinodale lijn en wordt gevormd uit de delen van een p - en een q -lijn, die in het labiele gebied gelegen zijn.

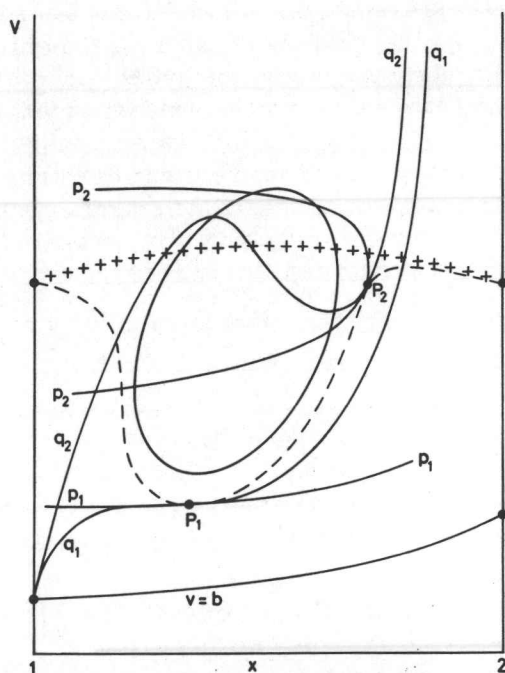


Fig.II.3

Het bestaan van dit punt volgt uit KORTEWEG's plooipttheorie, welke theorie eveneens aantoont, dat een stabiel plooipt punt kan ontstaan en verdwijnen op de assen $x = 0$ en $x = 1$ (in de kritische punten van de componenten), in een homogeen dubbelplooipt punt, waarin twee stabiele plooipt punten samenvallen, en in een heterogeen dubbelplooipt punt, dat ontstaat door samenvallen van een stabiel met een labiel plooipt punt. Een labiel plooipt punt kan slechts ontstaan en verdwijnen in een heterogeen dubbelplooipt punt.

3. Homogene en heterogene dubbelplooipt punten en hun betekenis voor fluïde otmengingsverschijnselen

Zoals wij onder II.2 reeds opgemerkt hebben, ontstaat een homogeen dubbelplooipt punt door het samenvallen van twee stabiele plooipt

punten. Dit kan plaats vinden in een geïsoleerd punt of in een knooppunt (48). Ter illustratie behandelen wij het geval van een kritische lijn, die de kritische punten der componenten continu verbindt en daarbij een minimumtemperatuur passeert. Gelden voor a_{12} en b_{12} van de door ons beschouwde stelsels vgl. II.8 en 9, dan kan, indien de grenzen $x = 0$ en $x = 1$ een bepaald deel van de isobarenfiguur insluiten, een x waarde $x = x_m$ bestaan, waarvoor het bijbehorende enkelvoudig gedachte mengsel de laagste kritische temperatuur bezit. Minimum en maximum van $(\delta^2 F / \delta v^2)_x = 0$ uit fig. II.2 vallen samen en beide takken doorsnijden elkaar (50). Bij deze temperatuur bezitten de binodale en de spinodale lijn elk nog twee afzonderlijke takken. Het valt echter niet moeilijk aan te tonen, dat bij verhoging van de temperatuur de twee takken van de spinodale voor een samenstelling dicht bij x_m elkaar eveneens snijden en wel in hetzelfde punt, waar de twee takken van de binodale lijn elkaar snijden. Bij verdere verhoging van de temperatuur ontstaat fig. II.4, die twee stabiele plooi punten P_1 en P_2 bezit. Het snijpunt van de spinodale en binodale takken treedt dus op bij de minimumtemperatuur van de kritische lijn voor reële mengsels. Het is een homogeen dubbelplooi punt, dat bij temperatuurverhoging ontstaat door het samenvallen van de extremen op de spinodale takken, bij temperatuurverlaging uit de twee samenvallende plooi punten P_1 en P_2 .

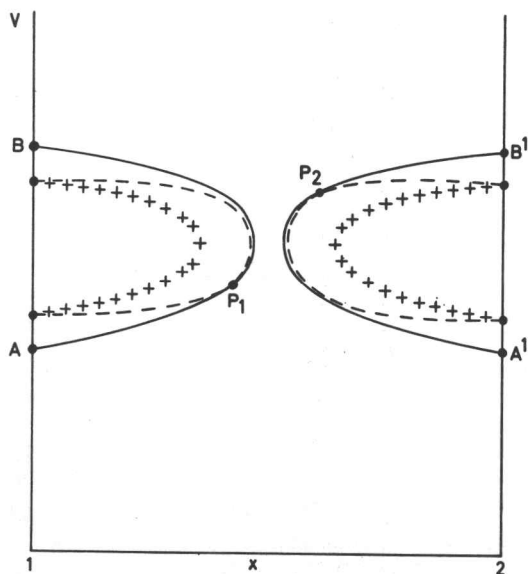


Fig.II.4

Daar de richting van de spinodale lijn in het snijpunt onbepaald is, gelden in dit punt de uit vgl. II.6 af te leiden kondities

$$\begin{aligned}(\delta^2 G / \delta x^2)_p &= 0 & (\delta^3 G / \delta x^3)_p &= 0 \\ (\delta^3 G / \delta p \delta x^2) &= 0 \quad .\end{aligned}$$

De eerste gelijkheid geeft aan, dat het punt op de spinodale ligt, daar $(\delta^2 G / \delta x^2)_p = 0$ een andere schrijfwijze is voor vgl. II.6, indien althans $(\delta^2 F / \delta v^2)_x$ ongelijk aan nul is. De tweede konditie zegt dat het punt een plooi punt is, terwijl de derde konditie inhoudt, dat het punt een homogeen dubbelplooi punt is. De derde gelijkheid is identiek met $(\delta^2 v / \delta x^2)_p = 0$. In dit dubbelpunt raken en snijden p en q elkaar dus niet alleen, maar vertonen ook een buigpunt. De laatste konditie houdt tevens in, dat de p-T-projectie van de kritische lijn voor de temperatuur van het dubbelpunt een verticale raaklijn heeft (51).

Voldoet α_{12} aan vgl. II.10, dan kunnen de twee takken van $(\delta^2 F / \delta v^2)_x = 0$ zich bij temperatuurverhoging losmaken van de assen $x = 0$ en $x = 1$ en de ontstane gesloten kromme zich in een punt terugtrekken. Spinodale en binodale lijnen, die $(\delta^2 F / \delta v^2)_x = 0$ omsluiten, volgen dit gedrag bij verdere temperatuurverhoging, waardoor een maximale kritische temperatuur optreedt. Het homogene dubbelpunt is voor dit geval een geïsoleerd punt.

In een heterogeen dubbelplooi punt vallen een stabiel en labiel plooi punt samen. Dit dubbelpunt ontstaat op één tak van de spinodale, die p en q in dit punt niet alleen snijdt, doch ook raakt. Daarvoor zijn de kondities voor een heterogeen dubbelplooi punt:

$$\begin{aligned}(\delta v / \delta x)_p &= (\delta v / \delta x)_q & (\delta^2 v / \delta x^2)_p &= (\delta^2 v / \delta x^2)_q \\ (\delta^3 v / \delta x^3)_p &= (\delta^3 v / \delta x^3)_q \quad .\end{aligned}$$

In de p-T-projectie heeft de kritische lijn nu geen verticale raaklijn, doch een keerpunt (52).

Geheel in overeenstemming met het hierboven onder II.2 beschreven gedrag van plooi punten zijn de druk-temperatuurprojecties in de fig. II.5-10, volgens welke VAN DER WAALS (53) de mogelijke gedragingen van binaire mengsels bij fluide ontmengingsverschijnselen rangschikte. In deze figuren stellen A en B steeds heterogene, H en I homogene dubbelplooi punten voor. G en F geven de kritische punten der zuivere componenten aan.

In de fig. II.5-7 ontstaan in A een stabiel en een labiel plooipt.

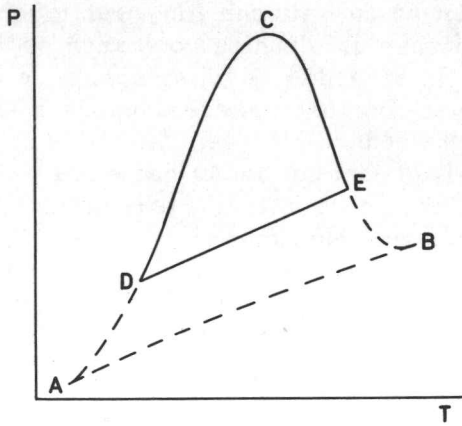


Fig.II.5

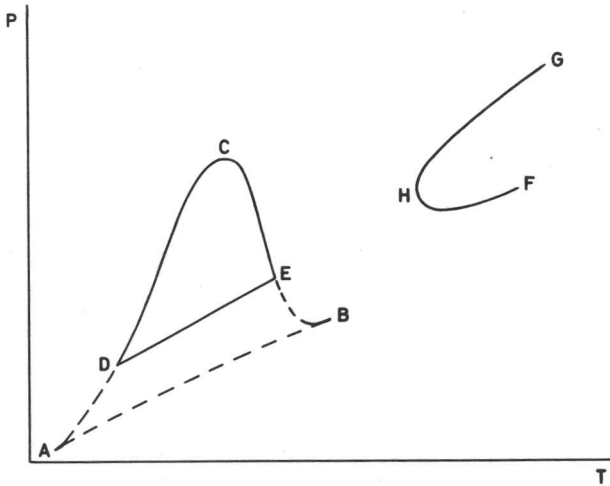


Fig.II.6

Het stabiele punt treedt bij D het absoluut stabiele gebied binnen. De lijn DE geeft de driefasenlijn vloeistof-vloeistof-gas weer. D en E zijn daarvan respectievelijk het onder- en bovenkritische eindpunt (54), waar het kritisch verschijnsel vloeistof-vloeistof optreedt onder een, soortelijk lichtere, gasfase. In E treedt het stabiele plooipt.

het metastabiele gebied binnen om het labiele plooipt, dat AB beschreven heeft, in het keerpunt B te ontmoeten. In fig. II.6 treedt een homogeen dubbelpunt op de kritische lijn vloeistof-gas op, terwijl in fig. II.7 twee homogene dubbelpunten voorkomen op de kritische lijn vloeistof-vloeistof. In deze drie gevallen spelen de ontmengingsverschijnselen, beheerst door het optreden van de meetkundige plaats $(\delta^2 F / \delta x^2)_v = 0$, zich steeds af bij lagere temperaturen als de kritische verschijnselen vloeistof-gas: het eerder genoemde verdwijnpunt $(\delta^2 F / \delta x^2)_v = 0$ ligt ver beneden de kritische temperatuur van het overeenkomstige enkelvoudig gedachte mengsel.

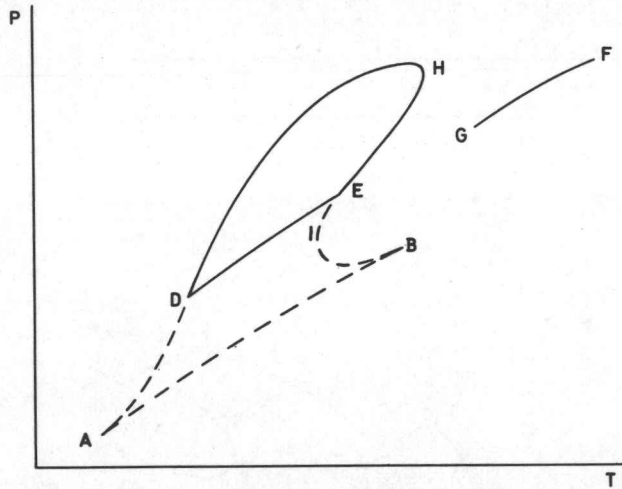


Fig.II.7

De gevallen, weergegeven door fig. II.8-10 hebben gemeen, dat het labiele plooipt, afkomstig uit het keerpunt A, nu een stabiel plooipt vloeistof-gas ontmoet en daarmee in B samenvalt. D en E zijn opnieuw kritische eindpunten van de driefasenlijn vloeistof-vloeistof-gas, doch in het punt E treedt nu het kritisch verschijnsel vloeistof-gas op boven een, soortelijk dichtere, vloeistoffase.

