

В. А. Дуров, Е. П. Агеев

ТЕРМО- ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Издательство
Московского университета

В.А.Дуров, Е.П.Агеев

**ТЕРМО-
ДИНАМИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
РАСТВОРОВ
НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Издательство
Московского
университета
1987

Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов: Учеб. пособие. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 246 с.

В учебном пособии изложены основы термодинамической теории многокомпонентных гомогенных и гетерогенных систем и ее приложения к растворам неэлектролитов. Рассмотрена термодинамическая теория идеальных, бесконечно разбавленных и неидеальных растворов. Даны основы термодинамической теории фазовых равновесий, коллигативных свойств растворов, термодинамической теории устойчивости. Описаны теория флуктуаций, влияние флуктуаций на свойства растворов и их взаимосвязь с необратимыми процессами. Рассмотрены элементы термодинамики неравновесных процессов.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических и смежных специальностей университетов и других вузов, а также для научных сотрудников, использующих в своей работе термодинамические методы изучения многокомпонентных систем.

Рецензенты:

чл.-кор. АН СССР, проф. Г. А. Крестов,
проф. О. М. Полтораки

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основные положения термодинамики были сформулированы в середине XIX — начале XX века, и последующее ее развитие состояло в углубленном анализе фундаментальных принципов, совершенствовании математического аппарата и в разнообразных приложениях к решению научных и технических проблем. В настоящее время равновесная термодинамика представляет стройную теорию, являясь основой изучения тепловой формы движения материи.

Термодинамика, как известно, изучает свойства равновесных макроскопических систем исходя из трех основных законов, называемых началами термодинамики, и не использует в явной форме представлений о молекулярной природе вещества. Феноменологический характер термодинамики приводит к важным результатам в отношении свойств систем, но, с другой стороны, ограничивает глубину изучения этих свойств, так как не позволяет вскрыть молекулярную природу исследуемых явлений. Задача обоснования законов термодинамики и расчета свойств систем на основе молекулярных представлений является предметом статистической механики, формирование которой происходило наряду с развитием термодинамики. Следует отметить, что, несмотря на принципиальную возможность расчета термодинамических свойств при помощи методов статистической механики, практическая ее реализация для реальных, в частности конденсированных, систем в настоящее время весьма сложна.

Хотя второй закон термодинамики, сформулированный в середине XIX в., содержал принципиальную возможность приложения термодинамического подхода к описанию неравновесных процессов, основное применение термодинамики до недавнего времени ограничивалось исследованием равновесных свойств вещества. В последние десятилетия ведется интенсивное развитие неравновесной термодинамики, представляющей макроскопическую теорию необратимых процессов, протекающих в природе.

Таким образом, круг проблем, для изучения которых используются методы термодинамики, непрерывно расширяется. Наряду

с традиционными приложениями в физических, физико-химических, химических исследованиях термодинамический подход в настоящее время широко используется в биологии, геологии, материаловедении, металлургии и многих других областях науки и техники.

подавляющее большинство исследуемых естественными науками объектов представляют собой растворы различных веществ. Не являются исключением и так называемые «индивидуальные» вещества, представляющие, как правило, растворы изотопов. В монографиях и учебных пособиях по общей и химической термодинамике главное внимание уделено изложению основных законов, анализу равновесных свойств и превращений однокомпонентных веществ или же термодинамического аспекта химических равновесий. Последовательному и детальному рассмотрению вопросов, относящихся к термодинамической теории растворов, уделяется значительно меньшее внимание. В курсах физической химии, читаемых в университетах и других высших учебных заведениях, изложение термодинамики растворов носит конспективный характер. В силу указанных причин существует известный разрыв между уровнями преподавания термодинамики растворов и научной литературой по этому вопросу. Квалифицированное владение методами термодинамики растворов, по нашему мнению, является необходимой частью физико-химического и химического образования, основой активного применения их для решения научных и прикладных задач. Следует также иметь в виду, что, несмотря на относительную простоту принципов термодинамики и соответствующего математического аппарата, ее приложение к конкретным задачам требует «термодинамической культуры», позволяющей избежать возможных ошибок, которые в истории термодинамики совершались даже выдающимися учеными. Систематическому изложению термодинамической теории растворов неэлектролитов и посвящено данное учебное пособие.

Книга состоит из восьми глав. В первой главе, носящей вводный характер, изложены основные понятия и уравнения, используемые в термодинамической теории многокомпонентных и многофазных систем.

Вторая глава посвящена изложению термодинамической теории идеальных растворов. Детально рассмотрены фазовые равновесия (жидкость—пар, жидкость—твердая фаза) в идеальных растворах. Дан вывод уравнений теории коллигативных свойств идеальных растворов.

В третьей главе рассмотрена термодинамическая теория бесконечно разбавленных растворов неэлектролитов. Дан вывод и проведен анализ уравнений, описывающих концентрационную зависимость термодинамических функций в бесконечно разбавленных растворах. Рассмотрены теория фазовых равновесий в бесконечно разбавленных растворах, их коллигативные свойства. Обсуждены взаимосвязь и различие понятий «идеальный раствор» и «бесконечно разбавленный раствор».

В четвертой главе изложена термодинамическая теория неидеальных растворов неэлектролитов. Охарактеризованы термодинамическая классификация неидеальных растворов и классификация бинарных растворов по типу равновесных фазовых диаграмм жидкость—пар. Рассмотрены методы описания термодинамических функций неидеальных растворов с помощью активностей компонентов и избыточных термодинамических функций. Обсуждена проблема выбора стандартного состояния при описании термодинамических свойств неидеальных растворов и подробно рассмотрены системы сравнения, применяемые в литературе при термодинамическом описании неидеальных растворов. Изложена теория фазовых равновесий, коллигативных свойств неидеальных растворов, охарактеризованы методы определения коэффициентов активности, в том числе новейшие (рэлеевское рассеяние света).

В пятой главе рассмотрена термодинамическая теория регулярных и атермических растворов. Регулярные и атермические растворы представляют два предельных случая отклонения растворов от идеальности и, строго говоря, в природе не существуют. Тем не менее теории регулярных и атермических растворов являются весьма важной ступенью при рассмотрении отклонений от идеальности и в некоторых случаях позволяют приближенно описать термодинамические свойства неидеальных систем.

В шестой главе изложена общая термодинамическая теория фазовых равновесий в растворах. Дан вывод дифференциальных уравнений, описывающих влияние внешних условий на равновесие сосуществующих фаз в бинарных двухфазных системах. Подробно рассмотрены фазовые равновесия жидкость—пар. Даны строгая формулировка и вывод законов Гиббса—Коновалова и законов Вревского и охарактеризованы границы их применимости.

В седьмой главе изложена теория флуктуаций термодинамических величин в равновесных системах и рассмотрены ее приложения к обоснованию фундаментального положения неравновесной термодинамики — соотношений взаимности Онзагера. Представление о флуктуациях выходит за рамки классической равновесной термодинамики, и в учебных пособиях по термодинамике теория флуктуаций обычно не излагается. Теория флуктуаций использует как положения классической термодинамики, так и выводы статистической механики. В связи с этим изложены некоторые положения классической равновесной статистической механики Гиббса и на их основе дан вывод формулы Больцмана для расчета флуктуаций термодинамических величин в изолированных системах и далее — в открытых системах, обменивающихся с окружающей средой энергией и веществом. Рассмотрены условия термодинамической устойчивости систем по отношению к непрерывным изменениям параметров состояния и их взаимосвязь с флуктуациями термодинамических переменных. Получены выражения для средних квадратов флуктуаций основных термодинамических величин. Проанализированы границы применимости термодинамической теории флуктуаций; особое внимание уделено предположе-

нию о возможности термодинамического описания неравновесных состояний (постулат о локальном равновесии), играющему центральную роль в термодинамике неравновесных процессов. Рассмотрена взаимосвязь флуктуаций в равновесных системах и макроскопических неравновесных процессов. Исходя из основных принципов классической статистической механики дан вывод принципа детального равновесия, являющегося следствием микроскопической обратимости уравнений механики относительно обращения времени, и на его основе проведено доказательство соотношений взаимности Онзагера.

В восьмой главе изложены основы неравновесной термодинамики. Охарактеризованы особенности термодинамического описания неравновесных процессов. Рассмотрен вывод уравнений баланса для экстенсивных термодинамических переменных. Изложены положения линейного варианта термодинамики необратимых процессов и некоторые его приложения к описанию химических реакций, теплопереноса, диффузии и перекрестных неравновесных процессов в растворах неэлектролитов. Рассмотрены возможности определения коэффициентов активности компонентов на основе совокупности термодинамических и кинетических свойств.

При написании книги использованы материалы методических пособий, изданных авторами на химическом факультете Московского университета и применяемых в преподавании общего и специальных курсов физической химии.

Глава 1, § 2.1–2.3 главы 2, § 3.1–3.3 главы 3, § 4.1, 4.3–4.7 главы 4, главы 5, 7 написаны В. А. Дуровым, § 4.2 главы 4, § 8.1–8.3, § 8.5–8.7 главы 8 — Е. П. Агеевым; § 2.4–2.6, 3.4, 3.6, глава 6 и § 8.4 главы 8 написаны авторами совместно.

Для понимания изложенного в книге материала необходимо знакомство с основами термодинамики, элементами классической равновесной статистической механики. В список литературы включены монографии и учебные пособия по общей и химической термодинамике, термодинамике растворов и ее приложениям, статистической механике и термодинамике необратимых процессов, в которых читатель может найти дополнительные сведения по вопросам, изложенным в книге. Кроме того, приведен список литературы по проблемам теоретических и экспериментальных исследований в области молекулярной теории жидкостей и растворов.

Авторы надеются, что данная книга окажется полезной для студентов, аспирантов и преподавателей химических и смежных специальностей университетов и высших учебных заведений, а также научных сотрудников, использующих в своей работе термодинамические методы описания и изучения растворов.

Мы глубоко благодарны рецензентам: члену-корреспонденту АН СССР профессору Г. А. Крестову, профессору О. М. Полтораку, а также профессору М. И. Шахпаронову за полезные замечания, позволившие улучшить книгу.

В. А. Дуров, Е. П. Агеев

«Теория оказывается тем более впечатляющей, чем проще ее предпосылки, чем значительнее разнообразие охватываемых ею явлений и чем шире область ее применимости. Именно поэтому классическая термодинамика произвела на меня очень глубокое впечатление. Это единственная общая физическая теория, и я убежден, что в рамках применимости ее основных положений она никогда не будет опровергнута».

А. Эйнштейн, 1949 г.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТЕОРИИ РАСТВОРОВ¹

§ 1.1. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

Состояние термодинамической системы в общем случае определяется значениями температуры T , энтропии S , объема V , давления P , состава (выраженного, например, в мольных долях $\{x_i\}$ — $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ или в других единицах), величиной электрического заряда, поверхности, а также внешними полями: электрическим, магнитным, гравитационным и т. д. Одновременный учет влияния всех отмеченных факторов сложен, но в нем, как правило, нет необходимости. В большинстве случаев решающую роль играют только некоторые из величин, определяющих состояние системы, а все остальные величины можно считать постоянными и не учитывать их влияния. При рассмотрении многих вопросов термодинамики растворов неэлектролитов можно принять постоянными все внешние поля, величины заряда и поверхности системы. В этом случае переменными, характеризующими состояние растворов, являются температура T , энтропия S , давление P , объем V , числа молей — $\{n_i\}$, или мольно-объемные концентрации веществ — $\{c_i\}$.

Как показывает опыт, изменения переменных, характеризующих состояние системы, взаимосвязаны друг с другом. Например,

$$V = f_V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad S = f_S(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (1.1)$$

Однако вид уравнений (1.1) не может быть найден на основе чисто термодинамического подхода. Уравнения вида (1.1) могут быть

¹ Рекомендуемая литература: [1, 3, 4, 7, 14, 21, 28, 29, 31, 47].

установлены или путем экспериментального исследования взаимосвязи между свойствами системы, или же теоретически с помощью методов статистической механики. Но термодинамика приводит к выводу, что существуют такие функции состояния, зная которые, можно вычислить все свойства системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Эти функции называются характеристическими. Каждая характеристическая функция является таковой только при определенном выборе независимых переменных, и каждому выбору независимых переменных соответствует определенная характеристическая функция.

Будем использовать следующие характеристические функции: энтропию $S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \equiv S(U, V, \{n_i\})$, внутреннюю энергию $U = U(S, V, \{n_i\})$, энтальпию $H = H(S, P, \{n_i\})$, энергию Гельмгольца (или свободную энергию) $F = F(V, T, \{n_i\})$, энергию Гиббса (или свободную энтальпию) $G = G(T, P, \{n_i\})$. Характеристические функции U, H, F, G носят также название термодинамических потенциалов.

Термодинамические потенциалы связаны между собой соотношениями:

$$H = U + PV, \quad (1.2)$$

$$F = U - TS, \quad (1.3)$$

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (1.4)$$

Полные дифференциалы характеристических функций U, H, F и G каждой фазы многокомпонентной многофазной системы имеют вид

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.5)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.6)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.7)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.8)$$

где dn_i — изменение числа молей i -го компонента данной фазы, а величины μ_i называются химическими потенциалами компонента i , физический смысл и свойства которых будут рассмотрены ниже. Соотношения (1.5)—(1.8) представляют собой эквивалентные формы записи фундаментального уравнения Гиббса.

Если известна хотя бы одна из характеристических функций, то этого достаточно для нахождения взаимосвязей между свойствами равновесной системы, в том числе и для вывода уравнения состояния.

Допустим, например, что известна функция $G=G(T, P, \{n_i\})$. Тогда согласно (1.8) имеем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \{n_i\}} = -S(T, P, \{n_i\}), \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \{n_i\}} = V(T, P, \{n_i\}), \quad (1.9)$$

т. е. дифференцирование G по T и P приводит к уравнениям состояния. Кроме того, можно показать, что

$$T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P, \{n_i\}} = -C_P, \quad (1.10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)_{\{n_i\}} = \alpha V, \quad (1.11)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T, \{n_i\}} = -\beta_T V, \quad (1.12)$$

где C_P — изобарная теплоемкость, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, \{n_i\}}$ — коэффициент теплового расширения, $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, \{n_i\}}$ — изотермическая сжимаемость системы.

Выбор независимых переменных, а следовательно, и соответствующих этим переменным термодинамических потенциалов в большинстве случаев связан с условиями проведения эксперимента. Так, например, в качестве переменных, определяющих состояние жидкости или твердого тела, обычно выбирают температуру и давление. Для газов в качестве независимых переменных чаще предпочитают пользоваться температурой и объемом. Соответственно этому в теории газов наиболее употребительным из термодинамических потенциалов является энергия Гельмгольца F , а в теории жидкостей и твердых тел — энергия Гиббса G .

Рассмотрим теперь более подробно химический потенциал. Определение и физический смысл химического потенциала компонента i непосредственно следуют из того, что $\mu_i dn_i$ есть изменение характеристической функции системы при изменении числа молей i -го компонента на величину dn_i при постоянстве соответствующих независимых переменных, характеризующих состояние системы. Из уравнений (1.5)—(1.8) имеем

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, \{n_j, j \neq i\}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, \{n_j, j \neq i\}} = \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, \{n_j, j \neq i\}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Приведем также соотношение, связывающее химический потенциал с производными $\frac{\partial S}{\partial n_i}$:

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, \{n_j, j \neq i\}} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{H, P, \{n_j, j \neq i\}}. \quad (1.14)$$

Из определения химического потенциала как частной производной характеристических функций F или G вытекает следующее. Если при постоянной температуре к бесконечно большому количеству раствора определенного состава добавить один моль какого-нибудь компонента, то химический потенциал этого компонента равен приросту энергии Гиббса системы в том случае, если давление в системе постоянно, или приросту энергии Гельмгольца системы, если объем системы в ходе этого процесса не изменяется.

Значение химического потенциала в теории растворов определяется следующими важными свойствами этой функции.

1. При переходе одного моля вещества i равновесным путем из фазы (1) в фазу (2) при $P, T, \{n_j, j \neq i\} = \text{const}$ изменение энергии Гиббса системы определяется соотношением

$$\Delta G = \Delta \mu_i = \mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}. \quad (1.15)$$

Уменьшение энергии Гиббса при этих условиях равно максимальной полезной работе процесса. Таким образом, уравнение (1.15) может служить основой для экспериментального определения величины $\Delta \mu_i$.

2. Равенство химических потенциалов данного компонента в каждой сосуществующей фазе является одним из условий термодинамического равновесия. Общее условие равновесия однородных фаз имеет вид

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(n)}, \quad (1.16)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(n)}, \quad (1.17)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(n)} \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (1.18)$$

Таким образом, в состоянии равновесия температуры всех фаз равны (условие термического равновесия); давления во всех фазах одинаковы² (условие механического равновесия); химические потенциалы каждого вещества во всех фазах равны (условие химического равновесия).

Доказательство равенств (1.16)—(1.18) проведем на примере изолированной двухфазной системы, в которой не происходит химических реакций. Если $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$ — энтропии соответственно первой и второй фаз, то энтропия всей системы

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}. \quad (1.19)$$

Общее условие равновесия изолированной системы имеет вид

$$\delta S = \delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} = 0, \quad (U, V, \{n_i\} = \text{const}). \quad (1.20)$$

² Следует отметить, что равенство давлений в сосуществующих фазах является необходимым условием термодинамического равновесия лишь в том случае, когда между фазами нет полупроницаемых перегородок и отсутствуют внешние поля. Так, например, равновесие между двумя бинарными растворами различной концентрации (так называемое осмотическое равновесие) возможно лишь при условии, что давления не равны друг другу.

Для каждой из фаз имеем

$$T^{(1)}\delta S^{(1)} = \delta U^{(1)} + P^{(1)}\delta V^{(1)} - \sum_i \mu_i^{(1)}\delta n_i^{(1)}, \quad (1.21)$$

$$T^{(2)}\delta S^{(2)} = \delta U^{(2)} + P^{(2)}\delta V^{(2)} - \sum_i \mu_i^{(2)}\delta n_i^{(2)}. \quad (1.22)$$

Определяя из (1.21), (1.22) $\delta S^{(1)}$ и $\delta S^{(2)}$ и подставляя их в соотношение (1.20), получим общее условие равновесия в виде

$$\frac{\delta U^{(1)} + P^{(1)}\delta V^{(1)} - \sum_i \mu_i^{(1)}\delta n_i^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\delta U^{(2)} + P^{(2)}\delta V^{(2)} - \sum_i \mu_i^{(2)}\delta n_i^{(2)}}{T^{(2)}} = 0. \quad (1.23)$$

Поскольку система как целое изолирована и в ней не происходит химических реакций³, имеем

$$U^{(1)} + U^{(2)} = U = \text{const}, \quad V^{(1)} + V^{(2)} = V = \text{const}, \\ n_i^{(1)} + n_i^{(2)} = n_i = \text{const}, \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (1.24)$$

В качестве независимых параметров, характеризующих состояние всей системы, возьмем величины $U^{(1)}$, $V^{(1)}$ и $\{n_i^{(1)}\}$, тогда в соответствии с (1.24)

$$\delta U^{(2)} = -\delta U^{(1)}, \quad \delta V^{(2)} = -\delta V^{(1)}, \quad \delta n_i^{(2)} = -\delta n_i^{(1)}, \\ (i = 1, 2, \dots, k). \quad (1.25)$$

Подставляя (1.25) в (1.23), находим

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right)\delta U^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\right)\delta V^{(1)} - \sum_i \left(\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}}\right)\delta n_i^{(1)} = 0, \quad (1.26)$$

откуда вследствие независимости вариаций $\delta U^{(1)}$, $\delta V^{(1)}$, $\{\delta n_i^{(1)}\}$ получаем

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad P^{(1)} = P^{(2)}, \quad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (1.27)$$

Предположим теперь, что условия механического (1.17) и термического (1.16) равновесия выполнены, а условия химического равновесия (1.18) соблюдаются для всех компонентов, за исключением, например, i -го. В этом случае происходит обмен i -ым компонентом между фазами, причем (см. (1.15)) если $\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$, то компонент i переходит из первой фазы во вторую, а если $\mu_i^{(1)} < \mu_i^{(2)}$ — то компонент i переходит в обратном направлении. Следовательно, компонент i переходит из той фазы, в которой его

³ Наличие химических реакций усложняет вывод, но конечный результат (соотношения (1.27)) остается тот же.

химический потенциал больше, в фазу, где его химический потенциал меньше. Обмен веществом между фазами прекратится, когда химические потенциалы в обеих фазах будут одинаковы.

§ 1.2. ЭКСТЕНСИВНЫЕ И ИНТЕНСИВНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Термодинамические свойства, характеризующие состояние системы, подразделяются на две различные группы. Одна группа — экстенсивные свойства системы (например, объем, внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса, энтропия, теплоемкость и т. д.), значения которых зависят от общего количества вещества в системе. Другая группа переменных — интенсивные свойства (например, температура, давление, мольная доля, химический потенциал), значения которых имеют определенную величину в каждой точке системы и, следовательно, не зависят от общего количества вещества. Интенсивные переменные могут иметь одно и то же значение во всей системе или изменяться от точки к точке.

Экстенсивные свойства при постоянстве температуры, давления и состава прямо пропорциональны массе системы. Например, если фазы одинакового состава, находящиеся при одних и тех же температуре и давлении, соединить вместе, то после такого объединения экстенсивные свойства системы (общий объем, внутренняя энергия и т. д.) будут равны сумме экстенсивных свойств (объемов, внутренних энергий и т. д.) исходных фаз, т. е.

$$V = \sum_{\alpha} V^{(\alpha)}, \quad U = \sum_{\alpha} U^{(\alpha)} \text{ и т. д.}, \quad (1.28)$$

где индекс α обозначает номер фазы.

Следовательно, если число молей каждого из компонентов данной системы изменить в одно и то же число раз (например, в m раз) без изменения состава системы, то значения экстенсивных функций Q изменятся во столько же раз

$$\begin{aligned} [Q(T, P, mn_1, mn_2, \dots, mn_k)]_{T,P} &= \\ = m[Q(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)]_{T,P}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

С математической точки зрения соотношение (1.29) означает, что экстенсивные величины представляют собой однородные функции первого порядка. Дифференцируя обе части уравнения (1.29) по m и полагая затем $m=1$, получим

$$Q(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial Q}{\partial n_i} \right)_{T,P, \{n_j, j \neq i\}}. \quad (1.30)$$

Интенсивные свойства системы не зависят от общего количества вещества, следовательно,

$$R(T, P, mn_1, mn_2, \dots, mn_k) = R(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (1.31)$$

где R — интенсивное свойство системы.

Равенство (1.31) означает, что интенсивные функции состояния представляют собой однородные функции нулевого порядка. Дифференцируя (1.31) по m и полагая в полученном соотношении $m=1$, находим

$$\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial R}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}} = 0. \quad (1.32)$$

Производные $\left(\frac{\partial Q}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}}$ от экстенсивных величин по числу молей носят название парциальных мольных величин. Парциальные мольные величины по физическому смыслу представляют собой долю от соответствующей экстенсивной величины, которая приходится на один моль данного компонента раствора. Следует, однако, иметь в виду, что это утверждение в известной степени условно. Это обусловлено, в частности, тем, что парциальные величины могут принимать отрицательные значения. Парциальные мольные величины будем обозначать звездочкой. Например, парциальный мольный объем i -го компонента

$$V_i^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}}. \quad (1.33)$$

Согласно уравнениям (1.30) и (1.33)

$$V = \sum_{i=1}^k n_i V_i^* = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}}. \quad (1.34)$$

Если обе части уравнения (1.34) разделить на общее число молей всех компонентов данной фазы (раствора) $n = \sum_i n_i$, получим

$$V_m = \frac{V}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k x_i V_i^*, \quad (1.35)$$

где V_m — объем одного моля фазы (раствора), x_i — мольная доля i -го компонента. Следовательно, величина V_i^* представляет собой объем, приходящийся на один моль компонента i в данной системе (при заданных значениях T , P и $\{n_i\}$ (или $\{x_i\}$). Для однокомпонентной системы, очевидно, $V = nV_m^0$, где V_m^0 — мольный объем чистого вещества.

Иногда вместо парциальных мольных величин $Q_i^* = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_i} \right)_{T,P,\{n_j, j \neq i\}}$ используют парциальные величины $\bar{Q}_i^* = \left(\frac{\partial Q}{\partial N_i} \right)_{T,P,\{N_j, j \neq i\}}$, $\bar{\bar{Q}}_i^* = \left(\frac{\partial Q}{\partial m_i} \right)_{T,P,\{m_j, j \neq i\}}$, представляющие собой производные от экстенсивного свойства Q по числу молекул компонента i — N_i или массе компонента i — m_i соответственно. Парциальные величины Q_i^* , \bar{Q}_i^* и $\bar{\bar{Q}}_i^*$ связаны друг с другом соотношениями

$$Q_i^* = N_A \bar{Q}_i^* = M_i \bar{\bar{Q}}_i^*, \quad (1.36)$$

где N_A — число Авогадро, M_i — молекулярная масса компонента i .

Легко видеть, что

$$Q = \sum_{i=1}^k N_i \bar{Q}_i^* = \sum_{i=1}^k m_i \bar{\bar{Q}}_i^*.$$

Парциальные удельные величины $\bar{\bar{Q}}_i^* = \left(\frac{\partial Q}{\partial m_i} \right)_{T,P,\{m_j, j \neq i\}}$ в отличие от парциальных мольных величин $Q_i^* = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_i} \right)_{T,P,\{n_j, j \neq i\}}$ не зависят от молекулярной массы компонента i в растворе.

Соотношения для величин \bar{Q}_i^* , $\bar{\bar{Q}}_i^*$ легко получить из выражений для парциальных мольных величин Q_i^* с помощью замены $Q_i^* \rightarrow \bar{Q}_i^*$, $\bar{Q}_i^* \rightarrow \bar{\bar{Q}}_i^*$, $n_i \rightarrow N_i$, m_i в соответствующих уравнениях.

Дифференцируя тождество (1.34) по n_j , получим

$$\sum_{i=1}^k \frac{\partial^2 V}{\partial n_i \partial n_j} n_i + \frac{\partial V}{\partial n_j} \equiv \frac{\partial V}{\partial n_j} \quad (j = 1, 2, \dots, k), \quad (1.37)$$

откуда

$$\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial n_i \partial n_j} \right) = 0, \quad (1.38)$$

или, используя (1.33),

$$\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial V_i^*}{\partial n_j} \right)_{T,P,\{n_l, l \neq j\}} = 0. \quad (1.39)$$

Следовательно, значения парциальных мольных объемов различных компонентов не являются независимыми. Так, например, для бинарной системы уравнение (1.39) принимает вид

$$n_1 \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + n_2 \left(\frac{\partial V_2^*}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = 0 \quad (1.40)$$

или, переходя к мольным долям,

$$x_1 \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial V_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0. \quad (1.41)$$

Из уравнений (1.40), (1.41) следует:

1) производные $\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P}$ и $\left(\frac{\partial V_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P}$ (или $\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$ и $\left(\frac{\partial V_2^*}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$) всегда имеют разные знаки;

2) при $x_1 = x_2 = 0,5$ $\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial V_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P}$, т. е. наклоны кривых $V_1^* = V_1^*(x_2)$ и $V_2^* = V_2^*(x_2)$ отличаются только по знаку;

3) если на одной кривой имеется максимум, то на другой кривой (при том же составе) — минимум. Эти выводы иллюстрируются рис. 1.1.

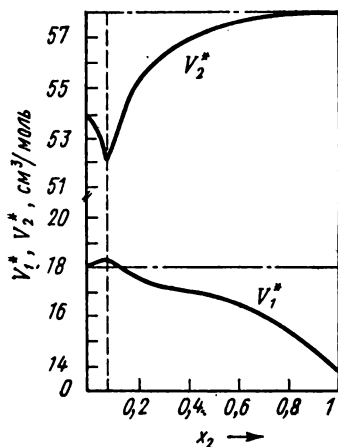


Рис. 1.1. Парциальные мольные объемы в системе вода (1) — этиловый спирт (2) при 293 К [31]; V_1^* — парциальный мольный объем воды, V_2^* — парциальный мольный объем этилового спирта

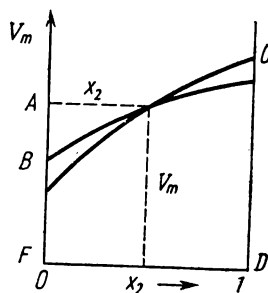


Рис. 1.2. Графическое определение парциальных мольных объемов

Соотношение (1.39) означает, что парциальные мольные объемы удовлетворяют тождеству (1.32). Это характеризует их как однородные функции нулевого порядка. Поэтому

$$V_i^*(T, P, mn_1, mn_2, \dots, mn_k) = V_i^*(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (i=1, 2, \dots, k). \quad (1.42)$$

Парциальные мольные объемы являются, таким образом, интенсивными переменными и могут быть выражены как функции дру-

гих интенсивных переменных, например T , P и мольных долей $\{x_i\}$. В двухкомпонентных системах парциальные мольные объемы можно найти графически, построив зависимость мольного объема раствора V_m от мольной доли второго компонента (рис. 1.2). Если в некоторой точке с координатами x_2 , V_m провести касательную, то она пересечет ось ординат ($x_2=0$) в точке B и ось абсцисс ($x_2=1$) в точке C таким образом, что $FB=V_1^*$ и $DC=V_2^*$, где V_1^* и V_2^* — парциальные мольные объемы первого и второго компонентов в смеси состава x_2 .

Для доказательства этого утверждения запишем соотношение (1.35) для бинарной системы

$$V_m = x_1 V_1^* + x_2 V_2^*. \quad (1.43)$$

Дифференцируя его по x_2 , получим

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = -V_1^* + V_2^* + (1-x_2) \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial V_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P}. \quad (1.44)$$

Согласно (1.41) сумма последних двух членов в (1.44) равна нулю, следовательно,

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = V_2^* - V_1^*. \quad (1.45)$$

Умножая обе части (1.45) на x_2 , получим

$$x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = x_2 (V_2^* - V_1^*) = V_m - V_1^*, \quad (1.46)$$

или

$$V_1^* = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,P} = FA - BA = FB. \quad (1.47)$$

Таким же путем можно показать, что $V_2^* = DC$.

Соотношения, аналогичные (1.34), (1.35), (1.39) — (1.41), имеют место для всех остальных экстенсивных свойств:

$$Q = \sum_{i=1}^k n_i Q_i^*, \quad (1.48)$$

$$Q_m = \sum_{i=1}^k x_i Q_i^*, \quad (1.49)$$

$$\sum_{i=1}^k \frac{\partial^2 Q}{\partial n_i \partial n_j} n_i = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial Q_i^*}{\partial n_j} \right)_{T,P, \{n_l, l \neq j\}} = 0. \quad (1.50)$$

Как отмечалось ранее, энергия Гиббса $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$ является однородной функцией первого порядка по от-

ношению к переменным n_1, n_2, \dots, n_k , откуда непосредственно вытекает (см. (1.48), (1.49))

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}} = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i, \quad (1.51)$$

$$G_m = \sum_{i=1}^k \mu_i x_i. \quad (1.52)$$

Следовательно, химический потенциал данного компонента представляет собой парциальную мольную энергию Гиббса этого компонента в системе.

Дифференцирование соотношения (1.51) дает

$$dG = \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.53)$$

Сравнивая (1.53) с (1.8), получаем

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (1.54)$$

Уравнение (1.54) связывает изменения только интенсивных параметров состояния системы — T , P и μ_i ($i=1, 2, \dots, k$). Для изменений состояния системы, происходящих при постоянных температуре и давлении, уравнение (1.54) принимает вид

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (T, P = \text{const}). \quad (1.55)$$

Уравнения (1.54), (1.55) называются уравнениями Гиббса — Дюгема.

Для изобарно-изотермических процессов уравнение (1.55) позволяет рассчитать одно из значений $d\mu_i$, если известны остальные.

Так как

$$d\mu_i = \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, \{n_l, l \neq j\}} \cdot dn_j \quad (T, P = \text{const}), \quad (1.56)$$

то из (1.55), (1.56) следует

$$\sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, \{n_l, l \neq j\}} = 0 \quad (T, P = \text{const}), \quad (1.57)$$

что совпадает с (1.50).

Все рассмотренные выше свойства, характерные для парциального мольного объема, полностью относятся и к химическим потенциалам. Так, например, для двойной системы имеем:

$$G_m = (1 - x_2) \mu_1 + x_2 \mu_2, \quad (1.58)$$

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right)_{T, P} = \mu_2 - \mu_1, \quad (1.59)$$

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} = 0. \quad (1.60)$$

Уравнение (1.60) позволяет определить один из химических потенциалов, если известен другой, посредством интегрирования:

$$\mu_1(T, P, x_2) = \mu_1(T, P, x_2 = 0) - \int_0^{x_2} \frac{x_2'}{1 - x_2'} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2'} \right)_{T, P} dx_2'. \quad (1.61)$$

Приведем также соотношения, связывающие химический потенциал с другими парциальными мольными величинами:

$$\mu_i = U_i^* + P V_i^* - T S_i^* = H_i^* - T S_i^*, \quad (1.62)$$

$$S_i^* = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \{n_j\}}, \quad V_i^* = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \{n_j\}}, \quad (1.63)$$

откуда следует, что

$$H_i^* = \mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \{n_j\}}, \quad (1.64)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, \{n_j\}} = - \frac{H_i^*}{T^2}. \quad (1.65)$$

В уравнениях (1.62)–(1.65) $U_i^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}}$, $H_i^* = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}}$, $S_i^* = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}}$ — соответственно парциальные мольные внутренняя энергия, энтальпия и энтропия компонента i .

Соотношения (1.62)–(1.64) показывают, что если в качестве переменных, определяющих состояние раствора, выбраны T , P , n_1 , n_2, \dots, n_k (или T , P , x_1 , x_2, \dots, x_k), то каждому из уравнений, устанавливающих связь между какими-либо экстенсивными свойствами раствора (см., например, (1.4), (1.9)), соответствует аналогичное уравнение, связывающее между собой парциальные мольные величины.

§ 1.3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ГАЗА. АКТИВНОСТЬ, КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Химический потенциал i -го вещества в многокомпонентной системе представляет собой в общем случае функцию всех параметров состояния системы:

$$\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_k). \quad (1.66)$$

Методы термодинамики не позволяют найти явное выражение для зависимости химического потенциала от параметров состояния. Задача о нахождении функции $\mu_i = \mu_i(T, P, \{x_j\})$ может быть решена с помощью экспериментальных исследований или методами статистической механики.

Уравнение (1.62) показывает, что химический потенциал μ_i зависит от парциальной мольной энергии U_i^* . Так как энергия может быть определена только по отношению к какому-либо стандартному состоянию, то отсюда следует, что и химический потенциал μ_i также может быть определен только по отношению к некоторому стандартному состоянию.

Рассмотрим сначала наиболее простую термодинамическую систему — однокомпонентный идеальный газ. В этом случае $\mu = G_m$ и согласно (1.9), (1.63) имеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m. \quad (1.67)$$

Используя уравнение состояния идеального газа $PV_m = RT$, получаем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P}. \quad (1.68)$$

Следовательно,

$$\mu(T, P) = \mu^{\text{ст}}(T, P^{\text{ст}}) + RT \ln P/P^{\text{ст}}, \quad (1.69)$$

где $P^{\text{ст}}$ — давление идеального газа в стандартном состоянии, $\mu^{\text{ст}}(T, P^{\text{ст}})$ — химический потенциал идеального газа в этом состоянии.

Обычно в литературе величину $\mu^{\text{ст}}(T, P^{\text{ст}})$ записывают в виде $\mu^{\text{ст}}(T)$, не подчеркивая при этом ее зависимости от давления в стандартном состоянии. Уравнение (1.69) не является чисто термодинамическим, так как при выводе было использовано уравнение состояния идеального газа.

Уравнение (1.69) часто записывают в несколько иной форме:

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln P, \quad (1.70)$$

где

$$\mu^0(T) = \mu^{\text{ст}}(T) - RT \ln P^{\text{ст}}. \quad (1.71)$$

Если за стандартное состояние идеального газа принять (как обычно делается) состояние, в котором (при данной температуре T) давление газа $P=1$ атм, то $\mu^0(T)=\mu^{\text{ст}}(T)$.

Уравнение состояния идеального газа описывает свойства газов лишь при достаточно низких давлениях. При высоких давлениях уравнение состояния идеальных газов перестает быть справедливым. В настоящее время предложено несколько сотен эмпирических (или полуэмпирических) уравнений состояния реальных газов, справедливых в том или ином интервале параметров состояния [85, 114, 119]. Эмпирические уравнения состояния позволяют получить (см. (1.67)) аналитическое выражение для химического потенциала реального газа, описывающее функцию $\mu=\mu(T, P)$ в той области параметров состояния, в которой применимо соответствующее уравнение состояния. Получаемые соотношения обычно весьма громоздки, и ими неудобно пользоваться. Особенно сложно дальнейшее использование полученных формул для исследования многокомпонентных газовых смесей.