Fig. II.10b geeft tenslotte het geval weer, waarnaar onze belangstelling het meeste uitging (een deel van het traject FH is door ons in het stelsel helium-xenon gemeten: zie hoofdstuk III). KAMERLINGH ONNES en KEESOM hebben nagegaan voor welke waarden van a en b een lengteplooi boven de temperatuur F nog kan bestaan. Het bleek dat de gevonden kondities het optreden van een maximale kritische temperatuur in de gewone zin, dus zoals wij hierboven beschreven hebben, uitsluiten. Het bestaan van $(\delta^2 F / \delta x^2)_v = 0$ onder omstandig-

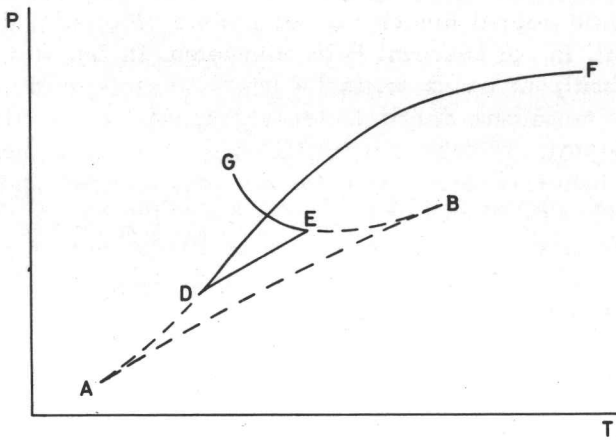


Fig.II.8

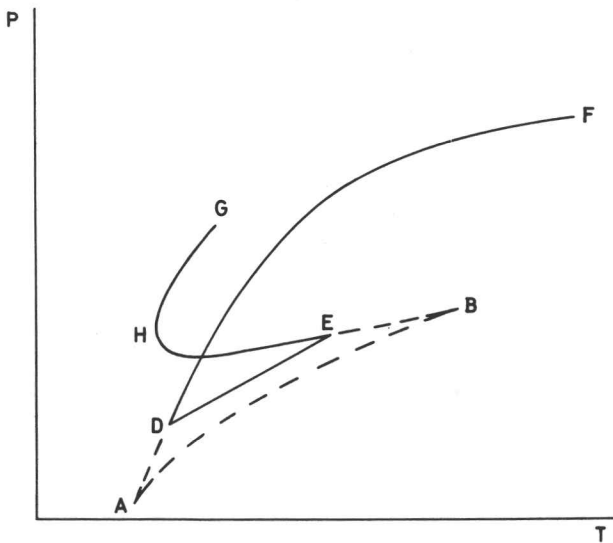


Fig.II.9

heden, waarvoor $(\delta^2 F / \delta v^2)_x = 0$ reeds lang van het F-v-x-vlak is verdwenen, is voor VAN DER WAALS aanleiding geweest om, op instigatie van KAMERLINGH ONNES en KEESOM, in dit geval te spreken van een evenwicht tussen twee gasfasen. Op dezelfde gronden dient

deze nomenklatuur gebruikt te worden voor het aangeven van ontmengingsverschijnselen bij drukken en temperaturen boven I in fig II.10a.

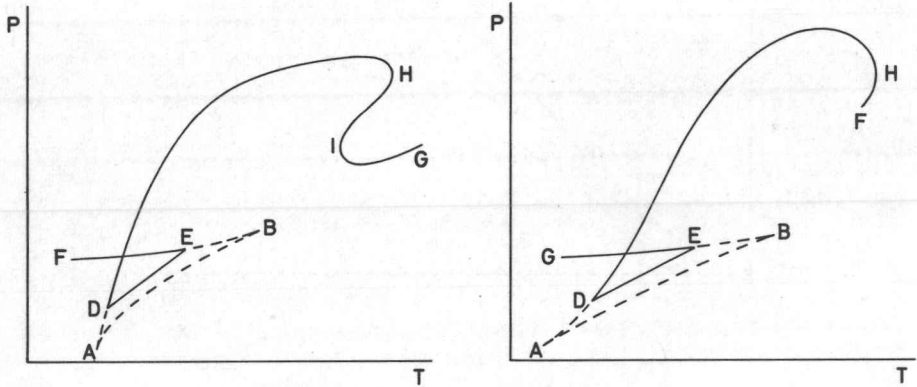


Fig.II. 10a en b Ontmenging in de gasfase.

a. type stikstof-ammoniak

b. type helium-ammoniak

Het voorkomen van een lengteplooi op het F-v-x-vlak houdt in, dat de molaire volumina der evenwichtsfasen weinig uiteenliggen. Het gemiddelde moleculair gewicht van elk der fasen is dan bepalend voor het optreden van het barotropisch verschijnsel (33, 55). Het is hiermee in overeenstemming, dat dit verschijnsel werd waargenomen in de stelsels helium-waterstof, methaan-ammoniak en stikstof-ammoniak (zie hoofdstuk (I.2).

4. *Kriteria voor ontmenging*

De fugaciteit f_i van component i in een gasmengsel is een functie van de druk volgens

$$\delta \ln f_i / \delta P = \bar{v}_i / RT ,$$

waarin \bar{v}_i het partiële molaire volume van component i in het mengsel is (56). Daar

$$\delta \ln(f_i/P) / \delta P = \bar{v}_i / RT - 1/P \quad (\text{II.14})$$

en voor $P=0$

$$f_i = x_i P$$

waarin x_i de molfractie van component i voorstelt, levert integratie van vgl. II.14 de bekende vergelijking van GILLESPIE:

$$\ln(f_i/P) = \ln x_i + \int_0^P [(\bar{v}_i/RT) - 1/P] dP \quad (\text{II.15})$$

Uit metingen van \bar{v}_i als functie van druk en samenstelling, kan met vgl. II.15 worden nagegaan of aan de voorwaarden voor een kritisch mengpunt:

$$\delta \ln f_i / \delta x_i = 0 \quad \text{en} \quad \delta^2 \ln f_i / \delta x_i^2 = 0$$

voldaan kan worden. Langs deze weg besloten RANDALL en SOSNICK (zie hoofdstuk I.3) tot afwezigheid van gasontmenging in het stelsel argon-etheen.

De voorwaarden, waaraan de a - en b -waarden der zuivere componenten onderling moeten voldoen, opdat het gasontmengingsverschijnsel optreedt, kunnen approximatief gevonden worden door de konditie $(\delta^2 F / \delta x^2)_v < 0$ uit te werken met behulp van de vergelijkingen II.3-5. Dit leidt, daar

$$\begin{aligned} (\delta^2 F / \delta x^2)_v = & RT/[x(1-x)] + RT(d^2 b / dx^2)/(v-b) + RT(db/dx)^2/(v-b)^2 + \\ & - (1/v)(d^2 a / dx^2) \quad , \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

tot

$$b_{11} > 0.42 b_{22} \quad (\text{II.17})$$

en

$$d^2 a / dx^2 > 4 RT b_{22} \quad , \quad (\text{II.18})$$

indien daarbij, minder nauwkeurig dan volgens vgl. II.8, wordt aangenomen dat

$$b_{12} = (b_{11} + b_{22})/2 \quad .$$

Deze berekeningen werden het eerst uitgevoerd door TEMKIN (57).
Voor de kritische temperatuur van komponent 2 geldt:

$$T_k = 8\alpha_{22}/27b_{22}R \quad .$$

Dit ingevuld in vgl. II.18 levert

$$\alpha_{12} < (\alpha_{11} + \alpha_{22})/2 - 8\alpha_{22}/27 \quad . \quad (\text{II.19})$$

Voor apolaire mengsels is een goede benadering voor α_{12} (58,59):

$$\alpha_{12} = \sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}} \quad .$$

Hierdoor gaat de ongelijkheid II.19 over in

$$\alpha_{11} < 0.053\alpha_{22} \quad . \quad (\text{II.20})$$

Aan de hand van de kondities II.17 en II.20 hebben wij het stelsel helium-xenon geselecteerd. Dit stelsel werd met positief resultaat op gasontmenging onderzocht.

Hoofdstuk III

HET STELSEL HELIUM-XENON

1. Apparatuurbeschrijving*

a. de autoklaaf

De functie en het gebruik van de autoklaaf (fig. III.2) komen wellicht het best tot uiting in een beschrijving van de vul- en meetmethode. Onder III.2.b wordt beschreven hoe het meetvatje, waarvan fig. III.1 een afbeelding geeft, gevuld wordt met een gasmengsel. Dit mengsel wordt door kwik in het U-been van de omgeving afgesloten. Het meetvatje wordt in een met kwik gevulde bus ondergedompeld en door de bus met een deksel af te sluiten verend geklemd. Het gekalibreerde meetkapje steekt nu, door een opening in het deksel, in zijn geheel uit de bus. Vervolgens wordt, buiten de autoklaaf, de bus in de huls bevestigd, waarin de sluitprop uitloopt. Deze bevestiging vindt plaats door een nippel aan de bus in een gleuf van de huls te brengen. De bus, en dus het meetvatje, kan op deze wijze binnen de huls bewegen.

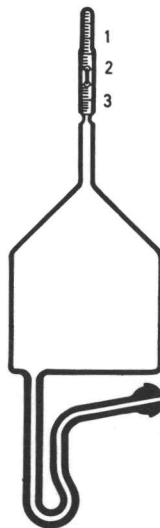


Fig.III.1 Het meetvatje

* Voor een meer gedetailleerde beschrijving verwijzen wij naar (60).

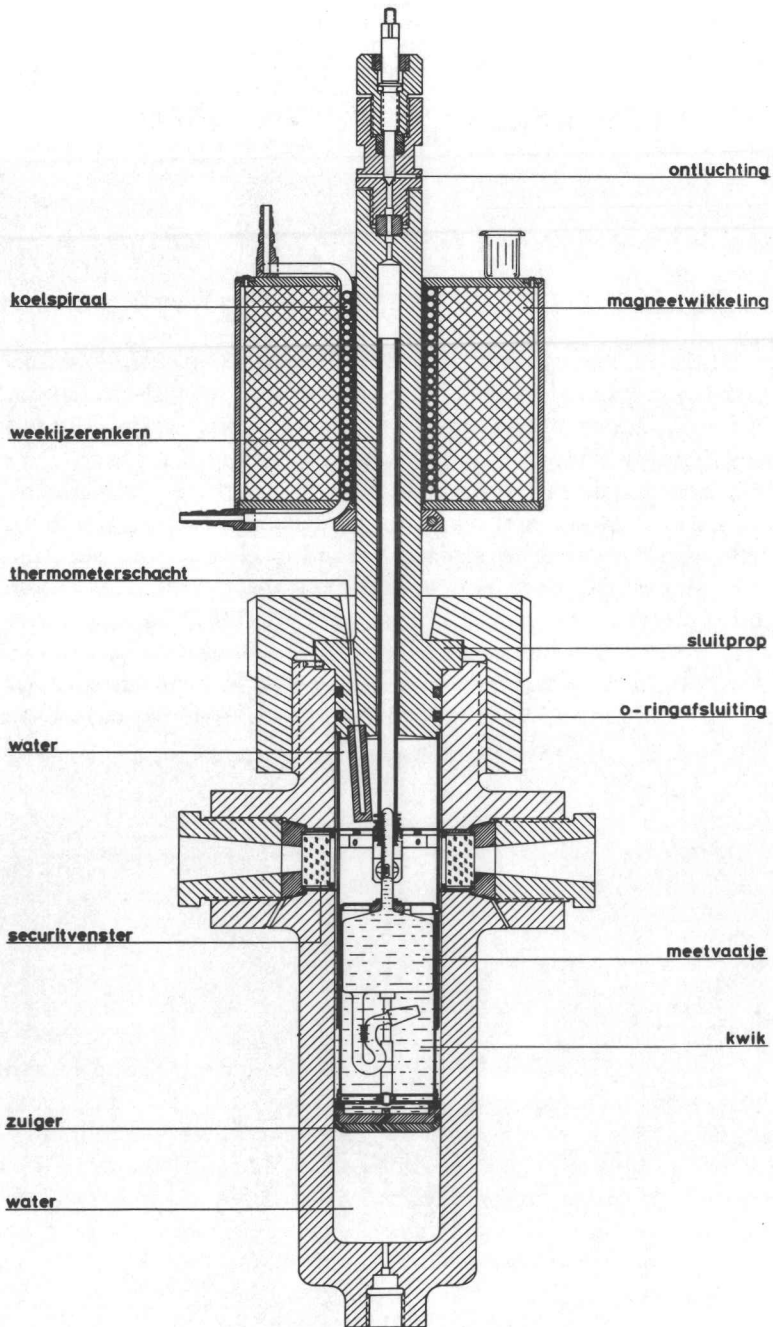


Fig.III.2 Doorsnede van de autoklaaf

De zuiger wordt door middel van een water-handpomp op zodanige hoogte gebracht, dat een veerring, die in het bovenvlak van de zuiger is aangebracht, bij inbrenging van de sluitprop met de daarin opgehangen bus, na aandrukken in de daarvoor bestemde groef, onder aan de bus klemt. Door het water onder de zuiger af te laten, kan met de sluitprop de zuiger omlaag gedrukt worden. Uiteindelijk dicht de prop de autoklaaf volledig af en kan de afsluitmoer aangebracht worden. De aflaat onder de zuiger wordt nu gesloten en met de handpomp wordt de autoklaaf gevuld met water, tot dit de ontluchting uitkomt. Daarna wordt de ontluchting gesloten en de aflaat weer geopend. Door nu water boven de zuiger in de autoklaaf te pompen, wordt de zuiger met het meetvatje, omlaag bewogen, tot het gewenste deel van de kalibrering op het meetkapje voor de vensters verschijnt. De aflaat wordt gesloten; na instelling van de druk en de temperatuur is de autoklaaf gereed voor experimenten.

Zoals fig.III.2 toont, bevat de sluitprop een weekijzeren kern, die, tijdens de metingen, door een periodiek bekrachtigde elektromagneet op en neer bewogen wordt. Onder aan deze kern zijn twee knooppogmagneetjes bevestigd. Deze dragen niet alleen zorg voor roering in de autoklaaf, maar ook voor die binnen het meetkapje, doordat zij het glazen - van een ijzeren kerntje voorziene - roerdertje (fig. III.2) in hun op- en neergaande beweging, aan weerskanten van het meetkapje, meenemen.

De vensters zijn vervaardigd van securitglas. Zij zijn gemonteerd volgens een techniek die, sinds POULTER's studies (61, 62), geperfectioneerd is. De laatste jaren behoeften de vensters, ondanks de vele metingen tot 2000 atm (de drukgrens van onze apparatuur) niet één keer hersteld of vervangen te worden.

b. opwekken en meten van de druk

Het opwekken van de druk vindt plaats door middel van een hogedrukbank, welke voorzien is van handpompen, een fijnregelaar, een intensifier, enige manometers en verscheidene aansluitmogelijkheden. De oliedruk wordt verkregen door met de handpomp aan de lagedrukzijde van de intensifier een druk op te wekken, welke door de verkleining van het plunjeroppervlak binnen de intensifier, een 10 maal zo grote druk in de bank veroorzaakt. De oliedruk wordt in een olie - waterafscheider overgedragen op water, dat rechtstreeks in verbinding staat met het water in de autoklaaf. Als autoklaafvloeistof wordt water boven olie verkozen, omdat het een kleinere viscositeit en een grotere warmteoverdrachtscoëfficiënt heeft.

Op de drukbank is een drukbalans volgens MICHELS aangesloten.

Binnen een vast opgestelde cylinder tilt de oliedruk van de bank een met gewichten belaste zuiger op, tot evenwicht is bereikt. De zuiger wordt geroteerd, waarbij een oliefilm tussen zuiger en cylinderwand de wrijving tot een minimum terugbrengt. Bij een bepaalde temperatuurinstelling wordt de evenwichtsdruk van een fasenovergang zeer nauwkeurig gemeten, door de belasting van de zuiger in steeds kleinere mate te wijzigen.

c. het regelen en meten van de temperatuur

De autoklaaf staat opgesteld in een thermostaatbak, die gevuld is met 120 tot 150 l water. Een zeer krachtige turboroerder zorgt voor een gelijkmatige temperatuurverdeling in de thermostaatvloeistof, hetgeen met een platina weerstandsthermometer werd nagegaan. Een koelspiiraal met een uitwendig oppervlak van 2 m^2 en enkele verwarmingselementen (max. 3000 W) zorgen respectievelijk voor de af- en toevoer van de warmte. Door de grote waterwaarde was het mogelijk bij juiste regeling de temperatuur van een overgangspunt (zie III.2.d) omkeerbaar binnen enkele honderdsten graden te bepalen, indien daarbij de belasting van de aangesloten drukbalans onveranderd bleef. De temperatuur werd gemeten met behulp van een weerstandsthermometer, welke in de thermometerschacht van de autoklaaf was gebracht. Deze thermometer was opgenomen in een brug van WHEATSTONE. De temperatuur kon met onze opstelling tot op 0.013°C nauwkeurig bepaald worden.

2. Voorbereiding, methodiek en resultaten der metingen

a. componenten

Het gebruikte helium was een zeer zuiver bombegas (99,99%) en werd betrokken van Ohio Chemical and Surgical Equipment Co., Madison, Wisconsin, U.S.A. Het xenon werd in een glazen bombe (inhoud 1 normaalliter) geleverd door Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt. De opgegeven zuiverheid van 99,99% wordt door ons betwijfeld, daar wij voor de kritische kondities 15.81° en 56.97 atm bepaalden (III.2.d), in plaats van 16.59° en 57.64 atm, zoals meerdere malen in de literatuur is opgegeven (63). Het druktraject tussen gas- en vloeistofverdwijnpunt was daarvoor ook niet klein genoeg. Gezien de uitzonderlijk hoge prijs van dit gas, zagen wij af van verdere zuivering door fraktionering. Daar niet alle metingen met deze ene liter verricht konden worden, werd van dezelfde firma een tweede bombe betrokken. Voor dit xenon bepaalden wij het kritisch punt bij 16.54° en 56.60 atm.

b. vulprocedure

Voor het bereiden van een gasmengsel werd gebruik gemaakt van een gasrek, schematisch weergegeven door fig. III.3. Met behulp van een vakuümpomp, aangesloten bij V en een kwikdiffusiepompe A, werd het gehele rek geëvacueerd. Alleen de kranen van de xenonvaten C en D en de kranen 5 en 6 bleven daarbij gesloten. Het pompen werd voortgezet, tot, bij gesloten kraan 1, de penningmanometer P een onveranderlijke druk van ten hoogste 0.001 mm aangaf. Kranen c en d werden gesloten en tegen deze kranen werd een kwikdruk opgewekt door het kwikvat B omhoog te draaien, tot het niveau in B zich ongeveer 40 cm lager bevond dan dat van c en d. Na afsluiting van het meetvatje M werden de kranen b en 2 gesloten. Over de veiligheid S werd door één van de kranen 5 en 6 helium gesuppleerd tot de gewenste druk op de manometer K werd afgelezen. Kraan a werd gesloten, waardoor het geijkte vaatje I (60 ml) een bekende hoeveelheid gas bevatte. Om deze hoeveelheid te kunnen berekenen was voordien de temperatuur afgelezen.

Bij geopende kraan b werd het rek opnieuw vakuüm gezogen. Kranen 1 en 3 werden afgesloten en xenongas uit C gesuppleerd. Nadat druk en temperatuur waren afgelezen, werd b gesloten. Het in het overige deel van het rek aanwezige xenon werd in D opgeslagen, door het daarin met vloeibare stikstof te kondenseren. Na het opnieuw bereiken van vakuüm, sloot 4 het rek af van de verbinding van het meetvatje M met de vaatjes I en II. Kranen a en b werden geopend, daarna de kranen c en d, en door het omhoog draaien van B werd het gas in het meetvatje geperst. Zodra het kwikniveau in B ter hoogte stond van de aansluiting van M aan het rek, werd het vaatje van het rek losgemaakt. De hoeveelheden helium en xenon werden altijd zo gekozen, dat zij M met een geringe onderdruk opvulden, waardoor het gasmengsel in het U-beentje door kwik kon worden afgesloten. De verdere montage van het meetvatje in de autoklaaf werd reeds onder III.1.a beschreven.

c. berekening van de samenstelling

Daar bij het prepareren van een gasmengsel in het gasrek de druk van 60 cm kwik nooit overschreden werd, kon voor de berekening van het aantal molen gas in de vaatjes I en II volstaan worden met de formule

$$n = PV/(RT + BP) \quad .$$

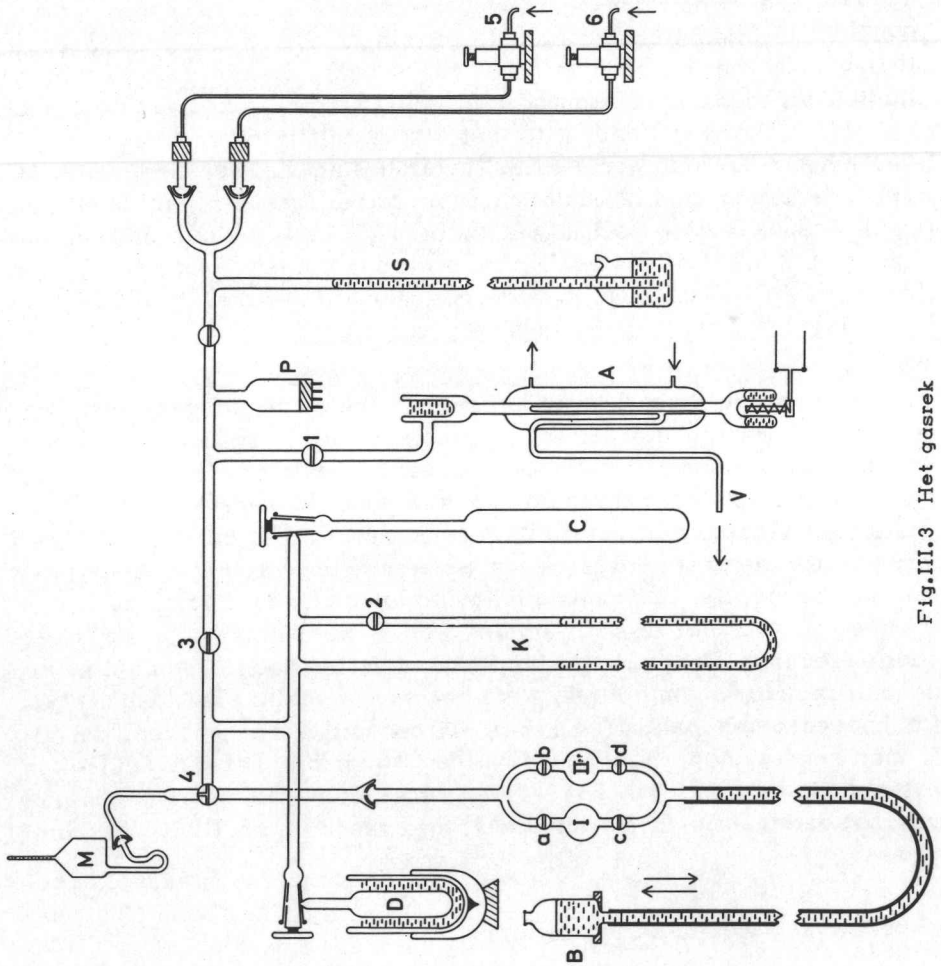


Fig.III.3 Het gasrek

Hierin stelt B de tweede viriaalkoëfficiënt voor. P is de op 0° herleide waarde van de druk, die op de kwikmanometer K werd afgelezen, V de inhoud van de vaatjes I of II en T de aan het gasrek afgelezen temperatuur. Voor helium is de waarde van B zo klein - + 11.5 ml/mol namelijk (64, 65, 66) - dat de waarde van BP binnen de onnauwkeurigheidsgrenzen in RT valt. De waarde van B voor xenon is aanzienlijk groter: -135 ml/mol. De in de literatuur vermelde waarden (67, 68, 69) van B liggen nogal uiteen, doch de onzekerheid in B valt in de noemer van bovenstaande breuk geheel te verwaarlozen.

De samenstelling in mol% van het in het meetvatje M geperste gasmengsel wordt berekend volgens

$$x = 100n_{Xe}/(n_{He} + n_{Xe}) \quad .$$

De maximale fout in x varieert van 0.13 mol% voor x = 95.09 mol% xenon tot 0.08 mol% voor x = 7.25 mol% xenon. De maximale relatieve fout in x bedraagt ongeveer 1%.

d. meettechniek en resultaten

Tabel III.1 geeft de samenstelling van de helium-xenonmengsels, waarvoor wij, tot drukken van 2000 atm, de P-T-doorsneden hebben gemeten in een temperatuurtraject van 5 tot 65°. De meetresultaten zijn samengevat in tabel III.2 en grafisch uitgezet in fig. III.4. Met behulp van deze laatste figuur zijn de P-x- en T-x-doorsneden gekonstrueerd, welke respectievelijk in de figuren III.5 en III.6 zijn weergegeven.

Iedere in fig. III.4 getekende lijn scheidt, voor een bepaald mengsel, een heterogeen tweefasengebied van een homogeen gebied. Het homogene gebied kan altijd door temperatuurverhoging vanuit het heterogene gebied bereikt worden. Een punt, gelegen in het tweefasengebied, geeft de druk en de temperatuur van twee evenwichtsfasen, waarvoor de figuren III.5 of III.6 de samenstellingen weergeven.

Voor drukken, lager dan de kritische druk van het mengsel, werden de korresponderende overgangspunten bepaald door, vanuit het homogene gebied, bij konstante temperatuur de druk te verhogen of bij konstante druk de temperatuur te verlagen totdat een tweede fase optrad, die soortelijk dichter en rijker aan xenon was, dan de evenwichtsfase. De punten werden ook vanuit het heterogene gebied gemeten; zij bleken samen te vallen met de waarnemingen, die in omgekeerde richting waren gedaan. Zeer moeilijk waarneembaar, doch wel in beide richtingen reproduceerbaar, waren de overgangspunten voor de mengsels, die zeer rijk aan helium waren. De hoeveelheid van de