Г. Льюис предложил формальный прием, который позволяет связать найденные опытным путем свойства реального газа с термодинамическими параметрами и изучить таким путем термодинамические закономерности в реальных газах и газовых смесях. По методу Льюиса вводится новая функция f , называемая термодинамической летучестью. Летучесть f есть функция температуры и давления. Вид зависимости химического потенциала от летучести постулируется следующим образом:

$$\mu(T, P) = \mu^{\text{ст}}(T, P^{\text{ст}}) + RT \ln f/f^{\text{ст}}, \quad (1.72)$$

где $\mu^{\text{ст}}(T, P^{\text{ст}})$ — химический потенциал газа в стандартном состоянии. За стандартное состояние реального газа при каждой температуре выбирается такое гипотетическое состояние идеального газа, летучесть которого при этой температуре $f^{\text{ст}}=P^{\text{ст}}$, а энтальпия равна энтальпии реального газа при той же температуре и давлении $P \rightarrow 0$.

Если за стандартное состояние реального газа взять состояние идеального газа при $f^{\text{ст}}=P^{\text{ст}}=1$ атм, то

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln f. \quad (1.73)$$

Дополнительно к определению (1.72) принимают

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f(T, P)}{P} = 1. \quad (1.74)$$

Соотношение (1.74) является математическим выражением условия, что при понижении давления отклонения от свойств идеальных газов уменьшаются.

Расчет летучести $f=f(T, P)$ производится на основании экспериментальных данных об уравнении состояния $V_m=V_m(T, P)$

с помощью уравнения

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT} \left[\int_0^P (V_m - V_{m,ид}) dP \right], \quad (1.75)$$

где $V_{m,ид} = \frac{RT}{P}$. Уравнение (1.75) можно получить, используя соотношения (1.67), (1.73), (1.74).

Значения летучести f при высоких давлениях могут сильно отличаться от P . Так, при $T=273$ К, $P=1200$ атм летучесть окиси углерода $f_{CO}=2663$ атм; при $T=273$ К и $P=1000$ атм летучесть аммиака $f_{NH_3}=204$ атм, а для азота при $T=198$ К и $P=6000$ атм $f_{N_2} \simeq 2 \cdot 10^6$ атм, т. е. летучесть становится несоизмеримой с давлением.

Согласно (1.73)–(1.74) летучесть можно определить как давление, которое должна иметь реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система. Поэтому летучесть можно назвать «исправленным давлением». Введение летучести позволяет формальным путем сохранить простоту уравнений термодинамики идеальных газов. Трудности, связанные с учетом отклонения газов от идеального поведения, переносятся на вычисление летучести.

Отношение летучести к давлению называется коэффициентом летучести

$$\gamma(T, P) = \frac{f(T, P)}{P}. \quad (1.76)$$

Из уравнений (1.74), (1.75) следует

$$\lim_{P \rightarrow 0} \gamma(T, P) = 1 \quad (T = \text{const}), \quad (1.77)$$

$$\gamma = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P (V_m - V_{m,ид}) dP \right]. \quad (1.78)$$

Так, например, коэффициенты летучести окиси углерода, аммиака и азота в рассмотренном выше примере равны $\gamma_{CO} \simeq 2,2$, $\gamma_{NH_3} \simeq 0,2$, $\gamma_{N_2} \simeq 333$.

Рассмотрим теперь растворы газов. Уравнение состояния идеальной газовой смеси имеет вид

$$PV = nRT, \quad (1.79)$$

где $n = \sum_{i=1}^k n_i$ — общее число молей компонентов, находящихся в объеме V , P — общее давление. Парциальное давление i -го компонента P_i есть

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{n} P = n_i \frac{RT}{V}. \quad (1.80)$$

Выражение для химического потенциала i -го компонента в идеальном растворе газов имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ст}}(T, P_i = P_i^{\text{ст}}) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{\text{ст}}} = \mu_i^{\text{ст}} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{\text{ст}}}. \quad (1.81)$$

В соотношении (1.81) $\mu_i^{\text{ст}}(T, P_i = P_i^{\text{ст}})$ — химический потенциал i -го компонента при температуре T и парциальном давлении $P_i^{\text{ст}}$; $\mu_i^{\text{ст}}(T)$ равен химическому потенциалу i -го компонента в чистом виде при температуре T и давлении $P_i^{\text{ст}}$. Важно подчеркнуть, что величина $\mu_i^{\text{ст}}(T)$ в (1.81) есть функция только температуры.

Если в качестве стандартного состояния при данной температуре выбрано состояние, в котором $P_i^{\text{ст}} = 1$ атм, то

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ст}}(T, P_i^{\text{ст}} = 1 \text{ атм}) + RT \ln P_i. \quad (1.82)$$

Иногда удобнее выбирать в качестве стандартного состояния чистого компонента при том давлении P (см. (1.79)), которым обладает газовая смесь. В этом случае имеем

$$\mu_i = \mu_{oi}^{\text{ст}}(T, P_i^{\text{ст}} = 1 \text{ атм}) + RT \ln x_i + RT \ln P = \mu_{oi}(T, P) + RT \ln x_i. \quad (1.83)$$

Из соотношения (1.83) следует, что величина $\mu_{oi}(T, P)$ есть химический потенциал чистого компонента i при выбранном стандартном давлении P ; $\mu_{oi}(T, P)$ зависит как от температуры, так и от давления. Отметим, что выбор стандартного состояния (и, следовательно, уравнений (1.82) или (1.83)) определяется только удобством их применения, поскольку дальнейшие формулы можно получить из любого из этих уравнений.

Для неидеальных газовых растворов постулируется, что химический потенциал i -го компонента имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ст}}(T) + RT \ln f_i/f_i^{\text{ст}}, \quad (1.84)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ст}}(T, P_i^{\text{ст}} = 1 \text{ атм}) + RT \ln f_i, \quad (1.85)$$

где f_i — парциальная мольная летучесть i -го компонента, причем

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 1. \quad (1.86)$$

Согласно (1.63) имеем

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, \{n_j\}} = \frac{V_i^*}{RT}, \quad (1.87)$$

где V_i^* — парциальный мольный объем i -го компонента. Следовательно,

$$\ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}} = \frac{1}{RT} \cdot \int_{P_1}^{P_2} V_i^* dP. \quad (1.88)$$

Уравнения (1.69), (1.72), (1.81), (1.84) используются не только в теории газов, но имеют большое значение для теории жидких и твердых тел. Основой для этого служат условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе. Если жидкость (или твердое тело) находится в равновесии с насыщенным паром, то согласно (1.18) химические потенциалы i -го компонента в паре и в жидкой (или твердой) фазе равны друг другу. Определяя парциальные давления P_i (или летучести f_i) компонентов в газовой фазе, можно при помощи уравнений (1.81), (1.84) найти химический потенциал компонента i в насыщенном паре, который, в соответствии с условием термодинамического равновесия (1.18) равен химическому потенциалу i -го компонента в жидкой (или твердой) фазе.

В теории конденсированных растворов по предложению Г. Льюиса вводится понятие о термодинамической активности (или просто активности) компонента i в растворе a_i , определяемой соотношением

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^{\text{ст}} = RT \ln a_i. \quad (1.89)$$

Величина $a_i = a_i(T, P, \{x_j\})$ есть функция переменных состояния системы и называется активностью компонента i . Из уравнения (1.89) следует, что активность зависит от выбора стандартного состояния. Поэтому всегда необходимо учитывать, к какому стандартному состоянию относится значение активности.

Активность, так же как и химический потенциал, позволяет охарактеризовать термодинамические свойства вещества. Активность, как мы уже отмечали, является функцией концентрации, температуры и давления. Метод активности в термодинамике является формальным приемом и заключается во введении новой функции состояния, которая упрощает вид термодинамических соотношений в теории растворов. Можно, конечно, вместо $RT \ln a_i$ пользоваться разностью $\mu_i - \mu_i^{\text{ст}}$. Но практика показывает, что это приводит к более громоздким математическим выражениям.

Рассмотрим некоторые из общих свойств активности. Если две фазы находятся в термодинамическом равновесии, то согласно (1.18)

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}, \quad (1.90)$$

и, следовательно,

$$a_i^{(1)} = a_i^{(2)} \quad (1.91)$$

при условии, что $a_i^{(1)}$ и $a_i^{(2)}$ отнесены к одному и тому же стандартному состоянию.

Зависимость активности от температуры и давления следует уравнениям (см. (1.63), (1.65))

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, \{n_j\}} = - \frac{H_i^* - H_{i, \text{ст}}^*}{RT^2}, \quad (1.92)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, \{n_j\}} = \frac{V_i^* - V_{i, \text{ст}}^*}{RT}, \quad (1.93)$$

где $H_{i, \text{ст}}^*$, $V_{i, \text{ст}}^*$ — парциальная мольная энтальпия и парциальный мольный объем i -го компонента в стандартном состоянии.

Из уравнений (1.89), (1.90), (1.81), (1.84) следует, что активность компонента i в растворе определяется соотношением

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{\text{ст}}} \quad (1.94)$$

в том случае, если насыщенный пар представляет собой идеальный газ, и соотношением

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{ст}}}, \quad (1.95)$$

если насыщенный пар не подчиняется законам идеальных газов. В стандартном состоянии $P_i = P_i^{\text{ст}}$, $\mu_i = \mu_i^{\text{ст}}$ и активность $a_i = 1$.

Используя соотношения (1.55) и (1.89), получаем:

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln a_i = 0 \quad (T, P = \text{const}). \quad (1.96)$$

Выражение (1.96) можно рассматривать как одну из форм уравнения Гиббса — Дюгема (1.55). Для двухкомпонентного раствора из (1.60) или (1.96) имеем

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_2} \right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} = 0. \quad (1.97)$$

Из (1.97) находим

$$\ln a_1(T, P, x_2) = \ln a_1(T, P, x_2 = 0) - \int_0^{x_2} \frac{x_2'}{1 - x_2'} \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2'} \right)_{T, P} dx_2'. \quad (1.98)$$

Если насыщенный пар, находящийся в равновесии с раствором, следует законам идеальных газовых смесей, то, подставляя в (1.96) и (1.97) выражение для активности (1.94), получим

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln P_i = 0 \quad (T, P = \text{const}). \quad (1.99)$$

Для бинарной системы имеем

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_2} \right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} = 0. \quad (1.100)$$

Уравнения (1.99) и (1.100) известны как уравнения Дюгема — Маргулеса. Эти соотношения применяются в теории растворов в

тех случаях, когда насыщенный пар, находящийся в равновесии с раствором, по своим свойствам мало отличается от свойств идеального газа.

Если паровая фаза неидеальна, то вместо (1.99) и (1.100) справедливы соотношения

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln f_i = 0 \quad (T, P = \text{const}), \quad (1.101)$$

$$(1 - x_2) \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_2} \right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} = 0. \quad (1.102)$$

Уравнения (1.100), (1.102) позволяют на основании известной зависимости парциального давления (или летучести) от концентрации одного из компонентов бинарной газовой смеси рассчитать парциальное давление (летучесть) другого компонента:

$$\ln P_1(T, P, x_2) = \ln P_{01}(T, P, x_2 = 0) - \int_0^{x_2} \frac{x'_2}{1 - x'_2} \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x'_2} \right)_{T, P} dx'_2, \quad (1.103)$$

$$\ln f_1(T, P, x_2) = \ln f_{01}(T, P, x_2 = 0) - \int_0^{x_2} \frac{x'_2}{1 - x'_2} \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x'_2} \right)_{T, P} dx'_2. \quad (1.104)$$

С понятием активности тесно связано представление о коэффициенте активности. Коэффициент активности есть отношение активности компонента i к концентрации этого компонента:

$$\gamma_{x_i} = \frac{a_i}{x_i}. \quad (1.105)$$

В уравнении (1.105) концентрация выражена в мольных долях. Часто пользуются другими способами выражения концентрации, например, через молярности c_i (молярный коэффициент активности):

$$\gamma_{c_i} = \frac{a_i}{c_i}, \quad (1.106)$$

моляльности m_i (моляльный коэффициент активности)

$$\gamma_{m_i} = \frac{a_i}{m_i} \text{ и т. д.} \quad (1.107)$$

Разумеется, числовые значения коэффициента активности в каждом случае получаются разные.

Подставляя (1.105) в (1.89), получаем

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ст}} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_{x_i}. \quad (1.108)$$

Из (1.96) и (1.108) следует

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln \gamma_{x_i} = 0 \quad (T, P = \text{const}). \quad (1.109)$$

Для двухкомпонентного раствора

$$d \ln \gamma_{x_1} = - \frac{x_2}{1 - x_2} d \ln \gamma_{x_2} \quad (1.110)$$

и, следовательно,

$$\ln \gamma_{x_1}(T, P, x_2) = \ln \gamma_{x_1}(T, P, x_2 = 0) - \int_0^{x_2} \frac{x_2'}{1 - x_2'} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{x_2}}{\partial x_2'} \right)_{T, P} dx_2'. \quad (1.111)$$

Из соотношений (1.94), (1.95), (1.105) следует, что коэффициент активности компонента i в растворе определяется соотношением

$$\gamma_{x_i} = \frac{P_i}{x_i P_i^{\text{сг}}}, \quad (1.112)$$

если паровая фаза следует законам идеальных газов, и соотношением

$$\gamma_{x_i} = \frac{f_i}{x_i f_i^{\text{сг}}}, \quad (1.113)$$

если паровая фаза неидеальна.

Как мы уже отмечали, значения активности, а следовательно, и коэффициента активности зависят от выбора стандартного состояния. Хотя в качестве стандартного состояния может быть выбрано любое состояние раствора или компонентов, входящих в состав раствора, на практике наибольшее распространение получили следующие два способа выбора стандартных состояний.

1. В качестве стандартного состояния выбираются чистые компоненты при температуре раствора. В этом случае все компоненты являются как бы равноправными, и такой способ выбора стандартного состояния называют симметричной системой сравнения. Тогда

$$a_i = 1 \text{ при } x_i = 1. \quad (1.114)$$

Это также означает, что при данном способе выбора стандартного состояния коэффициенты активности чистых компонентов равны единице:

$$\gamma_{x_i} = \gamma_i = 1 \text{ при } x_i = 1. \quad (1.115)$$

Выражение для химического потенциала компонента имеет вид

$$\mu_i = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln a_i, \quad (1.116)$$

где $\mu_{0i}(T, P)$ — химический потенциал чистого вещества i при температуре T и давлении P .

2. В качестве стандартного состояния выбирается бесконечно разбавленный раствор. В этом случае компоненты в растворе как бы неравноправны, и такой способ выбора стандартного состояния называют несимметричной системой сравнения. Состояние растворителя в бесконечно разбавленном растворе практически не отличается от состояния растворителя, взятого в чистом виде, а растворенные вещества распределены в объеме, занимаемом раствором, и их состояние, конечно, сильно отличается от того, которое эти вещества имели бы в чистом виде. Таким образом, в этом случае активность, коэффициент активности растворителя (который мы обозначим индексом один) равны единице для чистого растворителя:

$$a_1^* = 1, \quad \gamma_1^* = 1 \text{ при } x_1 = 1. \quad (1.117)$$

Выражение для химического потенциала растворителя имеет вид

$$\mu_1 = \mu_{01}(T, P) + RT \ln \gamma_1^* x_1, \quad (1.118)$$

где $\mu_{01}(T, P)$ — химический потенциал чистого растворителя при температуре T и давлении P .

Для растворенных веществ при данном способе выбора стандартного состояния принимается, что

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ при } x_j \rightarrow 0 \quad (i \geq 2, j = 2, 3, \dots, k). \quad (1.119)$$

Химический потенциал растворенных веществ в этом случае имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i^* x_i \quad (i \geq 2), \quad (1.120)$$

где μ_i^* определяется с помощью следующего соотношения, справедливого для бесконечно разбавленных растворов

$$\mu_i^* = \lim_{\{x_j \rightarrow 0, i \geq 2\}} (\mu_i - RT \ln x_i) \quad (i \geq 2). \quad (1.121)$$

Выводы из эксперимента при любом выборе стандартных состояний должны быть одинаковыми. Выбирая то или иное стандартное состояние, руководствуются в основном возможностями, которые дает эксперимент, и соображениями простоты физической интерпретации получаемых результатов.

Обычно первый способ выбора стандартного состояния более удобен, когда компоненты смешиваются друг с другом во всех пропорциях. Второй способ более употребителен в тех случаях,

когда растворимость ограничена, т. е. раствор может существовать в сравнительно небольшом интервале концентраций, начиная с $x_i=0$ ($i \geq 2$). Взаимосвязь коэффициентов активности γ_i и γ_i^* будет рассмотрена в гл. 4.

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ¹

В конце прошлого века Ф. Рауль, изучая давление пара растворов, пришел к выводу, что в разбавленных растворах давление пара растворителя пропорционально его концентрации:

$$P_1 = P_{01}x_1,$$

где P_{01} — давление пара чистого растворителя при температуре T ,

P_1 — парциальное давление паров растворителя над раствором,

x_1 — мольная доля. Эта закономерность впоследствии получила название закона Рауля.

В 1890 г. И. Ф. Шредер выдвинул представление о растворах, подчиняющихся закону Рауля при всех концентрациях, и предложил рассматривать их как некоторый стандарт. В дальнейшем такие растворы получили название «идеальных» (или «совершенных») растворов.

Оказалось, что растворы, по своим свойствам весьма близкие к идеальным, довольно широко распространены. Например, растворы изотопов, как правило, с высокой степенью точности следуют законам идеальных растворов.

§ 2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

С термодинамической точки зрения раствор является идеальным, если для каждого из компонентов выполняются три следующих независимых условия.

1. Парциальная внутренняя энергия i -го компонента U_i^* не зависит от концентрации:

$$U_i(T, P, \{x_j\}) = U_{0i}(T, P), \quad \Delta U_i = U_i^* - U_{0i} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (2.1)$$

где $U_{0i}(T, P)$ — внутренняя энергия моля чистого компонента i при температуре T и давлении P , $U_i^*(T, P, \{x_j\})$ — парциальная

¹ Рекомендуемая литература: [14, 31, 47].

внутренняя энергия компонента i в растворе состава $\{x_j\}$ при температуре T и давлении P . Соотношение (2.1) показывает, что парциальная внутренняя энергия каждого компонента при переходе его из чистого состояния в раствор при постоянных температуре и давлении не изменяется.

2. Парциальный мольный объем компонента V_i^* не зависит от состава раствора:

$$V_i^*(T, P, \{x_j\}) = V_{0i}(T, P), \Delta V_i = V_i^* - V_{0i} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (2.2)$$

где $V_{0i}(T, P)$ — мольный объем чистого компонента i при температуре T и давлении P , $V_i^*(T, P, \{x_j\})$ — парциальный мольный объем компонента i в растворе состава $\{x_j\}$ при температуре T и давлении P . Согласно (2.2) парциальный мольный объем компонента i при растворении, происходящем при постоянных значениях температуры и давления, не изменяется.