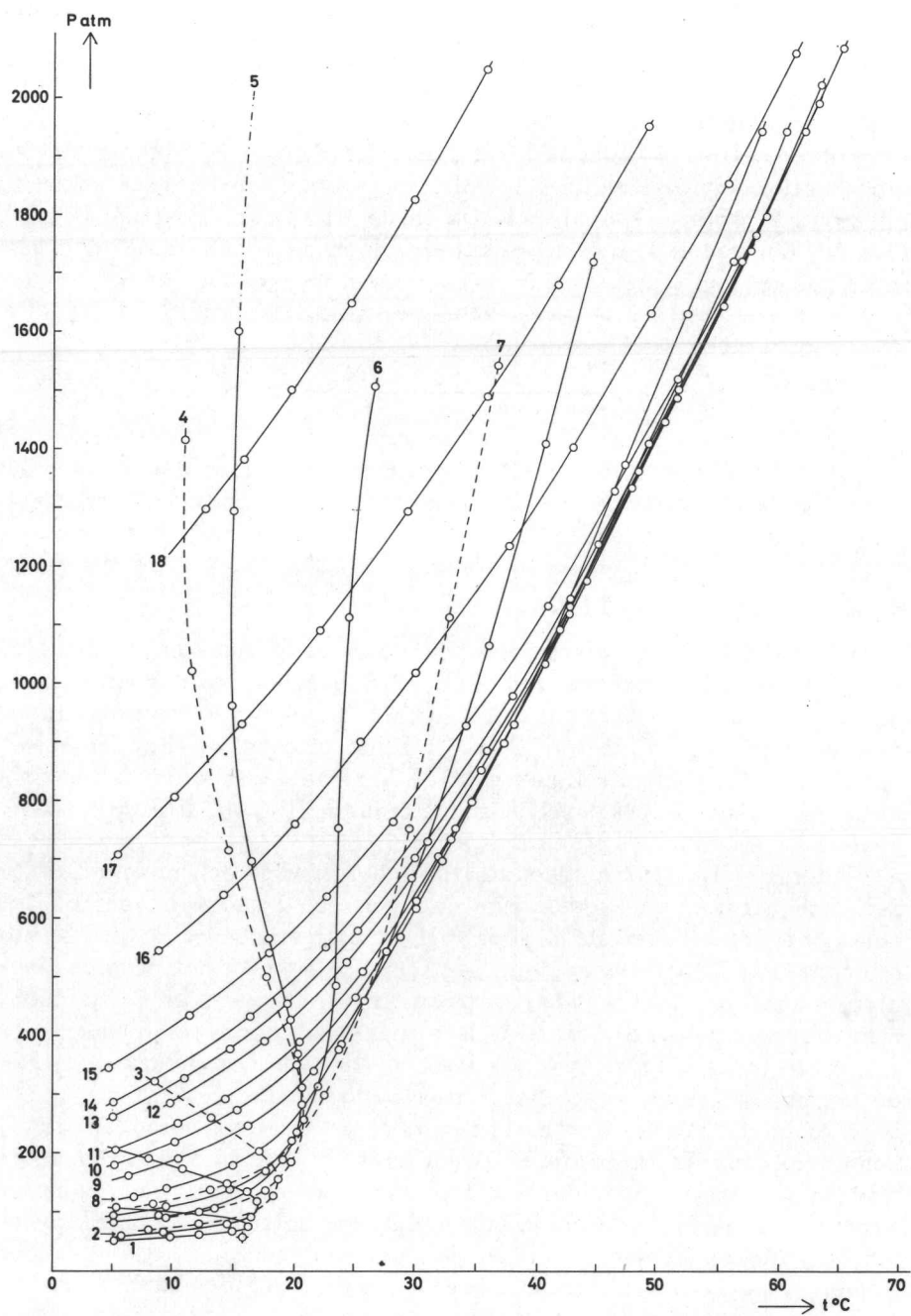


Fig.III.4 P-T-metingen bij konstante samenstelling

Tabel III.1

Serie	Samenstelling in mol% Xe
1	95.09
2	89.46
3	84.65
4	76.15
5	74.56
6	69.64
7	64.67
8	59.47
9	49.47
10	44.13
11	39.72
12	34.82
13	32.14
14	29.84
15	24.66
16	17.30
17	12.17
18	7.25

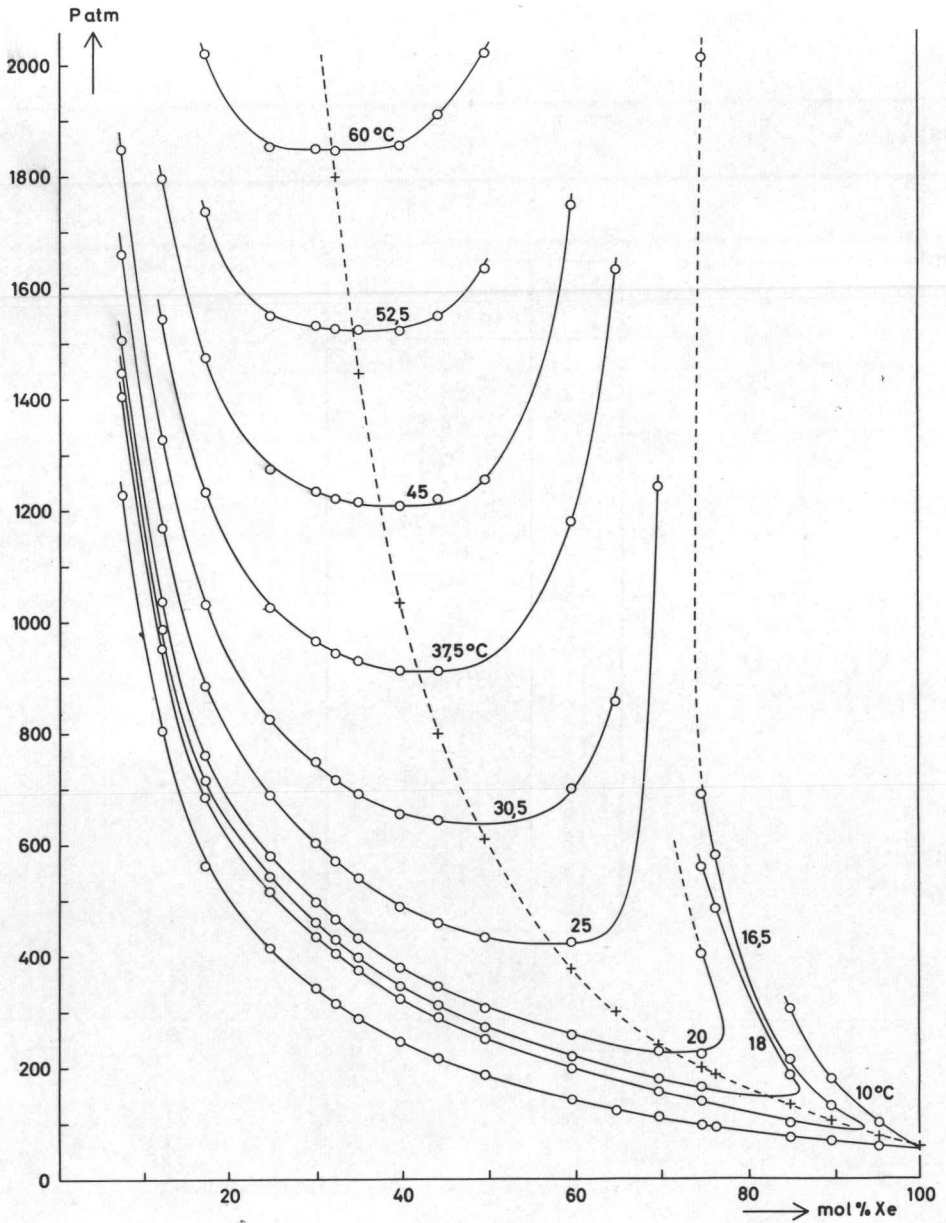


Fig.III.5 P-x-doorsneden voor verschillende temperaturen

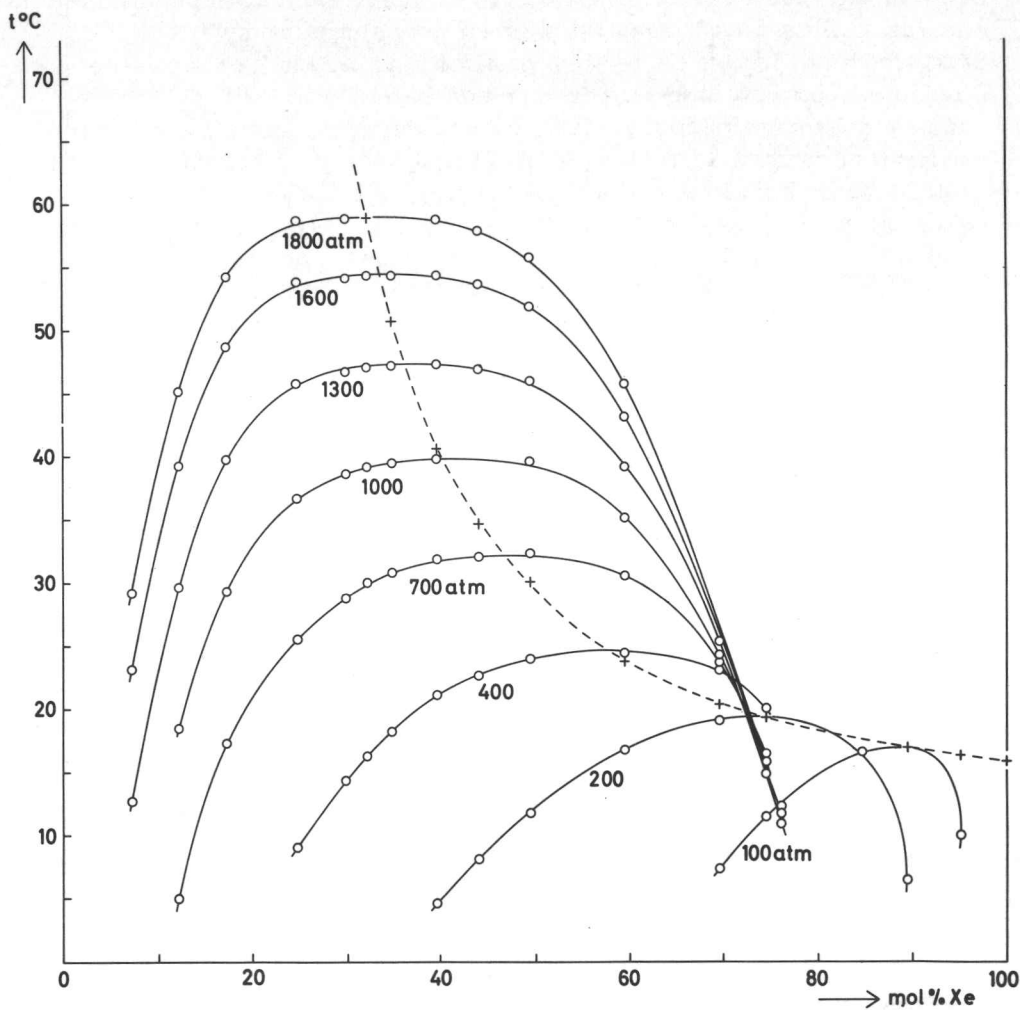


Fig.III.6 T-x-doorsnden voor verschillende drukken

gevormde tweede fase was zo gering, dat men deze nauwelijks kon onderscheiden.

Voor drukken, hoger dan de kritische druk van het mengsel, werden de overgangspunten door temperatuur- of drukverlaging bepaald, indien de helling dP/dT negatief was en door temperatuurverlaging of drukverhoging, indien de helling positief was. Hierbij ontstond een fase, die soortelijk lichter en rijker aan helium was, dan de korresponderende evenwichtsfase. Ook deze overgangspunten bleken experimenteel onafhankelijk van de richting, waarin zij bepaald waren. Een uitzondering hierop vormen de bij hoge druk gelegen punten van de series 4, 5, 6 en 7 (75-65 mol% xenon). De takken van de xenonrijke fase bewegen voor deze samenstellingen zeer steil omhoog. Fig. III.5 verduidelijkt, dat de hoeveelheid van de heliumrijke fase, die als een klein belletje aanwezig is, bij drukverhoging nauwelijks verandert. Deze overgangspunten konden dan ook slechts door temperatuurverandering worden bepaald. Hierbij traden wel vertragsverschijnselen op (0.6°).

Het deel van de kritische lijn dat wij voor het stelsel helium-xenon hebben gemeten, is weergegeven in fig. III.7. In deze tekening stellen de geblokte punten kritische omstandigheden voor van de mengsels, die bereid zijn met xenon uit het tweede voorraadvat (zie III.2.a).

Tabel III.3

De kritische lijn

P atm	v ml/mol	t°C	x mol% Xe
75.7	114.1	16.25	95.09
102.8	106.3	16.90	89.46
132.0	98.4	18.40	84.65
184.9	87.9	19.65	76.15
198.0	85.8	19.30	74.56
239.3	81.6	20.35	69.64
298.3	72.9	22.55	64.67
375.7	65.8	23.75	59.47
608.9	52.0	30.10	49.47
798.3	-	34.65	44.13
1032.9	41.4	40.65	39.72
1443.8	-	50.70	34.82
1796.6	32.9	58.90	32.14

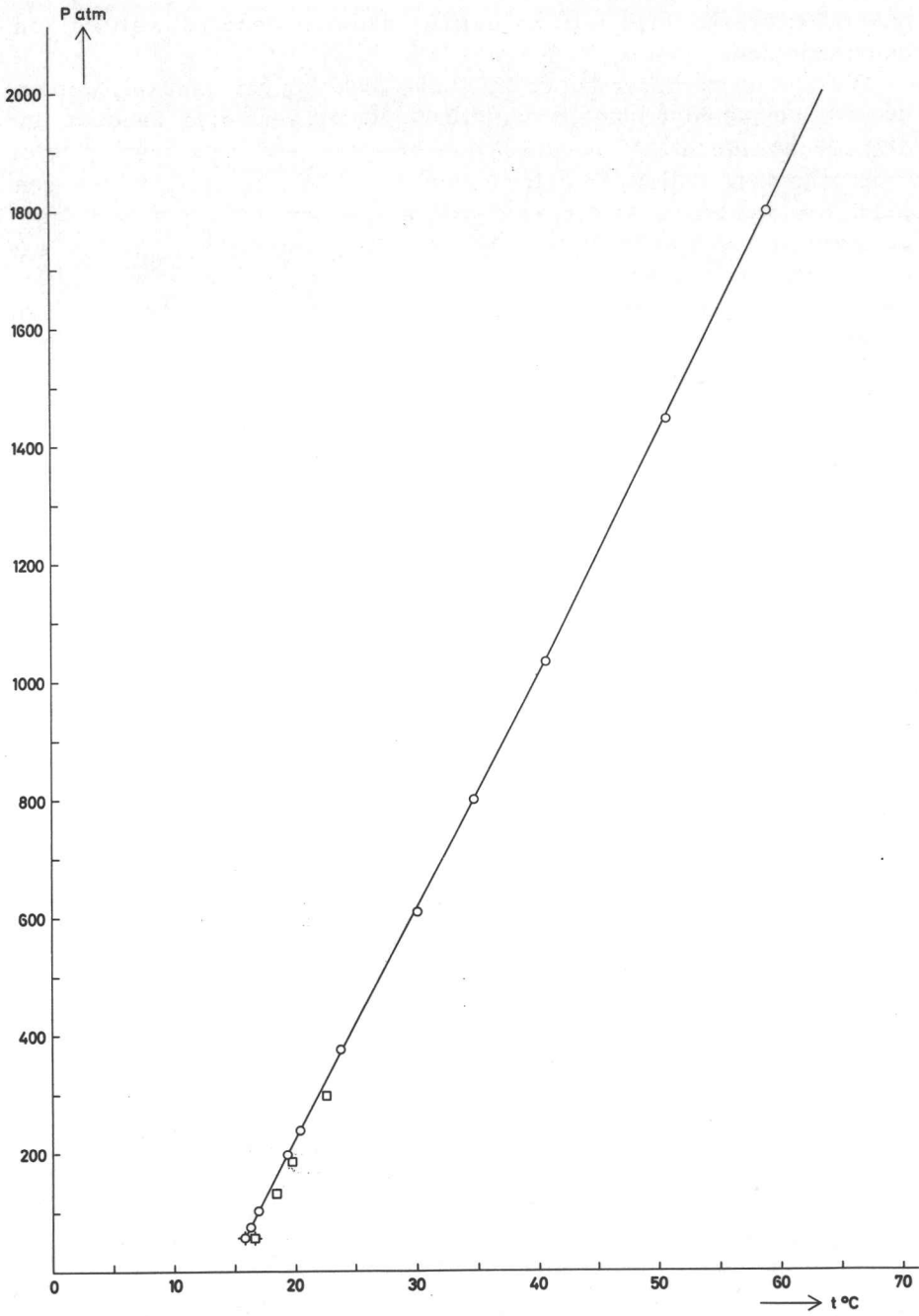


Fig.III.7 De kritische lijn tot 2000 atm van het stelsel helium-xenon

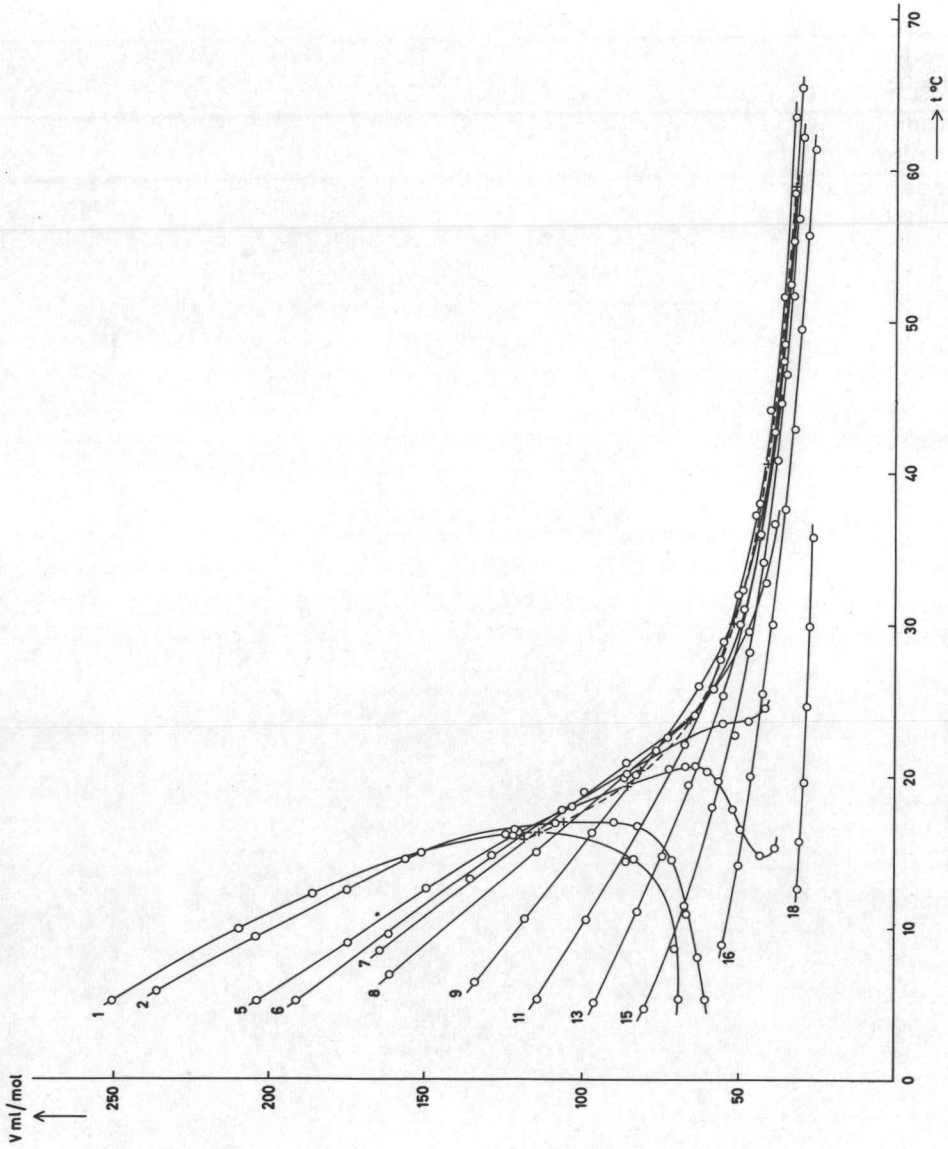


Fig.III.8 v-T-metingen bij konstante samenstelling

De bijbehorende P-T-doorsneden zijn in fig. III.4 door (---) weergegeven. In verband met de drukgrens van 2000 atm, konden slechts voor de series 1 t/m 13 (95-30 mol% xenon) kritische punten bepaald worden. Bij de bepaling van het kritische punt van zuiver xenon werd, voor het gas uit het eerste voorraadvat, voor temperaturen even beneden de kritische temperatuur (15.81°), tussen het vloeistof- en gasverdwijnpunt een drukverschil van 0.1 atm gemeten. Voor het xenongas van het tweede vat, waarvan de kritische temperatuur 16.54° was, bedroeg dit drukverschil 0.05 atm, hetgeen een bewijs vormt voor de zeer grote zuiverheid (70). De gemeten kritische punten zijn samengevat in tabel III.3 en worden door (+) in de figuren III.5, III.6 en III.8 weergegeven. De onderbroken lijnen in deze figuren zijn respectievelijk de P-x-, de T-x- en de V-T-projectie van de kritische lijn.

De volumemetingen worden weergegeven in fig. III.8. De kalibratie op het meetvatje werd geïjkt met een bekende hoeveelheid etheen, voor welk gas MICHELS (71) zeer nauwkeurige kompressibiliteitsmetingen heeft verricht. De relatieve fout in de door ons opgegeven volumewaarden varieert van 1 tot 3%, al naar gelang de aflezing bij lage dan wel bij zeer hoge druk plaatsvond.

De diffusie van helium (72, 73) door de pyrexwand van het meetkapje heeft op de resultaten van onze metingen geen invloed gehad. Dit konden wij vaststellen, na te hebben nagegaan dat de meetpunten over de duur van onze metingen reproduceerbaar waren. Bij hogere temperaturen is de invloed zeer duidelijk merkbaar, zoals bleek bij metingen aan het stelsel helium-propaan tussen 90 en 120° . Een helium-propaanmengsel dat 50 mol% propaan bevat, heeft, na 8 uur bij 105° onder een druk van 1000 atm gestaan te hebben, een samenstelling van 50.45 mol% propaan.

De door ons gemeten diffusiecoëfficiënten van helium door pyrexglas bij respectievelijk 25° en 120° zijn geheel in overeenstemming met de waarden, die NORTON (74) opgeeft. Dit is tamelijk verrassend, daar onze bepalingen werden uitgevoerd bij 1500 atm. Gebruiken wij nu de waarde van de diffusiecoëfficiënt bij 60° , dan kunnen wij berekenen dat bij 2000 atm de diffusie niet verwaarloosbaar is. Fortuinlijk genoeg echter zijn onze metingen ongevoelig voor de samenstellingsveranderingen (zie Fig. III.4 en III.5) die door diffusie in dit meetgebied veroorzaakt worden.

Tabel III.2

P-v-t-metingen bij konstante samenstelling

95.09 mol% Xe 1.058 mmol Xe 0.0546 mmol He			89.46 mol% Xe 1.288 mmol Xe 0.152 mmol He			84.65 mol% Xe 1.265 mmol Xe 0.229 mmol He		
P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol
51.0	5.15	250.7	59.1	5.75	235.8	69.3	8.10	209.5
57.6	9.85	209.4	65.6	9.35	204.2	79.9	12.20	176.0
61.4	12.20	186.8	72.4	12.30	176.4	89.1	14.80	151.9
67.4	14.90	151.4	72.7	12.45	175.7	97.6	16.30	135.9
72.7	16.15	124.9	79.3	14.50	156.4	107.8	17.45	121.2
75.7 k	16.25 k	114.1	91.5	16.50	121.9	126.0	18.25	103.1
90.8	14.50	83.6	101.4	16.85	108.9	132.0 k	18.40 k	98.4
102.3	8.60	70.5	102.8 k	16.90 k	106.3	137.6	18.50	93.7
107.2	5.30	69.2	118.4	17.00	90.1	155.0	18.65	77.0
			126.0	16.70	82.6	202.4	17.10	66.3
			148.5	14.50	71.5	260.3	13.25	61.9
			173.1	10.90	66.8	320.9	8.60	55.8
			190.3	8.10	63.2			
			207.1	5.30	60.6			

Tabel III.2 (vervolg)

76.15 mol% Xe			74.56 mol% Xe			69.64 mol% Xe		
1.230 mmol Xe			1.199 mmol Xe			1.223 mmol Xe		
0.385 mmol He			0.409 mmol He			0.533 mmol He		
P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol
90.1	9.50	179.5	82.2	5.10	203.9	92.6	5.15	191.8
100.3	12.25	161.6	93.9	8.95	175.3	108.6	9.55	161.9
105.8	13.50	151.1	108.9	12.55	149.6	138.2	14.80	129.2
116.7	15.40	136.2	132.4	16.10	122.5	168.8	17.70	106.7
136.1	17.60	115.1	134.0	16.25	120.6	220.9	19.85	86.8
161.4	19.00	98.4	151.3	17.65	106.3	226.7	20.05	84.2
184.9	k 19.65	k 87.9	188.9	19.05	87.0	228.8	20.10	83.1
186.0	19.70	87.3	194.1	19.20	86.4	234.6	20.25	82.2
187.1	19.75	86.1	197.2	19.25	86.4	238.3	20.35	81.8
249.9	20.85	70.0	198.0	k 19.30	k 85.8	239.3	k 20.35	k 81.6
349.9	20.25	61.3	202.4	19.40	84.9	256.7	20.80	78.0
500.0	17.70	52.6	282.1	20.65	67.1	312.9	22.05	67.5
714.9	14.60	48.3	310.6	20.65	64.0	316.0	22.10	67.2
1021.4	11.55	43.3	368.7	20.30	60.3	484.8	23.55	55.3
1414.8	10.95	39.0	426.7	19.70	56.6	752.7	23.65	47.2
			566.1	17.85	52.2	1112.2	24.55	42.1
			695.9	16.45	49.7			
			961.1	14.80	43.5			
			1600	15.35	38.9			

Tabel III.2 (vervolg)

64.67 mol% Xe 1.129 mmol Xe 0.616 mmol He			59.47 mol% Xe 1.061 mmol Xe 0.723 mmol He			49.47 mol% Xe 0.884 mmol Xe 0.903 mmol He		
P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol
113.2	8.45	164.7	125.1	6.85	161.4	161.1	6.40	134.3
137.3	13.15	135.8	140.1	9.65	139.7	190.3	10.60	118.5
183.5	18.00	103.7	179.2	14.95	114.9	246.3	16.20	97.2
195.5	18.90	99.7	256.2	20.15	86.0	339.0	21.70	76.7
239.7	20.85	86.2	375.7	k 23.75	k 65.8	459.3	25.95	63.0
298.3	k 22.55	k 72.9	385.4	24.00	64.4	566.8	28.90	55.1
449.9	26.00	58.7	542.8	27.70	56.3	608.9	k 30.10	k 52.0
752.7	29.60	47.0	729.7	31.10	48.6	696.7	32.30	49.2
1112.2	32.80	41.7	1063.9	36.00	43.6	898.2	37.25	45.2
1541.2	36.63	39.0	1408.2	40.60	39.5	1145.0	42.75	39.2
			1718.5	44.65	37.0	1372.5	47.45	36.4
						1629.8	52.45	34.1
						1940.1	58.50	32.5

Tabel III.2 (vervolg)