3. Парциальная мольная энтропия компонента S_i^* при растворении возрастает на такую же величину, как и при образовании идеальных газовых растворов, т. е.

$$S_i^*(T, P, \{x_j\}) - S_{0i}(T, P) = -R \ln x_i \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (2.3)$$

где $S_{0i}(T, P)$ — мольная энтропия чистого компонента i при температуре T и давлении P , S_i^* — парциальная мольная энтропия компонента i в растворе.

Справедливость всех трех соотношений (2.1) — (2.3) можно рассматривать как термодинамическое определение идеального раствора. Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из условий (2.1) — (2.3), называются неидеальными.

Для идеальных растворов соотношения (2.1) — (2.3) по определению справедливы при всех концентрациях. Поэтому в качестве стандартного состояния удобно выбрать состояние чистых компонентов при температуре T и давлении P . Химический потенциал каждого компонента идеального раствора в этом случае имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P, \{x_j\}) = \mu_{0i}(T, P) + \Delta\mu_i = \mu_{0i}(T, P) + \Delta U_i^* + P\Delta V_i^* - \\ - T\Delta S_i^* = \mu_{0i} + RT \ln x_i. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Таким образом, зависимость химических потенциалов компонентов идеального жидкого раствора от состава такая же, как и для идеальных газовых растворов.

В соотношении (2.4) $\Delta\mu_i = RT \ln x_i$ — изменение химического потенциала компонента i при переходе его из чистого состояния в раствор при постоянных температуре T и общем давлении P . Следует отметить, что для вывода уравнения (2.4) не обязательно соблюдение условий (2.1) и (2.2) каждого по отдельности. Достаточно, чтобы $\Delta U_i^* + P\Delta V_i^* = \Delta H_i^* = 0$. Несложно, однако, показать, что если справедливы выражения (2.4), то соотношения

(2.1)–(2.3) также выполняются. Действительно, имеем (см. (1.63)–(1.65))

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, \{n_j\}} = V_i^* = \left(\frac{\partial \mu_{0i}}{\partial P}\right)_T = V_{0i}, \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, \{n_j\}} = -S_i^* = \left(\frac{\partial \mu_{0i}}{\partial T}\right)_P + R \ln x_i = -S_{0i} + R \ln x_i, \quad (2.6)$$

$$H_i^* = \mu_i^* - TS_i^* = \mu_{0i} - TS_{0i} = H_{0i}, \quad U_i^* = H_i^* - PV_i^* = \\ = H_{0i} - PV_{0i} = U_{0i}. \quad (2.7)$$

Из соотношений (2.4) следует также, что для идеальных растворов коэффициенты активности всех компонентов равны единице при всех значениях температуры, давления и концентрации при условии, что в качестве стандартного состояния каждого компонента выбраны чистые вещества, находящиеся при давлении и температуре раствора:

$$\gamma_i^{\text{ид}}(T, P, \{x_j\}) = 1, \quad a_i^{\text{ид}}(T, P, \{x_j\}) = x_i. \quad (2.8)$$

Из соотношения (2.4) (см. также (2.5), (2.7)) несложно получить выражения для объема, энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и теплоемкости одного моля идеального бинарного жидкого раствора².

1. Мольный объем идеального раствора

$$V_m = x_1 V_1^* + x_2 V_2^* = x_1 V_{01} + x_2 V_{02} = V_{01} + x_2 (V_{02} - V_{01}). \quad (2.9)$$

Изменение объема при образовании моля идеального раствора равно нулю:

$$V_m^M = V_m - (x_1 V_{01} + x_2 V_{02}) = 0. \quad (2.10)$$

2. Энтальпия моля идеального раствора

$$H_m = x_1 H_1^* + x_2 H_2^* = x_1 H_{01} + x_2 H_{02}. \quad (2.11)$$

Следовательно, изменение энтальпии при образовании идеального раствора равно нулю:

$$H_m^M = H_m - (x_1 H_{01} + x_2 H_{02}) = 0. \quad (2.12)$$

3. Энтропия моля идеального раствора

$$S_m = x_1 S_1^* + x_2 S_2^* = (x_1 S_{01} + x_2 S_{02}) - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.13)$$

Изменение энтропии при образовании моля идеального раствора равно

$$S_m^M = S_m - (x_1 S_{01} + x_2 S_{02}) = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.14)$$

² Соотношения (2.9)–(2.17), очевидно, справедливы и для идеального газового раствора.

Согласно (2.14) энтропия смешения одного моля идеального жидкого раствора не зависит от химической природы компонентов и представляет собой универсальную функцию состава раствора. На рис. 2.1 представлен график зависимости $S_m^M = \Delta S_{см}$ от концентрации раствора.

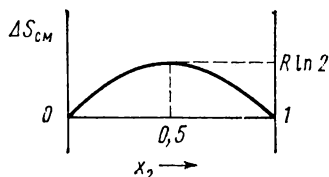


Рис. 2.1. Энтропия смешения идеального бинарного раствора

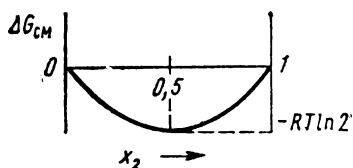


Рис. 2.2. Энергия Гиббса смешения идеального бинарного раствора

4. Энергия Гиббса моля идеального раствора

$$G_m = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = (x_1 \mu_{01} + x_2 \mu_{02}) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.15)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании моля идеального раствора равно

$$G_m^M = G_m - (x_1 \mu_{01} + x_2 \mu_{02}) = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (2.16)$$

Так же, как и энтропия смешения, G_m^M одного моля идеального жидкого раствора не зависит от химической природы компонентов и представляет собой универсальную функцию состава раствора (см. рис. 2.2).

5. Молярная изобарная теплоемкость идеального раствора

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}} = x_1 \left(\frac{\partial H_{01}}{\partial T} \right)_P + x_2 \left(\frac{\partial H_{02}}{\partial T} \right)_P = x_1 C_{P1}^0 + x_2 C_{P2}^0, \quad (2.17)$$

где C_{P1}^0 и C_{P2}^0 — молярные изобарные теплоемкости чистых компонентов 1 и 2.

Объем, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость идеального жидкого раствора аддитивно складываются из соответствующих величин, относящихся к чистым компонентам (см. (2.9), (2.11), (2.17)). При образовании идеального жидкого раствора не происходит изменения объема $V^M = 0$ и не наблюдается теплового эффекта $H^M = 0$. При образовании идеального жидкого раствора энтропия возрастает так же, как и при образовании смеси идеальных газов. Таким образом, единственной причиной, вызывающей образование жидкого идеального раствора, является возрастание энтропии при смешении, так как $G^M = -TS^M < 0$.

§ 2.2. РАВНОВЕСИЕ ИДЕАЛЬНЫЙ РАСТВОР — ПАР

Пусть система состоит из двух фаз: жидкого раствора и пара. Примем, что каждый из компонентов, входящих в систему, распределен между раствором и паром, т. е. пар не содержит «инертных» веществ, не растворимых в жидкости. В состоянии термодинамического равновесия химические потенциалы компонента i в растворе μ_i и в паре μ'_i равны

$$\mu_i = \mu'_i. \quad (2.18)$$

Химический потенциал компонента i в идеальном растворе определяется соотношением (2.4). Предположим, что пар подчиняется законам идеальных газов, тогда

$$\mu'_i(T, P, \{x'_i\}) = \mu'_i(T) + RT \ln P_i, \quad (2.19)$$

где μ'_i зависит только от температуры, P_i — парциальное давление пара компонента i . Подставляя (2.4) и (2.19) в (2.18), получаем

$$\mu_{0i}(T, P) + RT \ln x_i = \mu'_i(T) + RT \ln P_i. \quad (2.20)$$

Следовательно,

$$P_i = x_i \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P) - \mu'_i(T)}{RT} \right]. \quad (2.21)$$

Выражение $K_i = \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P) - \mu'_i(T)}{RT} \right]$, входящее в правую часть соотношения (2.21), есть функция температуры и давления³. Предположим, что соотношение (2.21) справедливо при фиксированных значениях температуры и давления при всех значениях концентраций компонентов. В этом случае значение постоянной K_i легко определить. Действительно, если жидкая фаза

³ Несложно показать, что при невысоких давлениях величины K_i весьма слабо зависят от давления. Действительно (см. (2.5)),

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial P} \right)_{T, \{n_j\}} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_{0i}}{\partial P} \right)_T = \frac{V_{0i}}{RT}.$$

Следовательно, при постоянных температуре и составе раствора

$$\frac{dK_i}{K_i} = \frac{V_{0i}}{RT} dP.$$

Если, например $V_{0i} = 100 \text{ см}^3/\text{моль}$, $T = 300 \text{ К}$, то $V_{0i}/RT \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ и при изменении давления на одну атмосферу $dK_i/K_i \approx 4 \cdot 10^{-3}$. Поэтому можно считать, что K_i зависит только от температуры. Тем не менее мы проведем анализ равновесия идеальный раствор—пар в общем виде, не делая предположения о независимости K_i от давления.

состоит из чистого компонента i (т. е. $x_i=1$), то $P_i=P_{0i}$, где P_{0i} — давление пара чистого компонента i при температуре T и

$$P_{0i} = K_i = \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P_{0i}) - \mu'_i(T)}{RT} \right]. \quad (2.22)$$

Следовательно,

$$P_i = P_{0i} x_i. \quad (2.23)$$

Соотношение (2.23) представляет собой математическую формулировку закона Рауля: в идеальном растворе парциальное давление каждого компонента в газовой фазе P_i пропорционально его мольной доле в растворе x_i , причем коэффициентом пропорциональности является давление паров чистого компонента P_{0i} .

Соотношение (2.23) получено в предположении, что температура T и общее давление P постоянны. Условие постоянства давления имеет вид

$$\sum_{i=1}^k P_i = P = \text{const}. \quad (2.24)$$

Так как соотношение (2.24) справедливо при всех значениях концентрации, то оно может быть выполнено, если все компоненты раствора в чистом виде при температуре T имеют одинаковое давление пара:

$$P = P_{01} = P_{02} = \dots = P_{0k}. \quad (2.25)$$

По закону Дальтона

$$P_i = P x_i'. \quad (2.26)$$

Сравнивая (2.26), (2.25), (2.24), получаем

$$x_i = x_i', \quad (2.27)$$

т. е. мольные доли компонента i в жидком растворе и паре должны быть одинаковыми (см. рис. 2.3).

Если соотношения (2.25) не выполняются, то для нахождения зависимости парциальных давлений от температуры необходимо использовать выражения (2.21). В этом случае зависимость $P_i = P_i(\{x_j\})$, строго говоря, нелинейная (см. рис. 2.4), так как общее давление P зависит от состава раствора.

Однако, как уже было сказано, зависимость величин $K_i = \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P) - \mu'_i(T)}{RT} \right]$ от давления невелика. Поэтому соотношения (2.21) можно записать в несколько более простом виде. Для этого разложим химический потенциал чистого компонента i в ряд в окрестности точки (T, P_{0i}) и ограничимся двумя первыми членами (см. (2.5))

$$\mu_{0i}(T, P) \simeq \mu_{0i}(T, P_{0i}) + \left(\frac{\partial \mu_{0i}}{\partial P} \right)_T (P - P_{0i}) = \mu_{0i}(T, P_{0i}) + V_{0i} \left(\sum_{i=1}^k P_i - P_{0i} \right), \quad (2.28)$$

где $P = \sum_{i=1}^k P_i$ — общее давление в системе, $V_{0i} = V_{0i}(T, P_{0i})$ — мольный объем чистого компонента i в жидкой фазе при темпе-

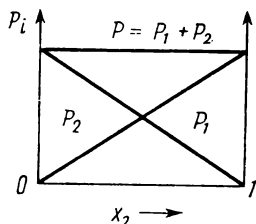


Рис. 2.3. Зависимость парциального давления P_i насыщенного пара от состава бинарного идеального раствора, подчиняющегося условию (2.25)

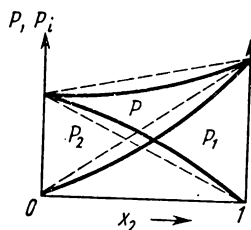


Рис. 2.4. Зависимость давления насыщенного пара от состава бинарного идеального раствора, не подчиняющегося условию (2.25)

ратуре T и давлении P_{0i} . Подставляя (2.28) в (2.20), получаем

$$\mu_{0i}(T, P_{0i}) + V_{0i} \left(\sum_{i=1}^k P_i - P_{0i} \right) + RT \ln x_i = \mu'_i(T) + RT \ln P_i. \quad (2.29)$$

Полагая в (2.29) $x_i = 1$, имеем

$$\mu_{0i}(T, P_{0i}) = \mu'_i(T) + RT \ln P_{0i}. \quad (2.30)$$

Сравнивая (2.29) с (2.30), находим

$$P_i = x_i P_{0i} \exp \left[\frac{V_{0i} \left(\sum_{i=1}^k P_i - P_{0i} \right)}{RT} \right]. \quad (2.31)$$

Уравнение (2.31) является более общим, чем закон Рауля (2.23). Оно соответствует случаю, когда при выполнении условий идеальности раствора (2.1) — (2.3) не выполняется условие (2.25), т. е. сумма парциальных давлений паров компонентов зависит от состава раствора.

Из соотношений (2.26), (2.31) получаем

$$\frac{x'_i}{x_i} = \frac{P_{0i}}{\sum_{i=1}^k P_i} \exp \left[\frac{V_{0i} \left(\sum_{i=1}^k P_i - P_{0i} \right)}{RT} \right]. \quad (2.32)$$

Следовательно, состав пара, находящегося в равновесии с идеальным раствором, в общем случае должен отличаться от состава раствора, для этого достаточно, чтобы давления паров чистых компонентов были не равны друг другу. Отметим, что показатель степени в экспоненте (2.31) обычно мал и парциальное давление P_i , рассчитанное по формуле (2.31), в большинстве случаев практически не отличается от вычисленного при помощи закона Рауля (2.23).

Так, например, для идеального раствора бензол (1) — дихлорэтан (2) при $T=323$ К $V_{01}=89,7$ см³/моль, $V_{02}=79,2$ см³/моль, $P_{01}=268,0$ мм рт. ст., $P_{02}=236,2$ мм рт. ст.

Следовательно,

$$0,99986 = \exp \left[\frac{V_{01}(P_{02} - P_{01})}{RT} \right] < \exp \left[\frac{V_{01} \left(\sum_{i=1}^2 P_i - P_{01} \right)}{RT} \right] < 1,$$

$$1 < \exp \left[\frac{V_{02} \left(\sum_{i=1}^2 P_i - P_{02} \right)}{RT} \right] < \exp \left[\frac{V_{02}(P_{01} - P_{02})}{RT} \right] = 1,00012.$$

Согласно уравнению (2.31) отклонения поведения идеального раствора от закона Рауля становятся заметными, если разность между давлениями паров чистых компонентов велика. При этом компонент, обладающий меньшим давлением пара, дает положительные отклонения от закона Рауля, а компонент, давление пара которого больше, — отрицательные отклонения. Можно показать также, что общее давление пара раствора в этом случае будет меньше, чем давление пара раствора, которым обладал бы раствор, если бы закон Рауля соблюдался строго. Вероятно, именно этот случай имеет место в системе четыреххлористый углерод — толуол⁴. При температуре 323 К давление пара CCl₄ составляет 310 мм рт. ст., давление пара толуола — 93 мм рт. ст. Следовательно, согласно (2.31) в системе четыреххлористый углерод — толуол должны иметь место положительные отклонения от закона Рауля для толуола, а для четыреххлористого углерода — отрицательные отклонения от закона Рауля и, кроме того, должно выполняться неравенство $(\sum_i P_i) < (\sum_i P_i)_{\text{Рауль}}$, что и имеет место на опыте (см. рис. 2'4).

⁴ Шахпаронов М. И. // Успехи химии, 1952. Т. 21, № 10. С. 1154—1189.

Для идеального бинарного раствора согласно (2.23)

$$P_1 = P_{01}x_1, \quad P_2 = P_{02}x_2. \quad (2.33)$$

Полное давление пара раствора P есть

$$P = P_1 + P_2 = P_{01} + (P_{02} - P_{01})x_2. \quad (2.34)$$

Для бинарного раствора легко найти связь между составами жидкости и пара. Имеем

$$x_2' = \frac{P_2}{P} = \frac{P_{02}x_2}{P_{01} + (P_{02} - P_{01})x_2}. \quad (2.35)$$

Вводя обозначение $\alpha_0 = \frac{P_{02}}{P_{01}}$, получаем

$$x_2' = \frac{\alpha_0 x_2}{1 + (\alpha_0 - 1)x_2}. \quad (2.36)$$

Величина α_0 называется относительной летучестью, или коэффициентом разделения. Из соотношения (2.36) следует, что состав жидкости и пара одинаков при всех концентрациях только в том

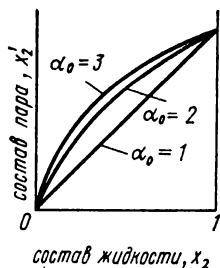


Рис. 2.5. Взаимосвязь составов жидкой x_2 и паровой x_2' фаз в бинарном идеальном растворе

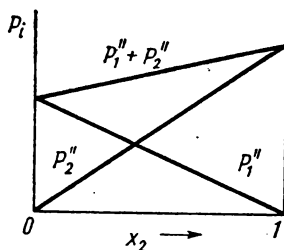


Рис. 2.6. Зависимость парциального давления насыщенного пара в присутствии «инертного» газа от состава бинарного идеального раствора, не подчиняющегося условию (2.25) ($P = \text{const}$)

случае, когда $\alpha_0 = 1$, т. е. при равенстве давлений насыщенных паров чистых компонентов.

На рис. 2.5 схематически показана связь x_2 и x_2' в идеальном бинарном растворе при некоторых значениях α_0 .

В рассмотренном случае полагалось, что раствор находится только под давлением «своего» насыщенного пара. Допустим те-

перь, что в паровой фазе присутствует «инертный» компонент j , не растворимый в жидкости⁵. Тогда имеем

$$P_i'' = x_i \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P'') - \mu_i'(T)}{RT} \right]. \quad (2.37)$$

Пусть температура T и общее давление в системе P'' заданы. В данном случае, варьируя концентрацию «инертного» компонента в паровой фазе, можно выполнить условие постоянства общего давления в системе P'' , хотя сумма парциальных давлений $\sum_{i \neq j} P_i''$

зависит от состава раствора.