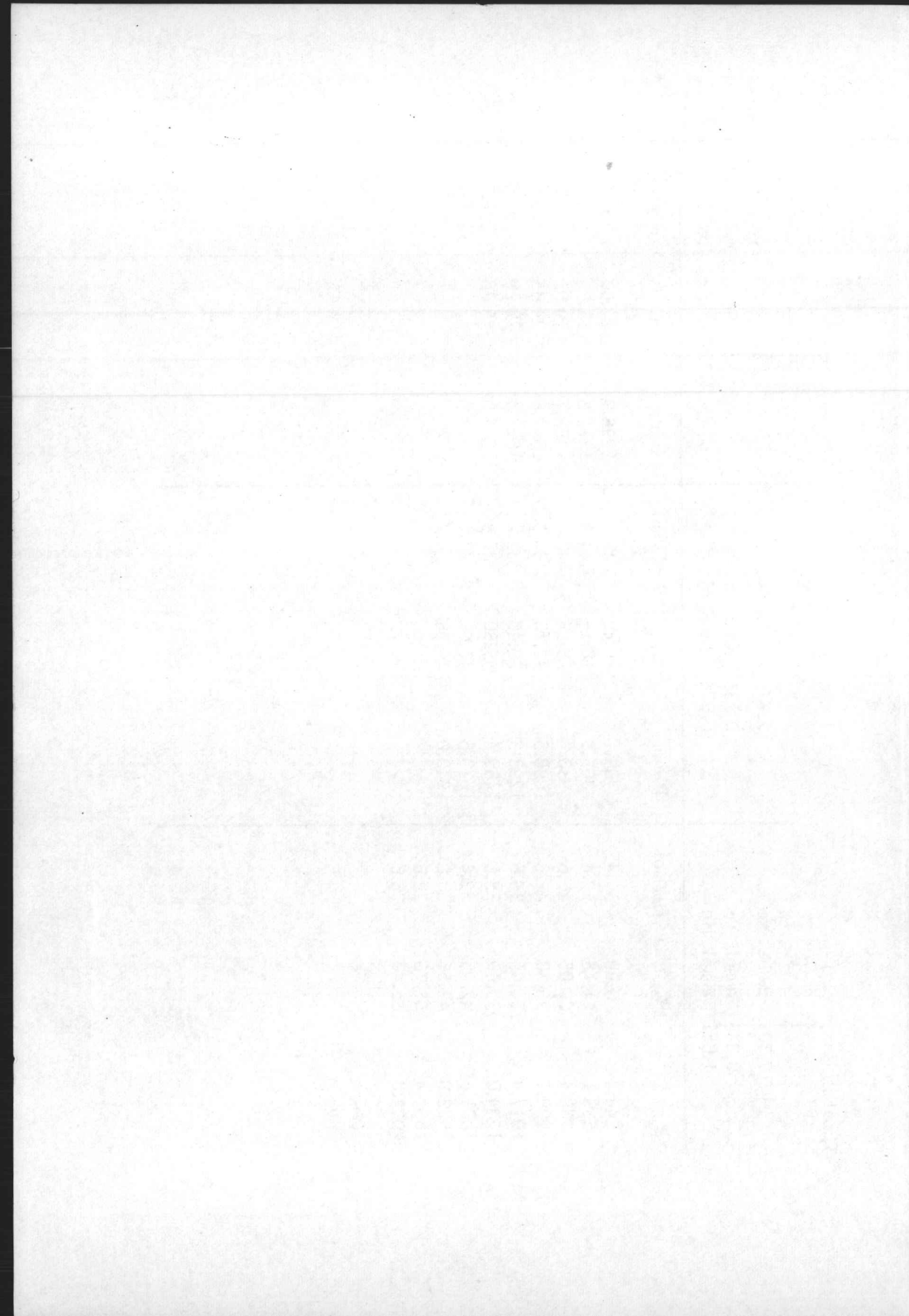
44.13 mol% Xe			39.72 mol% Xe			34.82 mol% Xe		
0.852 mmol Xe			0.763 mmol Xe			0.668 mmol Xe		
1.078 mmol He			1.158 mmol He			1.250 mmol He		
P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol
179.3	5.20	126.4	204.9	5.30	114.5	285.6	9.85	-
218.9	10.25	108.8	250.9	10.55	98.9	389.8	17.55	-
272.7	15.30	91.2	292.1	14.40	86.4	525.2	24.45	-
346.9	20.10	76.6	389.1	20.45	72.5	668.0	29.85	-
463.7	25.15	63.7	509.4	25.75	58.3	850.8	35.45	-
629.3	30.20	52.7	704.0	32.00	50.5	1091.1	41.95	-
733.8	32.95	48.3	930.1	38.00	43.9	1331.9	48.00	-
752.7	33.30	46.6	1032.9	k 40.65	k 41.4	1332.9	48.00	-
798.3	k 34.65	k -	1173.9	k 44.15	k 40.6	1443.8	k 50.70	k -
1118.3	42.65	40.9	1485.1	51.65	36.4	1736.2	57.60	-
1408.2	49.40	35.7	1762.8	58.00	34.4	1988.9	63.35	-
1718.4	56.15	33.7	2020.0	63.50	32.8			
1940.1	60.60	31.9						

Tabel III.2 (vervolg)

32.14 mol% Xe 0.620 mmol Xe 1.310 mmol He			29.84 mol% Xe 0.574 mmol Xe 1.350 mmol He			24.66 mol% Xe 0.479 mmol Xe 1.464 mmol He		
P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol
262.3	5.05	96.4	286.3	5.15	91.0	344.1	4.70	80.3
326.9	11.05	82.3	343.6	10.25	79.0	433.9	11.50	67.3
376.8	14.75	74.6	431.8	16.40	66.0	541.3	17.95	58.7
454.1	19.40	66.3	550.3	22.70	58.2	635.8	22.70	51.6
578.6	25.35	55.2	700.9	28.90	50.4	764.1	28.20	46.8
702.0	30.05	49.9	978.2	37.95	41.6	926.7	34.15	42.7
885.3	35.90	43.8	1237.6	45.20	35.9	1131.0	40.85	38.3
1130.4	42.70	39.4	1499.7	51.80	32.8	1327.1	46.55	35.5
1361.0	48.55	36.2	1878.1	60.75	30.2	1518.4	51.70	33.4
1642.2	55.35	33.4				1718.4	56.85	31.9
1796.6	k 58.90	k 32.9				1940.1	62.20	30.4
2081.9	65.45	30.8						

Tabel III.2 (vervolg)

17.30 mol% Xe 0.345 mmol Xe 1.651 mmol He			12.17 mol% Xe 0.235 mmol Xe 1.693 mmol He			7.25 mol% Xe 0.143 mmol Xe 1.827 mmol He		
P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol	P atm	t°C	V ml/mol
544.4	8.90	55.4	708.1	5.40	45.7	1296.9	12.60	31.5
639.1	14.15	50.4	805.8	10.15	41.9	1381.6	15.70	31.0
760.4	20.05	46.6	930.4	15.65	40.0	1499.7	19.65	29.7
900.1	25.50	42.8	1090.5	22.10	35.8	1647.6	24.65	28.6
1017.9	30.05	39.6	1293.3	29.40	32.2	1825.4	29.90	27.9
1234.0	37.60	35.6	1489.4	35.80	29.8	2047.0	35.80	26.9
1401.6	42.95	32.6	1679.5	41.65	27.5			
1629.8	49.55	30.8	1949.0	49.35	24.4			
1851.4	55.70	28.6						
2073.0	61.40	26.6						



Hoofdstuk IV*

DE KONTINUITEIT TUSSEN VLOEISTOF-
EN GASTOESTAND

In hoofdstuk II werd uiteengezet hoe VAN DER WAALS, bij zijn beschouwingen, gebruik heeft gemaakt van de plooi puntstheorie van KORTEWEG. Het was daarvoor noodzakelijk aan te nemen dat stabiele vloeistofoestanden, bij konstante temperatuur, volgens een bepaald functioneel verloop - de toestandsvergelijking - via labiele toestanden continu in stabiele gastoestanden kunnen overgaan. In dit hoofdstuk willen wij de toelaatbaarheid van deze aanname, aan de hand van statistische beschouwingen voor de enkelvoudige stof, nagaan.

De statistische mechanica legt een theoretisch verband tussen de thermodynamische grootheden van een systeem, dat in evenwicht verkeert en de moleculaire eigenschappen ervan. Bij de "GIBBS-ensemble-methode" wordt daartoe het systeem, dat gedefinieerd is door het noodzakelijke aantal onafhankelijke thermodynamische variabelen, denkbeeldig in een omgeving van een oneindig aantal duplikaten geplaatst. In het aldus ontstane ensemble zullen alle systemen op ieder ogenblik makroskopisch gelijkwaardig zijn, doch, mikroskopisch gezien, in verschillende toestanden verkeren. Op grond van de postulaten van GIBBS, waarin het instantane ensemble gemiddelde van een mechanische variabele gelijkgesteld wordt aan het waarneembare tijdgemiddelde in het werkelijke systeem, laat zich het statistisch gewicht van iedere toestand berekenen. De kans om, op een bepaald ogenblik, het systeem in één bepaalde toestand aan te treffen, blijkt dan gegeven te worden door het "gewicht" van die toestand, gedeeld door de som van "gewichten" van alle toestanden. Deze laatste som noemt men de toestandssom. De waarschijnlijkheid van het optreden van de gemiddelde waarde van een mechanische variabele in het systeem blijkt nu zo extreem groot te zijn, dat fluktuaties rond deze gemiddelde waarde meest-

* Voor de studie van dit hoofdstuk werd gebruik gemaakt van:

T.L. HILL

STATISTICAL MECHANICS, 1956

INTRODUCTION TO STATISTICAL THERMODYNAMICS, 1960

THERMODYNAMICS OF SMALL SYSTEMS, 1963

al verwaarloosbaar zijn. Dit impliceert, zoals hieronder wordt gedemonstreerd, dat verschillende ensembles toch thermodynamisch gelijkwaardig zijn. Men is vrij in het kiezen van de onafhankelijke thermodynamische variabelen, die het systeem definiëren; deze worden niet door de omgeving voorgeschreven.

De toestandssom voor een kanonisch ensemble - gevormd door oneindige duplicering van een gesloten, isotherm systeem, waarvoor dus het aantal molekulen N , het volume V en de temperatuur T vastliggen - wordt gegeven door

$$Q(N, V, T) = \sum_i \exp(-E_i/kT) \quad ,$$

waarin E_i de energie is van de i^{de} toestand en k de konstante van BOLTZMANN is. De gemiddelde energie is

$$\bar{E} = [\sum_i E_i \exp(-E_i/kT)]/Q$$

Het kwadraat van de relatieve standaarddeviatie

$$(\sigma_E/\bar{E})^2 = \overline{(E - \bar{E})^2} / (\bar{E})^2 \quad ,$$

blijkt van de orde $1/N$ te zijn. Hieruit volgt dat in systemen van thermodynamische betekenis, waarin de waarde van N in de orde van grootte van 10^{23} is, waarden van E anders dan \bar{E} buiten beschouwing kunnen worden gelaten. Het kanonisch ensemble is dus in wezen een mikrokanonisch ensemble, dat bepaald is door N , V en \bar{E} . Hetzelfde geldt voor het groot-kanonisch ensemble met de toestandssom

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N Q(N, V, T) \exp(N\mu/kT) \quad ,$$

(μ = thermodynamische potentiaal)

waar de schommelingen rond \bar{N} en \bar{E} eveneens verwaarloosbaar zijn.

Laten wij veronderstellen dat het moleculaire model voor een thermodynamisch systeem bekend is en Q bepaald kan worden. Daar Q geassocieerd is met de HELMHOLTZ' vrije energie F volgens

$$F = -kT \ln Q \quad ,$$

liggen daarmee alle toestandsgrootheden vast. De toestandsvergelijking wordt bepaald door

$$p = kT (\delta \ln Q / \delta V)_{N, T} \quad . \quad (IV.1)$$

Voor een fluïdum, dat bestaat uit onafhankelijke molekulen, geldt

$$Q = q^N/N! \quad (IV.2)$$

waarin q de toestandssom voor één molekuul is. Gedraagt het fluïdum zich als een ideaal gas, waarvan de molekulen eenatomig zijn, dan wordt q gegeven door

$$q = V/\Lambda^3 \quad (IV.3)$$

waarin

$$\Lambda = h\sqrt{2\pi mkT}$$

h = konstante van PLANCK
 m = massa van één molekuul

Vergelijking IV.1 levert hiermee de ideale gaswet. Voor een fluïdum, dat de toestandvergelijking van VAN DER WAALS gehoorzaamt, dient, naast onafhankelijkheid der molekulen (vgl. IV.2), te worden aangenomen, dat de molekulen in een uniform potentiaalveld bewegen, dat geleverd wordt door de overige molekulen. Nu wordt q niet meer gegeven door vgl. IV.3, maar door

$$q = (V_f/\Lambda^3) \exp(-\varphi/2kT) \quad (IV.4)$$

De BOLTZMANN-faktor geeft aan, dat per molekuul een energie $\varphi/2$ nodig is, om, evenals bij de EINSTEIN vaste stof, het molekuul vanuit het oneindige in het konstante potentiaalveld te brengen. V_f stelt het volume V voor, dat verminderd is met de door potentiaalbarrières onbereikbare volume-elementen. Wordt voor de intermoleculaire potentiaal aangenomen dat

$$\begin{array}{ll} \text{voor } r < r^* & U(r) = \infty \\ \text{en voor } r \geq r^* & U(r) = -\epsilon(r^*/r)^6 \end{array} ,$$

dan kunnen V_f en φ berekend worden en levert vgl. IV.1 tenslotte

$$(p + N^2\alpha/V^2)(V - Nb) = RT ,$$

waarin

$$\alpha = 2\pi\epsilon r^{*3}/3 \quad \text{en} \quad b = 2\pi r^{*3}/3 .$$

Het bekende feit dat deze vergelijking slechts een kwalitatief karakter heeft, is er het bewijs voor dat het uitgangsmodel een benadering was. Hetzelfde geldt voor andere modellen zoals bijvoorbeeld de LENNARD JONES-DEVONSHIRE celtheorie voor de vloeistoftoestand of de kwasi-chemische en de BRAGG-WILLIAMS benadering voor een geadsorbeerd roostergas.

Beneden de kritische temperatuur leveren deze modellen allen de bekende lus van een VAN DER WAALS isotherm, die echter experimenteel nooit geheel gerealiseerd wordt. De reden hiervan is, dat aan deze modellen steeds de eis van uniforme dichtheid binnen het systeem is gesteld, door in Q geen configuraties korresponderend met verschillende dichtheden mee te tellen. VAN HOVE (75) toonde aan dat, indien deze configuraties wel meegeteld worden, het optreden van een "lus" uitgesloten is: het volume V kan in M even grote cellen worden verdeeld, die groot genoeg zijn om interacties tussen molekulen van verschillende cellen te mogen verwaarlozen. Binnen iedere cel zijn alle mogelijke fluktuaties in het aantal molekulen toegestaan. De toestandssom van het systeem wordt dan gegeven door

$$Q(N, V, T) = \sum \frac{M! Q_1^{n_1} Q_2^{n_2} \dots}{n_1! n_2! \dots}$$

waarin $Q_m(V/M, T)$ de kanonische toestandssom is voor een systeem van m molekulen in een volume V/M en n_m het aantal cellen voorstelt, waarin zich m molekulen bevinden. Het somteken geeft aan dat gesommeerd wordt over alle verdelingen, die gehoorzamen aan de kondities

$$\sum_m n_m = M$$

en

$$\sum_m m n_m = N$$

Uitwerking van Q levert

$$pV/M = kT \ln \Xi$$

waarin Ξ de groot-kanonische toestandssom is van het systeem, bepaald door μ , V/M en T . Dit resultaat is begrijpelijk, daar de restricties zo gesteld zijn, dat in wezen werd uitgegaan van een groot-kanonisch ensemble, door de cel te beschouwen als een open systeem binnen het werkelijke systeem. Fluktuatieberekeningen voor het groot-

kanonische ensemble tonen echter dat $(\delta p / \delta V)_{N,T}$ voor dit ensemble nooit positief kan worden. De p-v-isotherm ($v = \bar{V}/N$) beneden de kritische temperatuur heeft nu, voor het grensgeval dat N, bij konstante v, oneindig groot wordt, geen lus, maar bestaat uit drie takken. Voor kleinere waarden van N zal de isotherm geen diskontinuiteiten bezitten, doch op de begrenzing van het koëxistentiegebied afgerond zijn; de waarde van $(\delta p / \delta v)_{N,T}$ is nu overal negatief, zoals experimenteel ook gevonden wordt.

Metastabiele en labiele toestanden kunnen dus via dit ensemble nooit verkregen worden. Teneinde deze toestanden dus wel in de beschouwingen te betrekken, moet aan het systeem de restriktie van uniforme dichtheid worden opgelegd en dient de toestandssom Q gebruikt te worden. Dit kan nog als volgt verduidelijkt worden. Voor het isobare-isotherme ensemble is de toestandssom

$$\Delta(p, T, N) = \sum_v Q(N, V, T) \exp(-pV/kT) .$$

Ook dit ensemble staat, om dezelfde redenen, geen metastabiele en labiele toestanden toe. Definiëren wij P(V) als

$$P(V) = Q(N, V, T) \exp(-pV/kT) ,$$

dan is P(V) evenredig met de kans dat een duplikaat van het systeem in het ensemble het volume V heeft. Differentiëren we P(V) naar V bij konstante p, T en N en stellen we de uitkomst gelijk aan 0, dan vinden wij vergelijking IV.1 weer terug

$$p = kT(\delta \ln Q / \delta V)_{N,T} .$$

Het blijkt dus dat de p-v-isotherm van het kanonisch ensemble de meetkundige plaats is van extreme volumewaarden in het isobare-isotherme ensemble. Maken we nu gebruik van het moleculaire model, zoals dat bijvoorbeeld ten grondslag ligt aan de vergelijking van VAN DER WAALS, dan zal bij een temperatuur T beneden de kritische temperatuur voor de druk p_1 (fig. IV.1) v_L het molaire volume van de absoluut stabiele (vloeistof-) toestand zijn. P(V) bezit voor $V_L = Nv_L$ een scherp en hoog maximum (fig. IV.2). Een tweede oplossing (bij p_1 en T) voor bovenstaande vergelijking is v_G , het molaire volume van de metastabiele (gas-) toestand. Hiervoor heeft P(V) een zeer laag gelegen maximum bij V_G . Daar P(V) een continue funktie is, die voor iedere waarde van V positief en gedefiniëerd is, zal tussen V_L en V_G een minimum optreden: V° . Hiermee korrespondeert v° in fig. IV.1, dat het molaire volume van de labiele toestand bij p_1 en T voorstelt. V° is

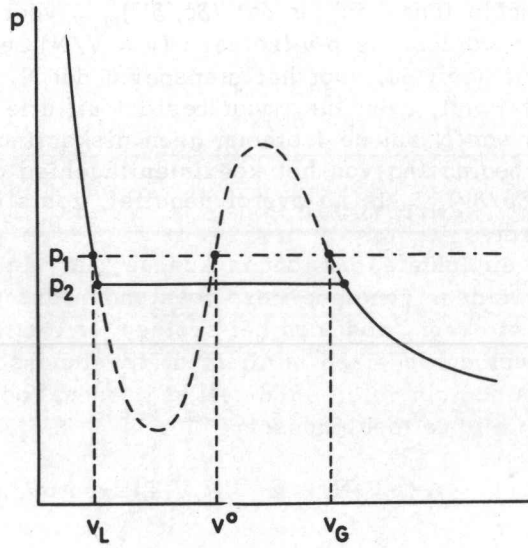


Fig.IV.1

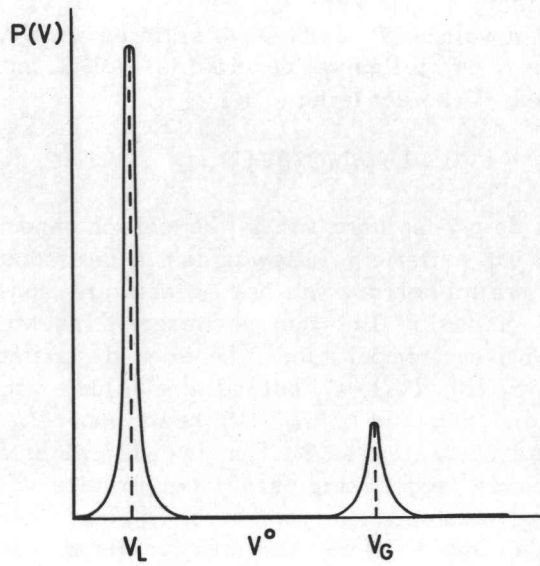
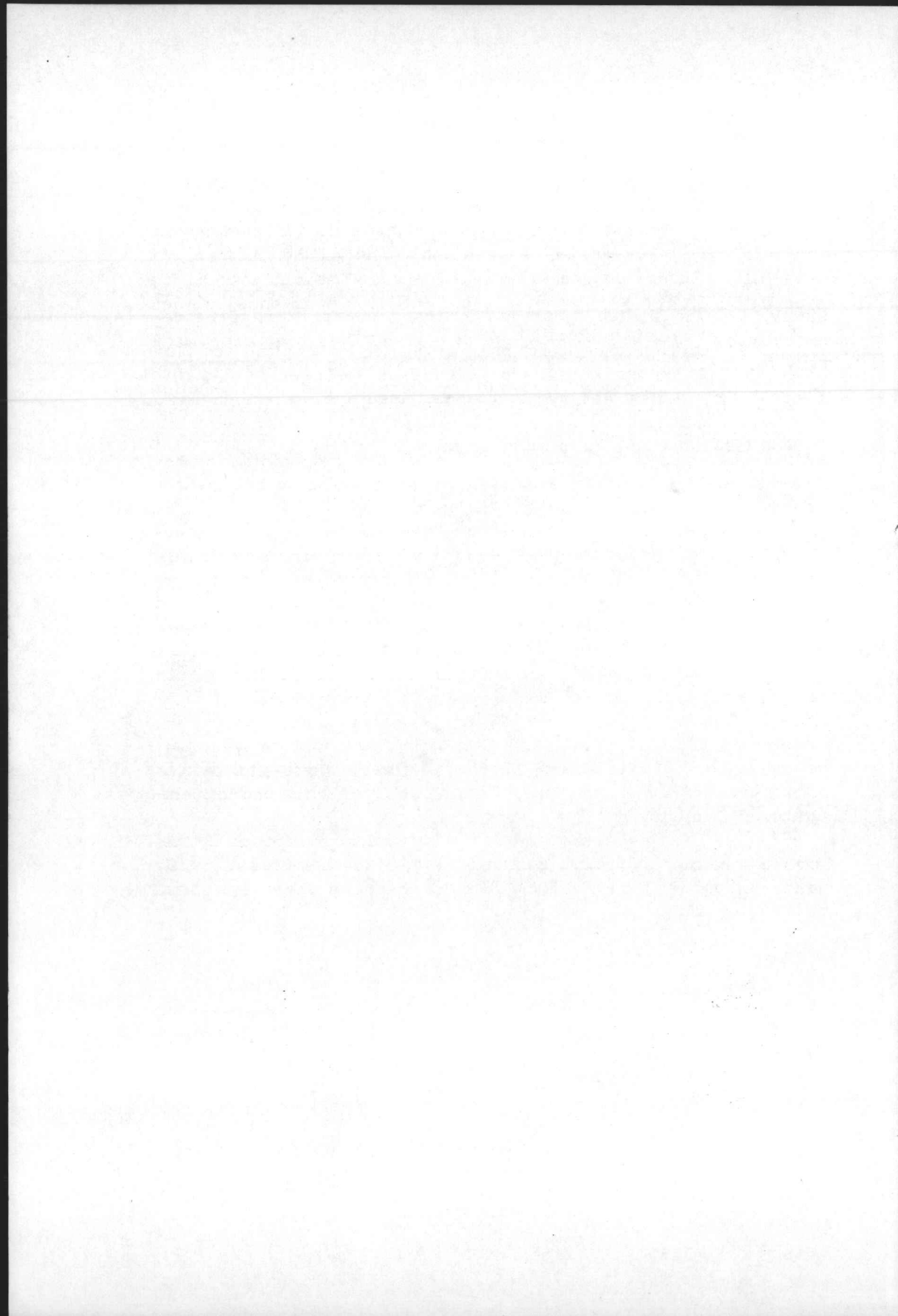


Fig.IV.2

dus het minst waarschijnlijke volume, waarin men het systeem in het isotherme-isobare ensemble kan aantreffen. Blijft het systeem homogeen, dan wordt het p-v-gedrag gegeven door de golflijn van fig. IV.1. De druk waarbij vloeistof en gas stabiel naast elkaar kunnen bestaan (p_2 in fig. IV.1), kan worden bepaald met behulp van het theorema van MAXWELL. De drie takken in de p-v-isotherm komen nu overeen met die, welke uit Ξ , Δ of de Q volgens VAN HOVE, gevonden worden.

Met het bovenstaande is het principe van de continuïteit van vloeistof- en gastoestand statistisch gefundeerd. De beschouwing blijft ongewijzigd, indien het systeem ongelijksortige molekulen bevat. Naar onze mening kon hierdoor de plooi puntstheorie met zoveel sukses worden toegepast op binaire fluide fasenevenwichten.



SUMMARY

This thesis deals with a remarkable phenomenon in chemical phase theory, i.e. the limited mutual solubility of gases. Predicted theoretically by VAN DER WAALS, the phenomenon has been experimentally realized for the first time by KRICHEVSKII in the system nitrogen-ammonia. The phase behaviour is characterized by a peculiar course of the critical locus in systems for which the components have a considerable difference in volatility. Under special conditions a system showing limited miscibility also exhibits the barotropic phenomenon, i.e. the equilibrium phases change position in the gravitational field.

Chapter I discusses the influence of pressure on the mutual solubility of solids, liquids and gases in binary systems and gives a review of experimental results on the demixing of gases. In Chapter II an attempt is made to clarify the VAN DER WAALS' approach of fluid phase behaviour in binary systems using KORTEWEG's foldtheory and to justify his nomenclature. Applying as an approximation the VAN DER WAALS' equation of state for mixtures in order to obtain an analytical expression for the condition $(\delta^2 F / \delta x^2)_v < 0$ (F = HELMHOLTZ' free energy, x = molfraction, v = volume) a new system, demonstrating limited mutual solubility of gases, could be predicted: helium-xenon. For this system Chapter III gives experimental details of our investigations in the critical region up to 2000 atm and temperatures from 5 to 65° C.

Finally, Chapter IV deals with the statistical foundation of the continuity of the liquid- and gaseous state, which provides a justification for applying the KORTEWEG's foldtheory to phase equilibria.