Полагая в (2.37) $x_i = 1$, получаем

$$P_i'' = P_{0i}'' x_i, \quad (2.38)$$

где P_{0i}'' — парциальное давление компонента i в паровой фазе, содержащей компонент i и «инертный» газ, при температуре T и давлении P'' . Так как паровая фаза содержит «инертный» газ, то в этом случае общее давление P'' не равно давлению в отсутствие инертного газа и, следовательно, парциальные давления P_i'' не равны значениям P_i (для той же температуры и состава раствора). Связь величин P_i'' и P_i можно определить, используя (2.28),

$$\left(\frac{\partial \ln P_i''}{\partial P''} \right)_{T, \{x_j\}} = \frac{V_i^*}{RT} = \frac{V_{0i}}{RT}. \quad (2.39)$$

При небольших давлениях V_{0i} можно считать не зависящим от давления. Интегрируя (2.39)

$$\int_{P_i''}^{P_i} d \ln P_i = \int_{P''}^{\sum_i P_i} \frac{V_{0i}}{RT} dP'',$$

находим

$$\ln P_i = \ln P_i'' + \frac{V_{0i} \left(\sum_{i=1}^k P_i - P'' \right)}{RT}. \quad (2.40)$$

Точно так же можно написать

$$\ln P_{0i} = \ln P_{0i}'' + \frac{V_{0i}(P_{0i} - P'')}{RT}. \quad (2.41)$$

Таким образом, закон Рауля (2.38) выполняется, несмотря на то, что условие (2.25) нарушено. Зависимость давления пара от состава раствора в этом случае представлена на рис. 2.6.

⁵ В качестве «инертного» компонента в некоторых методах измерения давления пара используется воздух.

В предыдущем рассмотрении считалось, что пар, находящийся в равновесии с идеальным раствором, подчиняется законам идеальных газов. Это допущение достаточно хорошее при не очень высоких давлениях и температурах. При достаточно высоких температурах, когда давление насыщенных паров велико, паровая фаза не подчиняется законам идеальных газов. Тогда для описания термодинамических свойств газов используют летучести компонентов и обобщенный закон Рауля записывают следующим образом:

$$f_i = f_{0i} x_i, \quad (2.42)$$

где f_i — парциальная летучесть компонента i в паровой фазе, $f_{0i} = f_{0i}(T, P)$ — летучесть чистого компонента i .

Следует, однако, отметить, что в рассматриваемом случае условия термодинамического равновесия (1.18) приводят к следующему строгому выражению для парциальной летучести компонента i в паровой фазе:

$$f_i = x_i \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P) - \mu'_i(T)}{RT} \right]. \quad (2.43)$$

Соотношения (2.42) получаются из (2.43) в предположении, что зависимость экспоненциального члена в (2.43) от давления можно пренебречь. Полагая в (2.43) $x_i = 1$, находим

$$f_{0i} = \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P_{0i}) - \mu'_i(T)}{RT} \right] \simeq \exp \left[\frac{\mu_{0i}(T, P) - \mu'_i(T)}{RT} \right], \quad (2.44)$$

что и приводит в конечном итоге к обобщенному закону Рауля (2.42).

Рассмотрим теперь кратко закономерности, которым подчиняется давление пара в разбавленных растворах. Разбавленными растворами называют растворы, в которых концентрации всех растворенных веществ x_i ($i \geq 2$) намного меньше концентрации растворителя x_1 : $x_1 \gg x_i$, $x_1 \simeq 1$. В 1802 г. В. Генри, изучая растворимость газов в воде, обнаружил, что количество газа, поглощаемое водой, увеличивается в прямой пропорциональности к давлению газов на поверхности воды. В дальнейшем закон Генри неоднократно подвергался проверке. Эти исследования показали, что закон Генри справедлив во всех случаях, когда раствор является достаточно разбавленным и когда молекулярное состояние газа при растворении не изменяется. В современной терминологии закон Генри формулируется следующим образом: парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле в растворе

$$P_i = K_{Gi} x_i \quad (i \geq 2), \quad (2.45)$$

где величина $K_{Gi} = K_{Gi}(T, P)$ называется коэффициентом Генри. При высоких давлениях вместо парциальных давлений P_i в зако-

не Генри следует использовать парциальные летучести, а также учитывать зависимость коэффициентов Генри от давления.

Таблица 1

Растворимость кислорода в воде при 25°C [47]

Давление пара P , мм рт. ст.	175	202	300	414	610	760
Растворимость c , мг/л	9,5	10,7	16,0	22,0	32,5	40,8
Коэффициент Генри K_H	0,0543	0,0530	0,0533	0,0531	0,0533	0,0537

Таблица 2

Растворимость сероводорода в анилине при 22°C [47]

Давление пара P , мм рт. ст.	102	390	874	1160
Растворимость c , мг/л	2,74	10,6	24,0	31,6
Коэффициент Генри K_H	0,0269	0,0272	0,0275	0,0272

В табл. 1, 2 приведены данные для растворимости кислорода в воде и сероводорода в анилине.

Нетрудно видеть, что данные табл. 1, 2 относятся к довольно разбавленным растворам. Там, максимальная концентрация водного раствора кислорода $x_{2, \max} = 2,3 \cdot 10^{-5}$, а максимальная концентрация раствора H_2S в анилине $x_2 = 8,5 \cdot 10^{-5}$.

Закон Генри — один из предельных⁶ законов бесконечно разбавленных растворов. Пример другого предельного закона — закон Рауля в применении к раствору нелетучего вещества

$$P_1 = P_{01}x_1, \quad (2.46)$$

где P_1 — парциальное давление растворителя над раствором, P_{01} — давление паров чистого растворителя.

Уравнение (2.46) можно также записать в виде

$$\frac{P_{01} - P_1}{P_{01}} = 1 - x_1 = \sum_{i=2}^k x_i. \quad (2.47)$$

Согласно (2.47) относительное понижение давления пара растворителя равно сумме мольных долей растворенных веществ. Пони-

⁶ Здесь и далее термин «предельный закон» означает закон, справедливый в предположении, что концентрации растворенных веществ стремятся к нулю: $x_i \rightarrow 0$ ($i \geq 2$).

жение давления пара растворителя, таким образом, не зависит от природы растворенных веществ.

Законы Генри (2.45) и Рауля (2.46), как уже отмечалось, представляют собой предельные законы бесконечно разбавленных растворов ($x_1 \rightarrow 1$, $x_i \rightarrow 0$, $i \geq 2$). Термодинамика не может установить пределов применимости этих законов. Интервал концентраций, в котором справедливы приведенные законы, может быть найден или из эксперимента, или с помощью методов статистической механики⁷.

Смысл законов Генри и Рауля в неидеальных растворах иллюстрируется рис. 2.7. В очень разбавленных растворах при $x_1 \rightarrow 1$ парциальные давления P_1 и P_2 линейно зависят от x_2 . Первая из этих линий относится к растворителю и соответствует закону Рауля, вторая — закону Генри.

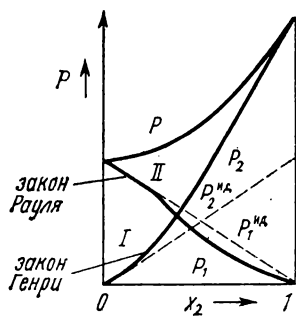


Рис. 2.7. Области применимости законов Генри (I) и Рауля (II) в неидеальных растворах

Законы Генри и Рауля (или какая-либо другая эмпирическая закономерность) используются при построении термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов. При этом один из предельных законов (например, закон Генри или закон Рауля) рассматривается как экспериментальный факт. Тогда остальные закономерности, справедливые для предельно разбавленных растворов, выводятся на основе методов термодинамики.

Покажем в качестве примера, что если поведение $(k-1)$ растворенных веществ в некотором интервале концентраций подчиняется закону Генри (2.45), то в том же диапазоне концентраций для растворителя справедлив закон Рауля (2.46). Воспользуемся для этой цели уравнением Дюгема—Маргулеса (1.99)

$$\sum_{i=1}^k x_i d \ln P_i = 0 \quad (T, P = \text{const}). \quad (2.48)$$

Используя закон Генри (2.45), получаем

$$\sum_{i=2}^k x_i d \ln P_i = \sum_{i=2}^k dx_i = -dx_1. \quad (2.49)$$

Следовательно,

$$d \ln P_1 = \frac{dx_1}{x_1}. \quad (2.50)$$

Интегрируя (2.50), приходим к закону Рауля (2.46).

⁷ См.: [27]; Розен А. М. // ЖФХ, 1969. Т. 48, № 1. С. 169—179.

Экспериментальные исследования показывают, что при построении теории бесконечно разбавленных растворов наиболее целесообразно исходить из закона Генри, так как в разбавленных растворах легче обнаружить отклонения от закона Генри, чем отклонения от закона Рауля. Следует отметить также, что при формулировке закономерностей, которым подчиняется давление пара разбавленных растворов, мы не использовали явное выражение для химического потенциала растворителя и растворенных веществ в разбавленном растворе. Как будет показано в гл. 3, анализ уравнения Гиббса—Дюгема (1.32) и применение закона Генри (2.45) (в сочетании с некоторыми другими утверждениями неэтермодинамического характера) позволяют найти аналитические выражения для химических потенциалов веществ в предельно разбавленных растворах.

Рассмотрим в заключении этого параграфа формулировку закона Генри для идеальных растворов. В этом случае (полагая, что паровая фаза представляет собой идеальную газовую смесь) имеем (см. (2.31)):

$$P_i = x_i P_{0i} \exp \left[- \frac{V_{0i} \left(\sum_{i=1}^k P_i - P_{0i} \right)}{RT} \right]. \quad (2.51)$$

Сопоставляя (2.45) и (2.51), находим, что коэффициент Генри K_{Gi} должен быть равен не P_{0i} , как это обычно принимается, а величине

$$K_{Gi} = P_{0i} \exp \left[\frac{V_{0i} \left(\sum_{i=1}^k P_i - P_{0i} \right)}{RT} \right]. \quad (2.52)$$

В тех случаях, когда давления паров чистых компонентов P_{0i} сильно отличаются друг от друга, отличие K_{Gi} от P_{0i} может стать заметным.

§ 2.3. РАВНОВЕСИЕ ИДЕАЛЬНЫЙ РАСТВОР — ТВЕРДАЯ ФАЗА

Рассмотрим идеальный раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой. Примем, что твердая фаза также является идеальной, т. е. подчиняется уравнениям (2.1)—(2.3). В равновесии

$$\mu_i^{тв} = \mu_i^ж. \quad (2.53)$$

Используя выражение (2.4), получаем

$$\mu_{0i}^{тв}(T, P) + RT \ln x_i^{тв} = \mu_{0i}^ж(T, P) + RT \ln x_i^ж. \quad (2.54)$$

Следовательно,

$$\ln \frac{x_i^{\text{ж}}}{x_i^{\text{тв}}} = \frac{\mu_{0i}^{\text{тв}} - \mu_{0i}^{\text{ж}}}{RT}. \quad (2.55)$$

Используя соотношения (1.65), имеем

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{0i}^{\text{тв}}(T, P)}{T} &= \frac{\mu_{0i}^{\text{тв}}(T_{0i}, P)}{T} - \int_{T_{0i}}^T \frac{H_{0i}^{\text{тв}}(T, P) dT}{T^2}, \\ \frac{\mu_{0i}^{\text{ж}}(T, P)}{T} &= \frac{\mu_{0i}^{\text{ж}}(T_{0i}, P)}{T} - \int_{T_{0i}}^T \frac{H_{0i}^{\text{ж}}(T, P) dT}{T^2}, \end{aligned} \quad (2.56)$$

где $H_{0i}(T, P)$ — мольная энтальпия чистого компонента i в твердом или жидком состоянии при температуре T , $\mu_{0i}(T_{0i}, P)$ — химический потенциал чистого компонента i в точке плавления T_{0i} , причем в силу (1.18) $\mu_{0i}^{\text{тв}}(T_{0i}, P) = \mu_{0i}^{\text{ж}}(T_{0i}, P)$. Используя (2.56), получаем

$$\ln \frac{x_i^{\text{ж}}}{x_i^{\text{тв}}} = \frac{1}{R} \int_{T_{0i}}^T \frac{\Delta H_{0i}(T, P)}{T^2} dT, \quad (2.57)$$

где $\Delta H_{0i}(T, P) = H_{0i}^{\text{ж}}(T, P) - H_{0i}^{\text{тв}}(T, P)$ — мольная энтальпия плавления вещества i при температуре T .

В предположении, что зависимостью энтальпии плавления ΔH_{0i} от температуры можно пренебречь, находим

$$\ln \frac{x_i^{\text{ж}}}{x_i^{\text{тв}}} = - \frac{\Delta H_{0i}(T_{0i} - T)}{RT_{0i}T}. \quad (2.58)$$

Уравнение (2.58) устанавливает связь между температурой затвердевания идеального раствора и составами твердой и жидкой фаз. При $x_i^{\text{тв}} = 1$, т. е. если компонент i кристаллизуется в чистом виде, уравнение (2.58) принимает следующий вид:

$$\ln x_i^{\text{ж}} = - \frac{\Delta H_{0i}(T_{0i} - T)}{RT_{0i}T}. \quad (2.59)$$

Уравнения (2.58), (2.59) называются уравнениями Шредера—Ван-Лаара. Если отложить логарифмы мольной доли кристаллизующегося компонента как функцию обратной температуры, то при соблюдении соотношений (2.59) график окажется прямой линией. Наклон этой линии и точка ее пересечения с осью ординат зависят только от природы рассматриваемого вещества, но не от природы и относительного количества других компонентов раствора. Величина $x_i^{\text{ж}}$ по определению представляет собой раство-

римость компонента i . Согласно (2.59) растворимость твердых тел возрастает при повышении температуры.

Следует помнить, что уравнения (2.58), (2.59) применимы только к идеальным растворам и, строго говоря, являются приближенными (см. (2.56)). Соотношения (2.56) строго справедливы, как мы уже отмечали, в том случае, когда мольные энтальпии плавления $\Delta H_{0i} = H_{0i}^{\text{ж}} - H_{0i}^{\text{тв}}$ не зависят от температуры⁸.

Уравнения (2.58), (2.59) приводят к следующим выводам.

1. Если температуры плавления раствора и чистых компонентов равны:

$$T_{01} = T_{02} = \dots = T_{0k} = T, \quad (2.60)$$

то составы твердой и жидкой фаз одинаковы.

2. Если температуры плавления неодинаковы, то составы жидкой и твердой фаз должны отличаться друг от друга.

3. Если теплоты плавления ряда веществ приблизительно одинаковы, то жидкая фаза всегда (относительно) богаче наиболее легкоплавким компонентом.

4. Уравнение (2.58) описывает кривую кристаллизации идеального жидкого раствора в предположении, что при кристаллизации образуется идеальный твердый раствор. Важно подчеркнуть, что при выводе уравнения (2.58) не накладывалось никаких ограничений на состав твердой фазы. Но если состав твердой фазы определен, то согласно (2.58) однозначно определен и состав жидкой фазы, находящейся при температуре T в равновесии с твердой фазой. Следовательно, твердая фаза может быть идеальной даже в том случае, когда смешиваемость в твердом состоянии ограничена или даже вообще отсутствует; отсутствие образования непрерывного ряда твердых растворов нельзя рассматривать как признак отклонения твердой фазы от идеальности.

5. Если уравнение (2.58) при условии, что жидкий раствор идеален, не выполняется, то это значит, что твердая фаза не подчиняется законам идеальных растворов. Следовательно, уравнение (2.58) позволяет получить данные об отклонениях твердых растворов от идеальности.

⁸ Зависимость мольной энтальпии плавления от температуры описывается уравнением Кирхгофа

$$\Delta H_{0i}(T) = \Delta H_{0i}(T_{0i}) + \int_{T_{0i}}^T (C_{Pi}^{\text{ж}} - C_{Pi}^{\text{тв}}) dT.$$

Следовательно, предположение о независимости мольной энтальпии плавления от температуры означает, что в интервале температур (T_{0i}, T) справедливо равенство

$$\int_{T_{0i}}^T (C_{Pi}^{\text{ж}} - C_{Pi}^{\text{тв}}) dT \ll \Delta H_{0i}(T_{0i}).$$

Рассмотрим бинарный жидкий раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой. Предположим, что твердые растворы не образуются, т. е. каждый компонент жидкого раствора кристаллизуется в чистом виде.

Уравнения, описывающие кривую кристаллизации бинарного идеального раствора, в этом случае имеют вид

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta H_{01} (T_{01} - T)}{RT_{01}T}, \quad \ln x_2 = - \frac{\Delta H_{02} (T_{02} - T)}{RT_{02}T}. \quad (2.61)$$

Температура замерзания раствора T , определяемая из (2.61), есть температура, при которой раствор становится насыщенным относительно одного из веществ. Согласно (2.61) температура затвердевания каждого компонента уменьшается при увеличении его концентрации в растворе⁹. Таким образом, если чистое вещество плавится при температуре T_{01} , то из раствора оно выделяется при более низкой температуре $T < T_{01}$.

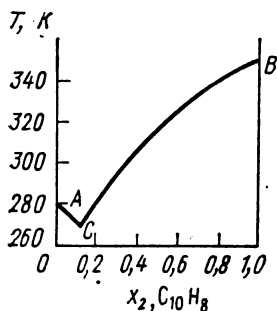


Рис. 2.8. Температуры затвердевания растворов бензол (1) — нафталин (2)

Уравнения (2.61) позволяют рассчитать зависимость температуры замерзания идеального раствора от его состава. На рис. 2.8 представлены результаты расчета для идеального раствора нафталин—бензол.

Кривая AC — температуры затвердевания бензола, а кривая BC — температуры кристаллизации нафталина. Обе кривые пересекаются в точке C , которая отвечает раствору, насыщенному обоими компонентами. Из раствора, состав которого отвечает точке C , оба компонента будут выделяться в чистом виде, образуя эвтектическую смесь или эвтектику. Точка C называется эвтектической точкой.

Предположим теперь, что концентрация растворенного вещества мала ($x_2 \ll 1$). В этом случае при разложении выражения $\ln x_1 = \ln(1 - x_2)$ в ряд

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \dots \approx -x_2 \quad (2.62)$$

можно ограничиться первым членом разложения. Подставляя (2.62) в (2.61), находим

$$\Delta T_1 = \Delta T = T_{01} - T = \frac{RT_{01}T}{\Delta H_{01}} x_2. \quad (2.63)$$

⁹ Этот вывод справедлив при условии, что теплоты плавления чистых веществ положительны: $\Delta H_{0i} > 0$. Исключением из этого правила является легкий изотоп гелия—³He; при $T < 0,32$ К теплота плавления ³He отрицательна [1, 48].

Поскольку для разбавленного раствора понижение температуры замерзания растворителя ΔT невелико, можно принять, что $T_{01} \times \times T \simeq T_{01}^2$. Тогда уравнение (2.63) принимает вид

$$\Delta T = \frac{RT_{01}^2}{\Delta H_{01}} x_2. \quad (2.64)$$

В разбавленных растворах

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}, \quad (2.65)$$

где M_1 и M_2 — молекулярные массы компонентов, g_1 и g_2 — их массы в растворе. Подставив (2.65) в (2.64) и приняв $g_1 = 1000$ г, получим

$$\Delta T = \frac{RT_{01}^2 M_1 g_2}{\Delta H_{01} M_2 g_1} = \frac{RT_{01}^2 M_1 g_2}{\Delta H_{01} 1000 M_2} = \frac{0,002 T_{01}^2}{L_1^{\text{пл}}} m_2, \quad (2.66)$$

где $L_1^{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{01}}{M_1}$ — удельная энтальпия плавления растворителя, измеряемая в кал/г, m_2 — моляльность раствора.

В уравнении (2.66) величина

$$\frac{0,002 T_{01}^2}{L_1^{\text{пл}}} = K = \text{const} \quad (2.67)$$

зависит только от свойств чистого растворителя, и, следовательно,

$$\Delta T = K \frac{g_2}{M_2} = K m_2. \quad (2.68)$$

Константа K называется молекулярным понижением температуры затвердевания, или криоскопической постоянной¹⁰. Величина K для данного растворителя в идеальном растворе может быть вычислена по уравнению (2.67)¹¹. Физический смысл этой константы следующий: она равна понижению температуры затвердевания, которое наблюдалось бы в растворе одного моля вещества в 1000 г растворителя (при условии, что соблюдается соотношение (2.62)¹²).

¹⁰ Изучение температур затвердевания растворов называют криоскопией, а метод определения молекулярных масс по уравнению (2.68) — криоскопическим.

¹¹ Подчеркнем, что соотношение (2.68) и выражение (2.67) для криоскопической постоянной получены в предположении, что: а) раствор является идеальным; б) концентрация растворенного вещества настолько мала, что справедливо разложение: $\ln(1-x_2) \simeq -x_2$. Можно показать (см. гл. 3), что соотношения (2.68), (2.67) имеют место и для бесконечно разбавленных растворов. Отметим также, что при определении молекулярных масс на основании данных о температуре замерзания разбавленных растворов с помощью уравнения (2.68) криоскопическую постоянную K вычисляют из экспериментальных данных, изучая зависимость $\Delta T = T(m_2)$, а не посредством расчета по уравнению (2.67).

¹² При моляльности $m_2 = 1$ соотношение $\ln(1-x_2) \simeq -x_2$, как правило, не

Уравнение (2.68) дает возможность определить молекулярную массу растворенного вещества M_2 по понижению точки затвердевания ΔT идеального раствора этого вещества, содержащего g_2 граммов его в 1000 г растворителя. Определение молекулярных масс криоскопическим методом является более точным, чем их определение эбулиоскопическим (§ 2.4, 3.4) методом.

§ 2.4. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Пусть внешнее давление P задано¹³. Рассмотрим кипящий идеальный раствор, находящийся в равновесии с паровой фазой (индекс «'»). Примем, что паровая фаза также идеальна, т. е. подчиняется законам идеальных газовых смесей. При равновесии

$$\mu_i = \mu_i'. \quad (2.69)$$

Используя (2.4), получаем

$$\mu_{0i}(T, P) + RT \ln x_i = \mu'_{0i}(T, P) + RT \ln x_i'. \quad (2.70)$$

Следовательно,

$$\ln \frac{x_i}{x_i'} = \frac{\mu'_{0i} - \mu_{0i}}{RT}. \quad (2.71)$$

Выполняя преобразования, аналогичные (2.56), (2.57), получаем¹⁴

$$\ln \frac{x_i}{x_i'} = \frac{\Delta H_{0i}^{\text{исп}} (T_{0i} - T)}{RT_{0i}T}, \quad (2.72)$$

где $\Delta H_{0i}^{\text{исп}}$ — молярная энтальпия испарения чистого компонента i , T_{0i} — температура кипения чистого компонента i (при том же значении внешнего давления P).

Уравнение (2.72) устанавливает связь между температурой кипения идеального раствора и составами жидкой и паровой фаз. Следовательно, уравнение (2.72) позволяет рассчитать диаграмму «температура кипения — состав» для идеального раствора.

имеет места. Измерения ΔT проводятся при моляльностях, значительно меньших единицы: $m_2 \ll 1$.

¹³ Если внешнее давление $P=1$ атм, то температуру кипения, определенную при этом условии, называют нормальной температурой кипения.

¹⁴ Очевидно, предположения, сделанные при выводе уравнения (2.72), те же самые, что и для уравнения (2.58).

Если все компоненты раствора, кроме одного, нелетучи, то в этом случае, обозначая единственный летучий компонент индексом (1) и учитывая, что $x_1' = 1$, получаем

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{01}^{\text{исп}} (T_{01} - T)}{RT_{01}T}. \quad (2.73)$$

Так как энтальпия испарения $\Delta H_{01}^{\text{исп}} = H_{01}' - H_{01}$ всегда положительна и $x_1 < 1$, то из уравнения (2.73) вытекает, что $T > T_{01}$. Следовательно, при заданном давлении температура кипения идеального раствора выше, чем температура кипения чистого растворителя.

Предположим, что концентрация растворенных веществ мала ($\sum_{i=2}^k x_i \ll 1$), так что при разложении выражения $\ln x_1$ в ряд можно ограничиться одним первым членом ряда

$$\ln x_1 = \ln \left(1 - \sum_{i=2}^k x_i \right) \simeq - \sum_{i=2}^k x_i, \quad (2.74)$$

а также, поскольку разность $\Delta T = T - T_{01}$ мала, считать, что $T_{01} \cdot T \simeq T_{01}^2$. Тогда

$$\Delta T = T - T_{01} = \frac{RT_{01}^2}{\Delta H_{01}^{\text{исп}}} \sum_{i=2}^k x_i, \quad (2.75)$$

для бинарного раствора:

$$\Delta T = \frac{RT_{01}^2}{\Delta H_{01}^{\text{исп}}} x_2. \quad (2.76)$$

Следовательно, понижение температуры кипения идеального разбавленного раствора пропорционально мольной доле растворенных веществ. Используя соотношение (2.65) (см. также (2.66)), окончательно получаем

$$\Delta T = \frac{RT_{01}^2 M_1 g_2}{\Delta H_{01}^{\text{исп}} M_2 g_1} = \frac{RT_{01}^2 M_1 g_2}{\Delta H_{01}^{\text{исп}} 1000 M_2} = \frac{0,002 T_{01}^2}{L_1^{\text{исп}}} m_2, \quad (2.77)$$

где $L_1^{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{01}^{\text{исп}}}{M_1}$ — удельная энтальпия испарения растворителя, измеряемая в кал/г, m_2 — моляльность раствора. Величина

$$E = \frac{0,002 T_{01}^2}{L_1^{\text{исп}}} \quad (2.78)$$

зависит только от свойств чистого растворителя. Следовательно,

$$\Delta T = E m_2. \quad (2.79)$$

Константа E называется молекулярным повышением температуры кипения, или эбулиоскопической постоянной. Величина эбулиоскопической постоянной E для данного растворителя в идеальном растворе может быть вычислена по уравнению (2.78). Физический смысл эбулиоскопической константы E таков: она равна повышению температуры кипения раствора, которое наблюдалось бы в растворе одного моля вещества в 1000 г растворителя при условии, что соблюдается соотношение (2.74).

Уравнение (2.79) дает возможность определить молекулярную массу растворенного вещества M_2 по повышению температуры кипения ΔT идеального раствора этого вещества, содержащего g_2 граммов его в 1000 г растворителя.

§ 2.5. ОСМОТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрим бинарный раствор. Пусть два образца этого раствора α и β , отличающиеся друг от друга концентрацией компонентов, разделены полупроницаемой перегородкой. Для определенности

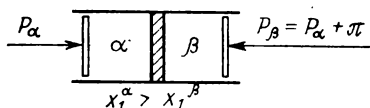


Рис. 2.9. К определению осмотического давления

примем, что полупроницаемая перегородка пропускает молекулы компонента 1 («растворитель») и не пропускает молекулы компонента 2 («растворенное вещество») (рис. 2.9).

Пусть температура и давление в обеих фазах одинаковы: $T_\alpha = T_\beta = T$,

$P_\alpha = P_\beta = P$. Выражения для химического потенциала компонента 1 в растворах α и β имеют вид

$$\mu_1^\alpha = \mu_{01}(T, P) + RT \ln x_1^\alpha, \quad \mu_1^\beta = \mu_{01}(T, P) + RT \ln x_1^\beta. \quad (2.80)$$

Если концентрация компонента 1 в растворе α больше, чем в растворе β , т. е. $x_1^\alpha > x_1^\beta$, то согласно (2.80)

$$\mu_1^\alpha(T, P, x_1^\alpha) > \mu_1^\beta(T, P, x_1^\beta) \quad (2.81)$$

и, следовательно, будет наблюдаться поток молекул компонента 1 от раствора α к раствору β . Если, напротив, $x_1^\alpha < x_1^\beta$, то будет иметь место поток молекул компонента 1 из раствора β в раствор α . Поток молекул компонента 1 из одной фазы в другую будет существовать до тех пор, пока концентрации этого компонента в обоих растворах не станут одинаковыми. Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую перегородку из одного раствора в другой называется осмосом.

Для того чтобы предотвратить выравнивание концентраций и сохранить в изотермических условиях состав обоих растворов неизменным, необходимо, чтобы давления, приложенные к растворам, были неодинаковыми, т. е. $P_\alpha \neq P_\beta$. Пусть для определенности $x_1^\alpha > x_1^\beta$. В этом случае, как мы увидим ниже, $P_\beta > P_\alpha$; раз-

ность $P_\beta - P_\alpha = \pi$ называется осмотическим давлением. Таким образом, осмотическое давление представляет собой дополнительное давление, которое надо приложить к раствору β , чтобы предотвратить поступление в него растворителя через полупроницаемую перегородку из раствора α .

Согласно (1.63) зависимость химического потенциала растворителя в растворе от давления следует уравнению

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}} = V_1^*, \quad (2.82)$$

где V_1^* — парциальный мольный объем растворителя в растворе. Для идеального раствора (см. (2.2)) $V_1^* = V_{01}$, где V_{01} — мольный объем чистого растворителя. Следовательно, для идеального раствора

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}} = V_{01} > 0. \quad (2.83)$$

Поэтому при увеличении давления, приложенного к раствору β , химический потенциал растворителя в нем будет возрастать до тех пор, пока значения химического потенциала растворителя в обеих фазах не станут одинаковыми. В состоянии равновесия

$$\mu_1^\alpha(P_\alpha, x_1^\alpha) = \mu_1^\beta(P_\beta, x_1^\beta) \quad (2.84)$$

или, используя (2.80),

$$\mu_{01}(P_\alpha) + RT \ln x_1^\alpha = \mu_{01}(P_\beta) + RT \ln x_1^\beta. \quad (2.85)$$

Зависимость химического потенциала чистого растворителя от давления следует уравнению

$$\left(\frac{\partial \mu_{01}}{\partial P} \right)_T = V_{01}. \quad (2.86)$$

Из (2.86) находим

$$\mu_{01}(P_\alpha) = \mu_{01}(P_\beta) + \int_{P_\beta}^{P_\alpha} V_{01}(P) dP. \quad (2.87)$$

Если пренебречь зависимостью V_{01} от давления, то

$$\mu_{01}(P_\alpha) = \mu_{01}(P_\beta) + V_{01}(P_\alpha - P_\beta) = \mu_{01}(P_\beta) - V_{01}\pi. \quad (2.88)$$

Подставляя (2.88) в (2.85), получаем

$$\pi V_{01} = -RT \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha}. \quad (2.89)$$

Уравнение (2.89) описывает зависимость осмотического давления идеальных растворов от их состава.

Если раствор α представляет собой чистый растворитель (т. е. $x_1^a=1$), то (обозначив $x_1^b=x_1$) получаем

$$\pi V_{01} = -RT \ln x_1. \quad (2.90)$$

Это уравнение было выведено Ван-Лааром в 1894 г.

Отметим, что осмотическое давление π (2.90) пропорционально $\ln x_1$, но этой же величине пропорциональны величины понижения температуры затвердевания идеального раствора (см. (2.59)) и повышения температуры кипения идеального раствора (см. (2.73)), которые таким образом оказываются взаимосвязанными друг с другом.

Предположим, что концентрация растворенного вещества мала ($x_2 \ll 1$). В этом случае

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \simeq -x_2,$$

$$x_2 \simeq \frac{n_2}{n_1}, \quad V = n_1 V_{01} + n_2 V_{02} \simeq n_1 V_{01} \quad (2.91)$$

и уравнение (2.90) принимает вид

$$\pi V = n_2 RT, \quad (2.92)$$

или, так как $\frac{n_2}{V} = c_2$, где c_2 — молярная концентрация растворенного вещества,

$$\pi = c_2 RT = \frac{g_2}{M_2 V} RT. \quad (2.93)$$

Подчеркнем, что уравнения (2.92), (2.93) получены в предположении, что: а) раствор является идеальным; б) концентрация растворенного вещества настолько мала, что выполняются соотношения (2.91). Можно показать (см. гл. 3), что уравнения (2.92), (2.93) имеют место и для бесконечно разбавленных растворов. Уравнения (2.92), (2.93) были найдены Вант-Гоффом в 1886 г. на основании анализа свойств разбавленных растворов¹⁵.

Формула Вант-Гоффа (2.92) имеет такой же вид, как и уравнение состояния идеальных газов. Однако следует подчеркнуть, что аналогия между соотношением (2.93) и уравнением состояния идеальных газов не является глубокой. Представление об осмотическом давлении как итоге ударов молекул растворенного вещества о полупроницаемую перегородку неверно. Формула Вант-Гоффа показывает лишь то, что избыточное давление, которое нужно создать над раствором, чтобы выровнять химические потенциалы растворителя, для разбавленных идеальных растворов вычисляется по такому же уравнению, как и давление иде-

¹⁵ Закон Вант-Гоффа, так же как и закон Рауля для давления пара растворителя (2.46), закон Генри для давления пара растворенного вещества (2.45), криоскопическая (2.68) и эбулиоскопическая (2.79) формулы представляют собой примеры предельных законов бесконечно разбавленных растворов.

ального газа при той же температуре и одинаковой концентрации. Формальное сходство формул не позволяет сделать выводов о подобии в механизме теплового движения молекул в газе и в растворе.

Уравнение (2.93) показывает, что изучение осмотического равновесия в идеальных разбавленных растворах может быть использовано для определения молекулярной массы растворенного вещества.

Осмоз и осмотическое давление играют большую роль в биологических явлениях, что связано с наличием в живых организмах полупроницаемых перегородок (мембран), например клеточных оболочек. Осмос воды внутрь клеток создает в них дополнительное (осмотическое) давление, обуславливающее прочность и упругость тканей. Равновесное осмотическое давление клеточного сока составляет от 4 до 20 атм.

Если к раствору, контактирующему с полупроницаемой мембраной, приложить давление, превышающее осмотическое, то через мембрану начнет проходить чистый растворитель. Это явление получило название обратного осмоса. Обратный осмос нашел применение при опреснении воды, в производстве биологически активных веществ, технологии пищевых продуктов и некоторых других областях. Метод обратного осмоса оказался экономически очень выгодным. Например, при опреснении морской воды затраченная работа приближается к минимальной термодинамической работе разделения и энергозатраты получаются в 10—15 раз ниже, чем при опреснении дистилляцией.

§ 2.6. КЛАССИФИКАЦИЯ ИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Основу термодинамического определения идеальных растворов составляют соотношения (2.1)—(2.3), и с этой точки зрения все идеальные растворы тождественны. Однако в рамках указанного общего определения возможны некоторые вариации свойств идеальных растворов, что проявляется, например, при рассмотрении закономерностей фазовых равновесий жидкость—пар, жидкость—твердое тело и т. д. Анализ этих закономерностей [47] приводит к заключению, что идеальные растворы могут быть разбиты на три группы.

1. Идеальные растворы, в которых выполнены условия (2.25) и (2.60), т. е. $P = P_{01} = \dots = P_{0k}$, $T = T_{01} = \dots = T_{0k}$. Такие растворы подчиняются закону Рауля (2.23) с высокой степенью точности. Идеальные растворы, подчиняющиеся условиям (2.25), (2.60), называют иногда изофлюидными.

2. Идеальные растворы, в которых условия (2.25) и (2.60) не выполняются. Такие растворы подчиняются уравнениям (2.31) и (2.58) и лишь приближенно — закону Рауля (2.23). В этой группе идеальных растворов можно выделить две подгруппы в зависимости от вида диаграммы плавокости системы. К подгруппе 2а относятся растворы, которые при кристаллизации дают непрерыв-

ный ряд твердых растворов, к подгруппе 2б — идеальные растворы, которые при кристаллизации дают эвтектику.

3. Идеальные растворы, которые подчиняются уравнению (2.31) и не подчиняются уравнению (2.58). Такие растворы называют иногда ограниченно идеальными растворами.

Как показывает опыт, идеальные растворы первой группы (изофлюидные растворы) образуются главным образом при смешении изотопов элементов (например, ^{35}Ag и ^{40}Ag), а также при смешении молекул, содержащих различные изотопы одного и того же элемента (например, H_2O и D_2O) при некоторых значениях температуры и давления. Следует, однако, отметить, что с понижением порядкового номера химического элемента возрастают отклонения смесей изотопов от идеальности. Так, жидкие растворы H_2 и HD , H_2 и D_2 , ^3He и ^4He , а также орто- и параводорода значительно отклоняются от закона Рауля. Изофлюидные растворы образуются также некоторыми оптическими антиподами, например растворы *d*- и *l*-камфоры и др.

Так как растворы изотопов встречаются повсеместно, то изофлюидные растворы, по-видимому, представляют собой наиболее распространенную в природе группу растворов.

Широко распространены также идеальные растворы второй группы. Они образуются при смешении многих оптических антиподов (например, раствор *d*-хлор-яблочная кислота—*l*-хлор-яблочная кислота), стереоизомеров, структурных изомеров (например, орто-ксилол-пара-ксилол), соседей в гомологических рядах (например, гексан и гептан).

Примерами ограниченно идеальных растворов могут служить системы *d*-бромкамфора—*l*-бромкамфора, толуол—четыреххлористый углерод и др., которые при кристаллизации образуют молекулярные соединения — комплексы.