RESUME

Dans cette thèse un essai est donné du phénomène de l'immiscibilité partielle des phases gazeuses dans un système binaire. VAN DER WAALS a prévu la probabilité de ce phénomène; plus tard KRICHEVSKII l'a démontré expérimentalement dans le système azote - ammoniac. Le comportement des phases est caractérisé par une forme exceptionnelle de la ligne critique et peut être observé si les composants du système démontrent une grande différence en volatilité. Dans certaines conditions la démixtion est accompagnée par le phénomène barotropique, qui se manifeste par la réversibilité des valeurs de densité des deux phases coexistantes.

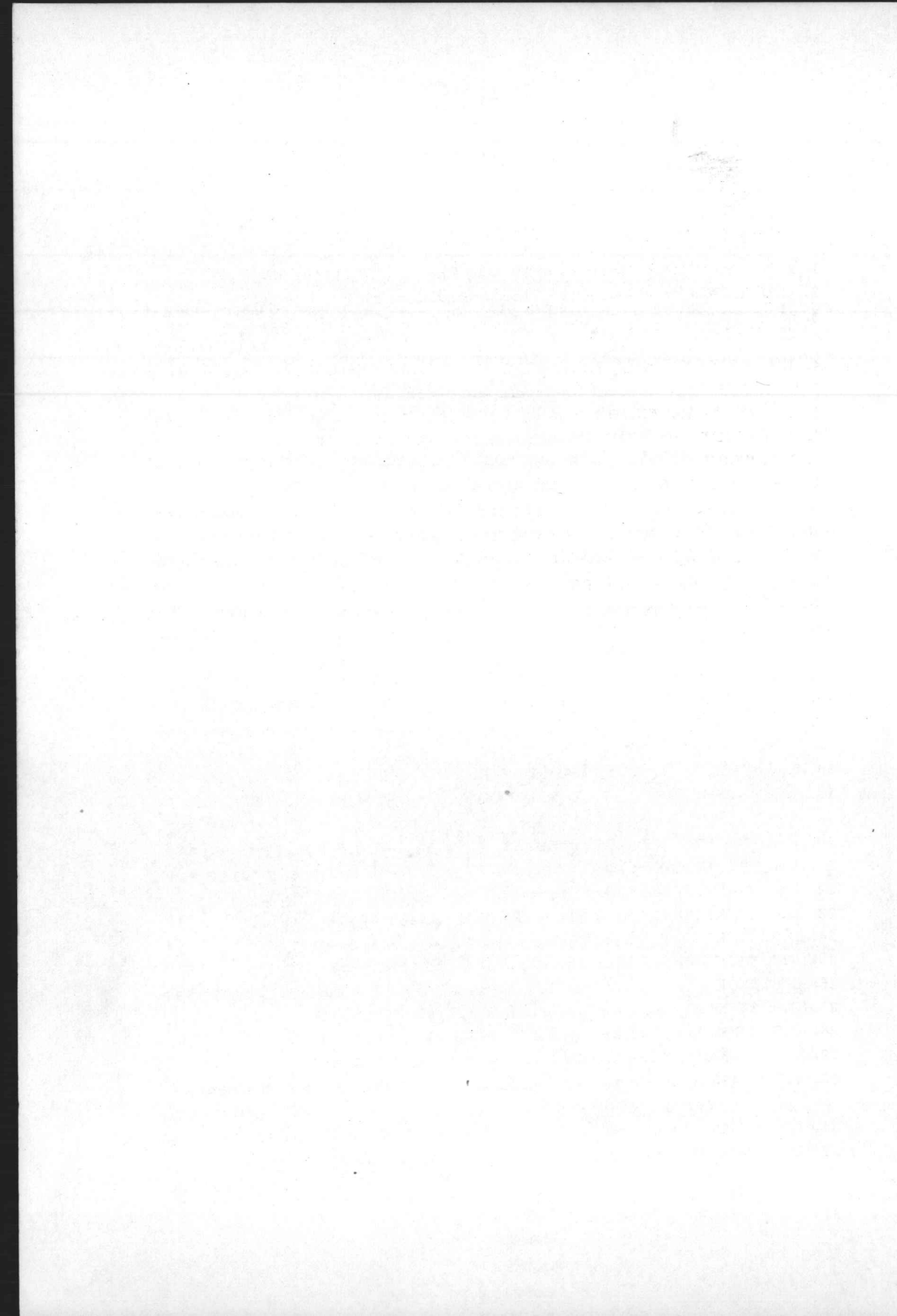
Dans le Chapitre I on trouve la discussion de l'influence de la pression sur les solubilités mutuelles des phases solides, liquides et gazeuses dans les systèmes binaires. Le Chapitre II donne un essai d'adaptation du phénomène cité plus haut aux théories de VAN DER WAALS, qui applique la théorie des plis, comme développée par KORTEWEG, aux systèmes binaires. A l'aide de la condition $(\delta^2 F / \delta x^2)_v < 0$ (F = l'énergie libre de HELMHOLTZ, x = fraction moléculaire, v = volume) nous avons démontré, par calcul - en usant, comme une approximation, l'équation d'état de VAN DER WAALS - que dans le système hélium-xénon le phénomène nommé se produira. Dans le Chapitre III on trouve les résultats de nos mesures jusqu'à 2000 atm dans une région de température de 5 - 65° C.

Finalement, le Chapitre IV traite de la théorie statistique de la continuité de l'état liquide et gazeux. Il en résulte que la théorie des plis de KORTEWEG a une grande valeur pratique.

РЕЗЮМЕ

В этой диссертации обсуждается фазовое явление, получившее спорное название „расслоение газов”. Это явление, теоретически предсказанное ван-дер-Ваальсом, впервые было экспериментально обнаружено Кричевским в системе аммиак-азот. Другие системы этого типа были позже найдены Кричевским, Большаковым, Циклисом и Васильевым. Применяя условия Темкина, мы нашли новую систему: гелий-ксенон.

Глава I-ая дает обзор влияния давления на взаимную растворимость твердых веществ, жидкостей и газов. В главе II-ой поясняются теории ван-дер-Ваальса и делается попытка оправдать его номенклатуру. Глава III-ья дает экспериментальные результаты измерений до 2000 атм. и в пределах 5-65 °С в критической области системы гелия-ксенона. В главе IV-ой дается статистическая интерпретация непрерывности фаз жидкости и газа ниже критической температуры простого вещества.



LITERATUUR

1. P.W. BRIDGMAN, *Reviews of Modern Physics*, 18 (1946) 38
2. G.N. LEWIS, M. RANDALL, *Thermodynamics*, 1961^c
3. K. FROLICH, E.J. TAUCH, J.J. HOGAN, A.A. PEER, *Ind. Eng. Chem.*
23 (1931) 548
4. I.R. KRICHEVSKII, J.S. KARNOVSKII, *J.Am.Chem.Soc.* 57 (1935) 2168
5. J.H. PERRY, *Chemical Engineers Handbook*, 1950
6. J. de SWAAN ARONS, G.A.M. DIEPEN, *Rec.trav.chim.* 82 (1963) 249
7. J. BASSET, M. DODE, *Compt.rend.* 203 (1936) 775
8. I.R. KRICHEVSKII, *Symposien über Angewandte Chemie, München*, 1959
9. I.R. KRICHEVSKII, D. GAMBURG, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 16
(1942) 362
10. I.R. KRICHEVSKII, D. GAMBURG, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 17 (1943) 215
11. G.A.M. DIEPEN, *Proefschrift, Delft*, 1947
12. G.S.A. VAN WELIE, *Proefschrift, Delft*, 1959
13. P. VILLARD, *Rev.gen.sci.* 20 (1898) 894
14. B.H. SAGE, W.N. LACEY, *Thermodynamic Properties of the Lighter
Paraffin Hydrocarbons and Nitrogen*, 1950
15. W. SCHOTTKY, H. ULICH, C. WAGNER, *Thermodynamik*, 1929
16. I.R. KRICHEVSKII, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 12 (1940) 480
17. J.D. VAN DER WAALS, *Zittingsversl.Kon.Acad.v.Wetensch. Amsterdam*
133 (1894)
18. R. WIEBE, V. GADDY, *J.Am.Chem.Soc.* 59 (1937) 1984
19. I.R. KRICHEVSKII, P. BOLSHAKOV, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 14
(1941) 353
20. I.R. KRICHEVSKII, D.S. TSIKLIS, *J.Phys.Chem.U.R.S.S.* 17 (1943) 115
21. I.R. KRICHEVSKII, D.S. TSIKLIS, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 17 (1943) 126
22. D.S. TSIKLIS, *Dokl.Akad.Nauk. U.R.S.S.* 86 (1952) 993
23. D.S. TSIKLIS, *J. Phys. Chem. U.R.S.S.* 20 (1946) 181
24. D.S. TSIKLIS, *J. Phys. Chem. U.R.S.S.* 21 (1947) 349
25. D.S. TSIKLIS, *J. Phys. Chem. U.R.S.S.* 21 (1947) 355
26. D.S. TSIKLIS, J.N. VASILEV, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 29 (1955) 1530
27. D.S. TSIKLIS, *Dokl.Akad.Nauk. U.R.S.S.* 86 (1952) 1159
28. D.S. TSIKLIS, *Dokl.Akad.Nauk. U.R.S.S.* 91 (1953) 1361
29. D.S. TSIKLIS, *Dokl.Akad.Nauk. U.R.S.S.* 101 (1955) 129
30. J.D. VAN DER WAALS, P. KOHNSTAMM, *Lehrbuch der Thermostatik,*
Teil II, 1927
31. I.R. KRICHEVSKII, D.S. TSIKLIS, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 17 (1943) 130
32. D.S. TSIKLIS, *Dokl.Akad.Nauk. U.R.S.S.* 76 (1951) 97

33. H. KAMERLINGH ONNES, *Proc.Koninkl.Nederl.Akad.Wetenschap.* 9
(1906) 459
34. D. DALTON, *Gesammelte Werke zur Atomistik*
35. M. RANDALL, B. SOSNICK, *J.Am.Chem.Soc.* 50 (1928) 967
36. J.H. HILDEBRAND, R.L. SCOTT, *Solubility of Non-Electrolytes*, 1950
37. I.R. KRICHEVSKII, D.S. TSIKLIS, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 32 (1958)
1407
38. I.R. KRICHEVSKII, D.S. TSIKLIS, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 37 (1963) 945
39. V.K. SEMENCHENKO, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 26 (1952) 1337
40. D.S. TSIKLIS, J.N. VASILEV, *Symposium Physics and Chemistry of High
Pressures, London, 1962*
41. J. ZERNIKE, *Chemical Phase Theory*, 1955
42. V.J. URBACH, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 32 (1958) 1163
43. I.A. OSTROVSKII, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 37 (1963) 942
44. D.J. KORTEWEG, *Arch.Neerl.* 24 (1891) 57
45. D.J. KORTEWEG, *Algemeine Theorie der Falten, Arch. Néerl.* 24 (1891)
295
46. H.A. LORENTZ, *Wied. Ann.* 12 (1881) 127
47. I. PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions*, 1957, p.45
48. F. SCHUH, J.G. RUTGERS, *Compendium der Hoogere Wiskunde, deel
IV, 1928*
49. J.D. VAN DER WAALS, P. KOHNSTAMM, *Lehrbuch der Thermostatik,
Teil I, p.180, Teil II, p.187*
50. *Ibid*, II, pp. 20, 21
51. *Ibid*, II, p. 170
52. *Ibid*, II, p. 221
53. *Ibid*, II, p. 225
54. F.E.C. SCHEFFER, *Heterogene Evenwichten*, 1960
55. I.R. KRICHEVSKII, *Fasenevenwichten in oplossingen bij hoge druk,
1952 (Russ.)*
56. G.N. LEWIS, M. RANDALL, *Thermodynamics*, 1961, p. 155
57. M.TEMKIN, *J.Phys.Chem. U.R.S.S.* 9 (1959) 2040
58. D. BERTHELOT, *Compt.rend.* 126 (1896) 1703
59. *ref.47, p.44*
60. J.A.M. VAN HEST, *Proefschrift, Delft, 1962*
61. T.C. POULTER, *Phys.Rev.* 35 (1930) 297
62. T.C. POULTER, R.O. WILSON, *Phys.Rev.* 40 (1932) 877
63. G.A. COOK, *Argon, Helium and the Rare Gases, vol.I, 1961, p. 277*
64. W.H. KEESOM, *Helium, 1959*
65. W.G. SCHNEIDER, J.A.H. DUFFIE, *J.Chem.Phys.* 17 (1949) 751
66. J.L. YNTEMA, W.G. SCHNEIDER, *J.Chem.Phys.* 18 (1950) 641
67. A. MICHELS, T. WASSENAAR, L. LOUWERSE, *Physica*, 20 (1954) 99
68. E. WHALLEY, Y. LUPIEN, W.G. SCHNEIDER, *Can.J.Chem.* 33 (1955)

69. J.A. BEATTY, R.J. BARRIAULT, J.S. BRIERLEY, *J.Chem.Phys.* **19**
(1951) 1219
70. ref.12, p.25
71. A. MICHELS, M. GELDERMANS, *Physica* **9** (1942) 967
72. W.D. URRY, *J.Am.Chem.Soc.* **54** (1932) 3887
73. ref.63, p.215
74. F.J. NORTON, *J.Appl.Phys.* **28** (1957) 34
75. L. VAN HOVE, *Physica*, **15** (1949) 951