В табл. 3 приведены некоторые свойства идеальных растворов. В табл. 3 ΔH означает максимальную энтальпию смешения, рассчитанную на 1 моль раствора, причем знак плюс соответствует эндотермической, а знак минус — экзотермической энтальпии смешения. Нуль означает, что $\Delta H < 5$ кал/моль, двойные скобки означают, что $\Delta H < 10$ кал/моль, простые скобки указывают, что $\Delta H < 20$ кал/моль. Символом ΔV обозначено отклонение объема при смешении от аддитивности. Нуль означает, что максимальное отклонение не превышает 0,2%; двойные скобки — максимальное отклонение меньше 0,3%; простые скобки — $|\Delta V| < 0,5\%$; знак плюс или минус в скобках означает, что $\Delta V \approx \pm 1\%$. Для типов диаграмм плавкости приняты обозначения: Н. Р. — система при кристаллизации дает непрерывный ряд твердых растворов; Э. — диаграмма плавкости имеет эвтектику, М. С. — образуется молекулярное соединение.

Приведенные экспериментальные данные, а также термодинамическое определение идеального раствора (см. (2.1)—(2.3)) указывают на то, что идеальные растворы образуются чаще всего при смешении веществ, близких по физическим и химическим

Таблица 3

Свойства некоторых идеальных растворов [47]

Группа	Система	ΔH	ΔV	Диаграмма плавкости
1	H_2O-D_2O	0	[(—)]	Н. Р.
1	$CH_3COOH-CH_3COOD$	0		Н. Р.
1	<i>d</i> -камфора— <i>l</i> -камфора	(0)	(0)	Н. Р.
2a	метилфумарат—метилmaleинат	(0)	(0)	Н. Р.
2a	$C_2H_5Br-C_2H_5J$	(+)	0	Н. Р.
2a	$C_6H_5Cl-C_6H_5Br$	[(+)]	0	Н. Р.
2a	1, 2-дихлорэтан—1, 2-дибромэтан	(+)	(—)	Н. Р.
2a	1, 3, 5-нитрохлорбромциклогексан—1, 2, 5-нитробромхлорциклогексан	0		Н. Р.
2a	$C_6H_5Cl-C_6H_5CH_3$	[(—)]	[(—)]	Н. Р.
2a	<i>d</i> -хлор-яблочная кислота— <i>l</i> -хлор-яблочная кислота	(0)	(0)	Э.
2б	фумаровая кислота—maleиновая кислота	(0)	(0)	Э.
2с	<i>цис</i> -дихлорэтилен— <i>транс</i> -дихлорэтилен	0	0	Э.
2б	<i>орто</i> -ксилол— <i>пара</i> -ксилол	0	0	Э.
2б	<i>орто</i> -ксилол— <i>мета</i> -ксилол	0	0	Э.
2б	<i>n</i> -пентан—изопентан	(0)	(0)	Э.
2с	$CH_3OH-C_2H_5OH$	[(+)]	0	Э.
2б	метилацетат—этилацетат	(+)	0	Э.
2б	$C_6H_6-C_6H_5CH_3$	(+)	0	Э.
2б	$C_6H_6-C_6H_5Cl$	[(—)]	0	Э.
2б	$C_6H_6-(C_2H_5)_2O$	[(—)]	[(—)]	Э.
2с	бензол—1, 2-дихлорэтан	(+)	[(+)]	Э.
3	<i>d</i> -бромкамфора— <i>l</i> -бромкамфора	(0)	(0)	М. С.
3	<i>орто</i> -крезол— <i>мета</i> -крезол	(0)	(0)	М. С.

свойствам. Сходство в свойствах веществ, как правило, есть следствие подобия в свойствах частиц, составляющих эти вещества. Именно можно полагать, что в идеальных растворах силы взаимодействия как между молекулами одного и того же вещества, так и между различными молекулами весьма близки. Это заключение подтверждается статистико-механическим выводом законов идеальных растворов. Детальное изложение статистико-механической теории идеальных растворов выходит за рамки этой работы¹⁶. Отметим лишь, что в основе статистико-механической теории идеальных растворов лежит предположение об идентичности силовых полей молекул в идеальном растворе, в результате чего замена какой-либо из молекул одного компонента на молекулу другого компонента не изменяет ни энергии, ни объема системы.

¹⁶ Изложение статистико-механической теории жидкостей и растворов содержится в [6, 23, 27, 31, 34, 40, 47, 54, 98, 100, 116, 134—137].

Глава 3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ¹

§ 3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Как известно, в зависимости от концентрации различают концентрированные, разбавленные и бесконечно разбавленные растворы. Различие между этими группами растворов в значительной мере условно и строго не определено. Обычно, если концентрация какого-либо из компонентов, выраженная в мольных долях, меньше 0,05, раствор считается разбавленным по отношению к этому компоненту.

Бесконечно разбавленный раствор можно определить как такой раствор, в котором концентрация растворенного вещества меньше любой конечной величины. Законы, которым подчиняются бесконечно разбавленные растворы, наиболее просты. Это — предельные законы, выполняющиеся тем точнее, чем более разбавлен раствор.

Важное значение теории бесконечно разбавленных растворов для развития теории растворов обусловлено не только простотой ее законов. Теория бесконечно разбавленных растворов в ряде случаев позволяет понять свойства более концентрированных растворов. Опыт показал, что многие разбавленные растворы (а иногда и концентрированные растворы) с достаточной степенью точности следуют законам бесконечно разбавленных растворов. Так как разбавленные растворы в природе очень широко распространены, то отсюда ясна практическая значимость теории бесконечно разбавленных растворов. Кроме того, как уже было отмечено в гл. 1, бесконечно разбавленные растворы часто выбираются в качестве стандартного состояния, от которого ведется отсчет изучаемых величин в более концентрированных растворах. Отметим также, что изучение их свойств часто используется для нахождения различных молекулярных характеристик растворенного вещества: молекулярной массы веществ, дипольного момента, анизотропии тензора поляризуемости молекул и т. д. (см. подробнее [57, 58, 61, 87, 115, 126]).

§ 3.2. ВЫВОД ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

При построении термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов ² наиболее часто используются следующие предельные законы.

¹ Рекомендуемая литература: [14, 19, 21, 27, 31, 47].

² Здесь и в последующем изложении рассматриваются в целях простоты бинарные растворы.

Закон Рауля для давления пара растворителя³:

$$P_1 = P_{01}x_1. \quad (3.1)$$

Закон Генри для давления пара растворенного вещества:

$$P_2 = K_{\Gamma}x_2. \quad (3.2)$$

Закон Вант-Гоффа для осмотического давления:

$$\pi V = n_2 RT. \quad (3.3)$$

При выводе уравнений термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов один из предельных законов рассматривается как экспериментальный факт, а ряд других предельных законов выводится с помощью методов термодинамики.

Вывод уравнений термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов основан на анализе уравнений Гиббса — Дюгема:

$$\bar{Q} = \omega_1 \bar{Q}_1^* + \omega_2 \bar{Q}_2^*, \quad (3.4)$$

$$(1 - \omega_2) \left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} + \omega_2 \left(\frac{\partial \bar{Q}_2^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = 0, \quad (3.5)$$

где ω_2 — массовая доля компонента 2 (растворенное вещество), \bar{Q}_1^* , \bar{Q}_2^* — парциальные функции состояния, отнесенные к единице массы.

Смысл введения парциальных удельных величин \bar{Q}_i^* состоит в том, что они в отличие от парциальных мольных величин Q_i^* не зависят от молекулярной массы компонентов раствора. Это, как мы увидим ниже, дает возможность рассмотреть с термодинамической точки зрения проблему определения молекулярной массы в разбавленных растворах.

Рассмотрим уравнение (3.4). Будем считать, что в изучаемом интервале параметров состояния системы значения величин \bar{Q}_i^* конечны, что имеет место, если состояние системы достаточно удалено от критических точек жидкость—пар или жидкость—жидкость:

$$\bar{Q}_i^* \neq \pm \infty. \quad (3.6)$$

Для бесконечно разбавленного раствора, как показывает опыт⁴,

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \bar{Q}_1^* = \bar{Q}_{01}^*, \quad (3.7)$$

³ Haase R., Münster A. // Z. Phys. Chem. 1950. Bd 194, N 1/2. S. 253—277.

⁴ Отметим, что в критической области жидкость—пар бесконечно разбавленного раствора соотношение (3.7) может не выполняться, т. е.

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \bar{Q}_1^* \neq \bar{Q}_{01}^*, \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \bar{Q}_1^* \neq \pm \infty, \quad (1')$$

где \bar{Q}_{01}^* — удельная величина, относящаяся к чистому растворителю. Величины \bar{Q}_1^* и \bar{Q}_{01}^* сопоставляются при равных значениях температуры и давления.

Из соотношений (3.4), (3.6), (3.7) следует, что

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \omega_2 \bar{Q}_2^* = 0. \quad (3.8)$$

Это означает, что предельное значение парциальной величины \bar{Q}_2^* , относящейся к растворенному веществу, может быть или конечное:

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \bar{Q}_2^* = C_1, \quad C_1 \neq \pm \infty, \quad (3.9)$$

или бесконечное:

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \bar{Q}_2^* = \pm \infty. \quad (3.10)$$

Из соотношений (3.8)—(3.10) следует, что если при $\omega_2 \rightarrow 0$ $\bar{Q}_2^* \rightarrow \pm \infty$, то возрастание (по абсолютной величине) \bar{Q}_2^* происходит медленнее, чем рост величины ω_2^{-1} . Например, если при $\omega_2 \rightarrow 0$ $\bar{Q}_2^* \sim \ln \omega_2$, то $\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \bar{Q}_2^* = \pm \infty$, а $\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \omega_2 \bar{Q}_2^* = 0$.

Представим уравнение (3.5) в более удобном для дальнейших выводов виде

$$\frac{\left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \bar{Q}_2^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P}} = - \frac{\omega_2}{1 - \omega_2}. \quad (3.11)$$

Анализ уравнения (3.11) показывает, что при $\omega_2 \rightarrow 0$ решения уравнения удовлетворяют одному из следующих пяти условий:

$$\text{а) } \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = 0, \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_2^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = 0. \quad (3.12)$$

В этом случае (см. (3.11)) $(\partial \bar{Q}_1^* / \partial \omega_2)_{T,P}$ стремится к нулю быстрее, чем ω_2 , а величина \bar{Q}_2^* остается конечной.

$$\text{б) } \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = 0, \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_2^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} \neq 0. \quad (3.13)$$

причем предельное значение \bar{Q}_1^* зависит от пути стремления к пределу. Соотношение (1') означает, что величина \bar{Q}_1^* имеет устранимый разрыв в точке $\omega_2 = 0$. Из (3.4), (1') следует, что в этом случае $\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \omega_2 \bar{Q}_2^*$ есть конечная величина (подробнее см. [22]).

В этом случае $(\partial \bar{Q}_1^*/\partial \omega_2)_{T,P}$ стремится к нулю с той же скоростью, что и ω_2 , а величина \bar{Q}_2^* остается конечной.

$$\text{в) } \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = 0, \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_2^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = \pm \infty. \quad (3.14)$$

В этом случае $\left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P}$ приближается к нулю медленнее, чем ω_2 , а величина \bar{Q}_2^* остается конечной (см. также (3.4)).

$$\text{г) } \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} \neq 0, \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_2^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = \pm \infty. \quad (3.15)$$

В этом случае $(\partial \bar{Q}_2^*/\partial \omega_2)_{T,P}$ стремится к бесконечности как $1/\omega_2$. Величина \bar{Q}_2^* также стремится к бесконечности.

$$\text{д) } \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = \pm \infty, \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{Q}_2^*}{\partial \omega_2} \right)_{T,P} = \pm \infty. \quad (3.16)$$

В этом случае $(\partial \bar{Q}_2^*/\partial \omega_2)_{T,P}$ стремится к бесконечности быстрее, чем $1/\omega_2$, а \bar{Q}_2^* также стремится к бесконечности.

Уравнения для парциальных мольных величин Q_i^* получаются из уравнений (3.4), (3.5), (3.11)–(3.16) заменой $\omega_2 \rightarrow x_2$, $\bar{Q}_i^* \rightarrow Q_i^*$. Вместо (3.4)–(3.5), (3.11)–(3.16) получим:

$$Q = x_1 Q_1^* + x_2 Q_2^*, \quad (1 - x_2) \left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0; \quad (3.17)$$

$$\text{а) } \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0; \quad (3.18)$$

$$\text{б) } \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} \neq 0; \quad (3.19)$$

$$\text{в) } \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \pm \infty; \quad (3.20)$$

$$\text{г) } \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} \neq 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \pm \infty; \quad (3.21)$$

$$\text{д) } \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \pm \infty, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \pm \infty. \quad (3.22)$$

Все пять возможных случаев иллюстрируются на рис.3.1.

Как показывает опыт, на практике реализуются четыре первых случая (3.12)–(3.15). Для первых трех случаев (3.12)–(3.14), (3.18)–(3.20) общим признаком является обращение в нуль величин $(\partial \bar{Q}_1^*/\partial \omega_2)_{T,P}$, $(\partial Q_1^*/\partial x_2)_{T,P}$ при $x_2 \rightarrow 0$. Отметим

здесь, что эти случаи присущи таким парциальным величинам, как объем, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость, а также коэффициенты активности. Четвертый случай — (3.15),

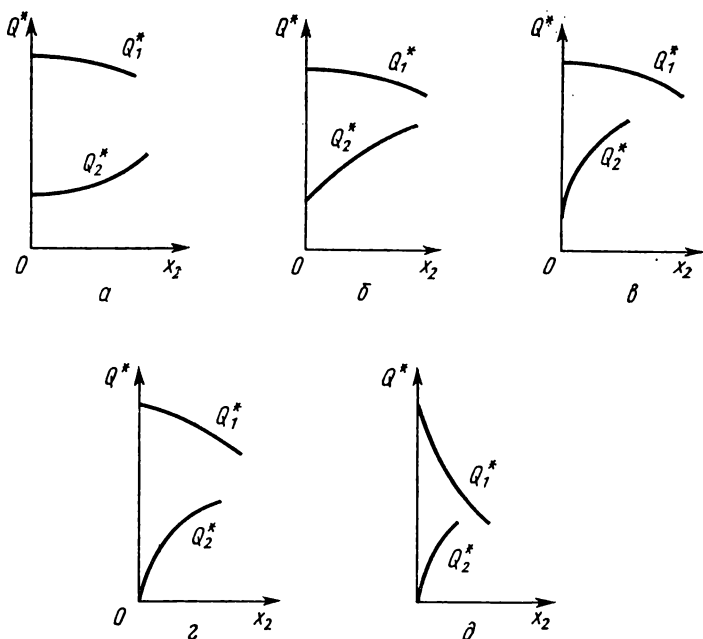


Рис. 3.1. Зависимости парциальных мольных (удельных) величин от состава в разбавленных растворах:

- а) $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_1^* / \partial x_2)_{T,P} = 0$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_2^* / \partial x_2)_{T,P} = 0$;
- б) $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_1^* / \partial x_2)_{T,P} = 0$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_2^* / \partial x_2)_{T,P} \neq 0$;
- в) $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_1^* / \partial x_2)_{T,P} = 0$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_2^* / \partial x_2)_{T,P} = \pm \infty$;
- г) $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_1^* / \partial x_2)_{T,P} \neq 0$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_2^* / \partial x_2)_{T,P} = \pm \infty$;
- д) $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_1^* / \partial x_2)_{T,P} = \pm \infty$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\partial Q_2^* / \partial x_2)_{T,P} = \pm \infty$

(3.21) — характерен для химического потенциала и парциальной энтропии.

Согласно (3.12) — (3.14) в бесконечно разбавленном растворе парциальный удельный (мольный) объем (энергия, энтальпия, теплоемкость) растворителя в растворе равен удельному (мольному) объему (энергии, энтальпии, теплоемкости) чистого раство-

рителя, если пренебречь бесконечно малыми величинами выше первого порядка (т. е. величинами $\sim \omega_2^2$ и т. д.). Действительно,

$$\bar{Q}_1^*(T, P, \omega_2) = \bar{Q}_{01}(T, P) + \left(\frac{\partial \bar{Q}_1^*}{\partial \omega_2} \right)_{T, P, \omega_2=0} \cdot \omega_2 + \dots \simeq \bar{Q}_{01}(T, P), \quad (3.23)$$

так как согласно (3.12)—(3.14) $(\partial \bar{Q}_1^* / \partial \omega_2)_{T, P, \omega_2=0} = 0$. Следует отметить, что сопоставлять парциальную величину растворителя в растворе и соответствующую ей величину для чистого растворителя необходимо при равных значениях температуры, давления и одинаковых агрегатных состояниях раствора и чистого растворителя.

Физический смысл соотношений (3.12)—(3.14) можно объяснить также следующим образом. Прибавим чистый растворитель к бесконечно разбавленному раствору (температуры и давления раствора и растворителя равны, агрегатные состояния одинаковы). Тогда объем (энергия, энтальпия, теплоемкость) полученного раствора равен (с точностью до бесконечно малых величин выше первого порядка) сумме объемов (энергий, энтальпий, теплоемкостей) чистого растворителя и исходного раствора. Таким образом, смешение чистого растворителя с бесконечно разбавленным раствором происходит без изменения объема (энергии, энтальпии, теплоемкости). Постоянство энтальпии означает, что теплота смешения чистого растворителя с бесконечно разбавленным раствором равна нулю (с точностью до бесконечно малых величин выше первого порядка).

Если принять, что парциальные величины \bar{Q}_1^* , \bar{Q}_2^* представляют собой непрерывные функции массовых долей ω_2 и имеют производные всех порядков, то величины \bar{Q}_1^* , \bar{Q}_2^* можно представить в виде:

$$\bar{Q}_1^* = D + \text{члены, содержащие более высокие положительные степени } \omega_2, \quad (3.24)$$

$$\bar{Q}_2^* = A + \text{члены, содержащие более высокие положительные степени } \omega_2, \quad (3.25)$$

если справедливы условия (3.12), (3.13);

$$\bar{Q}_1^* = D - B\omega_2 + \text{члены, содержащие более высокие положительные степени } \omega_2, \quad (3.26)$$

$$\bar{Q}_2^* = A + B \ln \omega_2 + \text{члены, содержащие более высокие положительные степени } \omega_2, \quad (3.27)$$

если выполняются условия (3.15). Представление величин \bar{Q}_1^* , \bar{Q}_2^* в виде ряда производится таким образом, чтобы были выполнены условия, налагаемые уравнением (3.5). Все степени ω_2 должны быть положительными, так как в противном случае уравне-

ние (3.4) и вытекающие из него условия (3.12), (3.13), (3.15) не могли бы быть выполнены.

Обозначим функции состояния, отнесенные к единице массы чистых компонентов 1 и 2, через \bar{Q}_{01} и \bar{Q}_{02} ; тогда, полагая в (3.24) и (3.26) $\omega_2=0$, получаем

$$\bar{Q}_{01}=D, \quad (3.28)$$

в то время как значение \bar{Q}_{02} , получаемое при подстановке в (3.25) или (3.27) значения $\omega_2=1$, зависит от всех коэффициентов при степенях ω_2 .

Мы уже отмечали, что соотношения (3.12), (3.13) характерны для парциального объема, парциальной энтальпии и т. д., а соотношение (3.15) — для химического потенциала и парциальной энтропии. Используя (3.24) — (3.27), можно найти явные выражения для предельных значений этих величин при $\omega_2 \rightarrow 0$.

Применим соотношения (3.24) — (3.25) к парциальному объему: \bar{V}_1^* , \bar{V}_2^* и парциальной энтальпии: \bar{H}_1^* , \bar{H}_2^* . Так как согласно (3.12), (3.13) $\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{Q}_1^* / \partial \omega_2)_{T,P} = 0$, то коэффициент при ω_2 в выражении (3.24) равен нулю. Учитывая это, получаем для теплоты разведения $\Delta \bar{H}_1^* = (\bar{H}_1^* - \bar{H}_{01})$ и объема разведения $\Delta \bar{V}_1^* = (\bar{V}_1^* - \bar{V}_{01})$ (см. также (3.28)) следующие соотношения:

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta \bar{H}_1^*}{\omega_2} = 0, \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta \bar{V}_1^*}{\omega_2} = 0. \quad (3.29)$$

Таким образом, $\Delta \bar{H}_1^*$ и $\Delta \bar{V}_1^*$ при бесконечном разведении стремятся к нулю быстрее, чем ω_2 . Это, как мы уже отмечали, означает, что смешение чистого растворителя с бесконечно разбавленным раствором происходит без изменения объема и энтальпии.

Для $\Delta \bar{H}_2^* = \bar{H}_2^* - \bar{H}_{02}$ и $\Delta \bar{V}_2^* = \bar{V}_2^* - \bar{V}_{02}$, применяя уравнение (3.25) и полагая, что $\bar{Q}_{02} \neq A$, получаем следующие предельные значения:

$$\lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \Delta \bar{H}_2^* = C', \quad \lim_{\omega_2 \rightarrow 0} \Delta \bar{V}_2^* = C'', \quad (3.30)$$

где C' , C'' — некоторые константы (при заданных внешних условиях).

Рассмотрим предельные значения химического потенциала и парциальной энтропии. Примем, что растворенное вещество находится в равновесии с паром, к которому применимы законы идеальных газов. Тогда для химического потенциала растворенного вещества получаем

$$\bar{\mu}_2 = (\bar{\mu}_2)_{\text{пар}} = \bar{\mu}_2' + \frac{RT}{M_2} \ln P_2, \quad (3.31)$$

где $\bar{\mu}_2'$ — стандартное значение химического потенциала, зави-

сящее от температуры, M_2' — молекулярная масса компонента 2 в газовой фазе, P_2 — парциальное давление пара этого компонента. Таким образом, здесь вводится предположение, что насыщенный пар раствора при больших разрежениях следует законам идеальных газовых смесей. Так как при $\omega_2 \rightarrow 0$ $P_2 \rightarrow 0$, то предельное значение для $\bar{\mu}_2$ равняется $-\infty$. Следовательно, как мы уже отмечали, химические потенциалы следуют уравнениям (3.26), (3.27). Так как при $\omega_2 \rightarrow 0$ $\bar{\mu}_2 \rightarrow -\infty$, то отсюда вытекает, что постоянная B является положительной величиной.

Из (3.26) — (3.27) находим, что предельные ($\omega_2 \rightarrow 0$) значения для величин $\Delta\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_{01}$, $\Delta\bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_{02}$ имеют следующий вид:

$$\Delta\bar{\mu}_1 = -B\omega_2, \quad (3.32)$$

$$\Delta\bar{\mu}_2 = A' + B \ln \omega_2, \quad (3.33)$$

где A' — некоторая постоянная (при заданных внешних условиях).

Так как согласно (1.65)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\bar{\mu}_1}{T} \right) = -\frac{\Delta\bar{H}_1^*}{T^2}, \quad (3.34)$$

то из (3.29), (3.32) следует

$$T^2 \frac{1}{\omega_2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta\bar{\mu}_1}{T} \right) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B}{T} \right) = -\frac{\Delta\bar{H}_1^*}{\omega_2} = 0. \quad (3.35)$$

Отсюда получаем

$$B = B'T, \quad (3.36)$$

где B' — положительная величина, не зависящая от температуры. Несложно показать, что B' не зависит и от давления. Действительно, согласно (1.63)

$$\frac{\partial \Delta\bar{\mu}_1}{\partial P} = \Delta\bar{V}_1^*. \quad (3.37)$$

Следовательно, используя (3.29), (3.32), (3.36), получаем

$$\frac{\partial B}{\partial P} = T \frac{\partial B'}{\partial P} = -\frac{\Delta\bar{V}_1^*}{\omega_2} = 0. \quad (3.38)$$

Подставляя (3.36) в (3.32), (3.33), находим

$$\frac{\Delta\bar{\mu}_1}{\omega_2} = -B'T, \quad (3.39)$$

$$\Delta\bar{\mu}_2 = A' + B'T \ln \omega_2. \quad (3.40)$$

Используя соотношение (1.63)

$$\frac{\partial \bar{\Delta} \bar{\mu}_i}{\partial T} = -\bar{\Delta} \bar{S}_i^*, \quad (3.41)$$

легко получить выражения для парциальной удельной энтропии компонентов в бесконечно разбавленных растворах:

$$\frac{\bar{\Delta} \bar{S}_1^*}{\omega_2} = B', \quad \bar{\Delta} \bar{S}_2^* = C''' - B' \ln \omega_2, \quad (3.42)$$

где $C''' = -(\partial A' / \partial T)$.

Уравнения (3.29), (3.30), (3.32), (3.33), (3.42) дают полное термодинамическое описание предельно разбавленных растворов.

§ 3.3. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Используя условия химического равновесия (1.18), соотношения для химического потенциала растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе (3.31) и (3.40), получаем

$$P_2 = K_{\Gamma} \omega_2^s, \quad (3.43)$$

где

$$K_{\Gamma} = \exp \left[\frac{M_2'}{RT} (A' + \bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_2) \right], \quad s = \frac{B' M_2'}{R}. \quad (3.44)$$

В уравнение (3.43) входит B' (см. (3.36)) — положительная величина, не зависящая от температуры и давления. Термодинамика не может вскрыть природу постоянной B' . Статистико-механическое рассмотрение предельно разбавленных растворов [27, 47, 135] приводит к заключению, что по крайней мере в некоторых случаях постоянная B' должна иметь следующий вид:

$$B' = \frac{R}{M_2}, \quad (3.45)$$

где M_2 — молекулярная масса растворенного вещества в растворе. Подставляя (3.45) в (3.43), находим

$$P_2 = K_{\Gamma} \omega_2^{(M_2'/M_2)}. \quad (3.46)$$

Из (3.46) следует

$$\left(\frac{\partial P_2}{\partial \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0} = K_{\Gamma} \left(\frac{M_2'}{M_2} \right) \omega_2^{\left(\frac{M_2'}{M_2} - 1 \right)} \quad (3.47)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial P_2}{\partial \omega_2}\right)_{\omega_2 \rightarrow 0} = \begin{cases} \infty, & \text{если } M'_2 < M_2, \\ K_G, & \text{если } M'_2 = M_2, \\ 0, & \text{если } M'_2 > M_2. \end{cases} \quad (3.48)$$

Таким образом, для выполнения закона Генри в предположении, что $B' = R/M_2$, необходимо

$$M_2 = M'_2. \quad (3.49)$$

Отсюда становится ясным, что закон Генри может выполняться тогда, когда растворенное вещество в растворе и в паре находится в одном и том же молекулярном состоянии.

Следует подчеркнуть, что равенство молекулярных масс вещества в газовой фазе при бесконечно малом давлении и этого же вещества в бесконечно разбавленном растворе (3.49) вовсе не является общим случаем. Например, молекулярная масса хлористого водорода в газовой фазе M'_2 при бесконечно малом давлении соответствует формуле HCl . В бесконечно разбавленном водном растворе хлористый водород диссоциирован на ионы: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, и поэтому равенство (3.49) не имеет места.

В гл. 2 было показано, что если давление пара растворенного вещества следует закону Генри, то давление пара растворителя подчиняется закону Рауля. Целесообразно вывести закон Рауля, применяя выражение (3.39) для химического потенциала растворителя в бесконечно разбавленном растворе. Используя равенство химических потенциалов растворителя в паровой и жидкой фазах,

$$\bar{\mu}'_1 + \frac{RT}{M'_1} \ln P_1 = \bar{\mu}_{01} - B'T\omega_2, \quad (3.50)$$

где M'_1 — молекулярная масса растворителя в паровой фазе, находим

$$\frac{P_1}{P_{01}} = \exp\left(-\frac{B'M'_1}{R} \omega_2\right). \quad (3.51)$$

Так как $\omega_2 \ll 1$, то

$$\frac{P_{01} - P_1}{P_{01}} = \frac{\Delta P_1}{P_{01}} = \frac{B'M'_1}{R} \omega_2. \quad (3.52)$$

Используя для B' соотношение (3.45), имеем

$$\frac{\Delta P_1}{P_{01}} = \frac{M'_1}{M_2} \omega_2 \simeq \frac{n_2}{n_1} \simeq x_2, \quad (3.53)$$

где число молей растворителя n_1 в растворе определяется при помощи молекулярной массы M'_1 , вычисленной на основе измерений в газовой фазе.

Отсюда следует вывод, что в смешанной конденсированной фазе (жидкой или твердой) может быть определена только молекулярная масса растворенного вещества, но не молекулярная масса растворителя и то при условии, что к раствору могут быть с достаточной степенью точности применены законы бесконечно разбавленных растворов.

Отметим, что допущение $B' = R/M_2$ (3.45) является необходимым и достаточным, чтобы из общих уравнений (3.39) — (3.40) получить следующие соотношения для химических мольных потенциалов растворителя μ_1 и растворенного вещества μ_2 в бесконечно разбавленном растворе:

$$\mu_1 = \mu_{01} - RTx_2, \quad (3.54)$$

$$\mu_2 = \mu_{02} + C + RT \ln x_2, \quad (3.55)$$

где $C = C(P, T)$ — некоторая функция температуры и давления. Действительно, согласно определению

$$\Delta\mu_1 = M_1\Delta\bar{\mu}_1, \quad \Delta\mu_2 = M_2\Delta\bar{\mu}_2. \quad (3.56)$$

Для бесконечно разбавленного раствора

$$x_2 \simeq \frac{M_1}{M_2} \omega_2. \quad (3.57)$$

Подставляя соотношения (3.56), (3.57) в (3.39), (3.40) и используя (3.36), (3.45), получаем выражения (3.54), (3.55).

Аналогично можно показать, что парциальная мольная энтропия растворителя S_1^* и растворенного вещества S_2^* в бесконечно разбавленном растворе есть

$$S_1^* = S_{01} + Rx_2, \quad (3.58)$$

$$S_2^* = S_{02} + C' - R \ln x_2, \quad (3.59)$$

где $C' = C'(P, T)$ — некоторая функция температуры и давления.

§ 3.4. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ И ОСМОТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Используя уравнение (3.54) для химического потенциала растворителя в бесконечно разбавленном растворе, можно вывести закон Вант-Гоффа (3.3) и формулы, выражающие зависимость понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения от концентрации растворенного вещества. Ход вывода этих уравнений аналогичен выводу соответствующих закономерностей для идеальных растворов (см. гл. 2). В качестве примера выведем уравнение Вант-Гоффа, используя полученные термодинамические уравнения бесконечно разбавленных растворов.

Пусть бесконечно разбавленный раствор (фаза β) находится в состоянии осмотического равновесия с чистым растворителем (фаза α). Имеем

$$\mu_{01}(T, P_\alpha) = \mu_1(T, P_\beta, x_2).$$

Используя (3.54), находим

$$\mu_1(T, P_\beta, x_2) = \mu_{01}(T, P_\beta) - RTx_2. \quad (3.60)$$

Разлагая $\mu_{01}(T, P_\beta)$ в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами разложения, получаем

$$\mu_{01}(T, P_\beta) = \mu_{01}(T, P_\alpha) + \frac{\partial \mu_{01}}{\partial P}(P_\beta - P_\alpha) = \mu_{01}(T, P_\alpha) + \pi V_{01}, \quad (3.61)$$

где $\pi = P_\beta - P_\alpha$ — осмотическое давление.

Подставляя (3.61) в (3.60), находим

$$\pi V_{01} = x_2 RT. \quad (3.62)$$

В бесконечно разбавленном растворе $x_2 \simeq \frac{n_2}{n_1}$ и, кроме того, согласно соотношениям (3.29) и (3.30)

$$V = n_1 V_1^* + n_2 V_2^* \simeq n_1 V_{01}. \quad (3.63)$$

Подстановка (3.63) в (3.62) и приводит к закону Вант-Гоффа.

Связь между концентрацией растворенного вещества x_2 и температурой замерзания растворителя в бесконечно разбавленном растворе имеет следующий вид:

$$x_2 = \frac{\Delta H_{01}(T_{01} - T)}{RT_{01}^2}, \quad (3.64)$$

где T_{01} — температура замерзания чистого растворителя, T — температура замерзания растворителя в растворе при концентрации x_2 , ΔH_{01} — мольная энтальпия плавления чистого растворителя. Используя соотношения (2.65) — (2.67), получаем

$$\Delta T = K \frac{g_2}{M_2} = K m_2, \quad (3.65)$$

где $K = \frac{0,002 T_{01}^2}{L_1^{\text{пл}}}$ (см. также (2.67)) — криоскопическая постоянная

данного растворителя, m_2 — моляльность раствора. Уравнение (3.65) дает возможность определить молекулярную массу растворенного вещества M_2 по понижению точки затвердевания ΔT разбавленного раствора этого вещества. При определении молекулярных масс с помощью уравнения (3.65) криоскопическую постоянную K , как правило, вычисляют из экспериментальных данных, изучая зависимость $\Delta T = \Delta T(m_2)$, а не посредством рас-

Таблица 4

Криоскопические постоянные K некоторых растворителей [3]

Растворитель	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$L_1^{пл}, \text{ кал/г}$	K (вычислено по (2—67))	K , эксперимент
Вода	0	79,7	1,86	1,8
Бензол	5,5	29,9	5,15	4,9
Нитробензол	5,7	22,6	6,83	6,9
Уксусная кислота	16,6	43,7	3,81	3,9
Фенол	42,7	29,1	6,81	7,4
Бензофенол	47,9	21,7	9,42	9,5
Нафталин	80,1	34,7	7,14	7,1
Камфора	178,4	10,7	37,7	40,0

чета по уравнению (2.67). В табл.4 приведены значения криоскопических постоянных некоторых растворителей.

Для повышения точности измерения ΔT удобно пользоваться растворителями с высокими значениями K , например камфорой (см. табл. 4).

Связь между концентрацией растворенного вещества x_2 и температурой кипения бесконечно разбавленного раствора имеет следующий вид:

$$x_2 = - \frac{\Delta H_{01}^{исп} (T_{01}^{исп} - T)}{R (T_{01}^{исп})^2}, \quad (3.66)$$

где $T_{01}^{исп}$ — температура кипения чистого растворителя, T — температура кипения раствора, $\Delta H_{01}^{исп}$ — молярная энтальпия испарения чистого растворителя.

Используя соотношения (2.65), (2.77), получаем

$$\Delta T = E \frac{g_2}{M_2} = E m_2, \quad (3.67)$$

где $E = \frac{0,002 (T_{01}^{исп})^2}{L_1^{исп}}$ (см. также (2.78)) — эбулиоскопическая

постоянная данного растворителя. Уравнение (3.67) дает возможность определить молекулярную массу растворенного вещества M_2 по повышению температуры кипения ΔT разбавленного раствора этого вещества. При определении молекулярных масс с помощью уравнения (3.67) эбулиоскопическую постоянную E , как правило, вычисляют из экспериментальных данных, изучая зависимость $\Delta T = \Delta T(m_2)$, а не посредством расчета по уравнению (2.78). В табл. 5 приведены значения эбулиоскопических постоянных некоторых растворителей.

Метод определения молекулярных масс при помощи эбулиоскопического метода дает менее точные результаты, чем криоскопический метод. Следует еще раз подчеркнуть, что уравнения (3.65), (3.67) при использовании их для определения молекуляр-

Таблица 5

Эбулиоскопические постоянные некоторых растворителей [3]

Растворитель	$T_{\text{кип}}, K$ $P = 1 \text{ атм.}$	$L_1^{\text{исп}}, \text{ кал/г}$	E (вычислено по (2—78))	E (эксперимент)
Вода	373,2	539,7	0,51	0,53
Метиловый спирт	337,9	267,5	0,83	0,84
Этиловый спирт	351,4	204,0	1,21	1,20
Ацетон	329,2	122,1	1,76	1,48
Этиловый эфир	307,8	120,4	2,25	2,40
Бензол	353,3	94,5	2,62	2,61—2,64
Хлороформ	334,4	59,0	3,80	3,76
Четыреххлористый углерод	351,7	46,4	5,64	5,50
Камфора	477,2	—	—	6,09

ных масс дают правильные результаты лишь при отсутствии диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества в разбавленном растворе или в паре и при условии, что к раствору с достаточной степенью точности могут быть применены законы бесконечно разбавленных растворов.

§ 3.5. БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫЕ И ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Бесконечно разбавленные растворы иногда называют идеальными. Следует сразу сказать, что как экспериментальные данные, так и выводы термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов показывают ошибочность этой точки зрения. Простейший пример, показывающий различие бесконечно разбавленных растворов и идеальных растворов, следующий: в идеальном растворе парциальное давление пара растворенного вещества (компонент 2) при всех концентрациях раствора (в том числе, конечно, и при $x_2 \rightarrow 0$) следует закону Рауля (2.31)

$$P_2 = x_2 P_{02} \exp \left[\frac{V_{02} \left(\sum_{i=1}^2 P_i - P_{02} \right)}{RT} \right], \quad (3.68)$$

в то время как в бесконечно разбавленном растворе давление пара растворенного вещества подчиняется закону Генри (3.2)

$$P_2 = K_H x_2, \quad (3.69)$$

причем в общем случае

$$K_H \neq P_{02} \exp \left[\frac{V_{02} \left(\sum_{i=1}^2 P_i - P_{02} \right)}{RT} \right]. \quad (3.70)$$

Лишь тогда, когда бесконечно разбавленный раствор является идеальным, неравенство (3.70) превращается в равенство.

Выражения для химических потенциалов растворителя μ_1 (3.54) и растворенного вещества μ_2 (3.55) в бесконечно разбавленных растворах в известной степени «похожи» на выражения для химического потенциала компонентов в идеальном растворе (2.4):

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln x_1, \quad (3.71)$$

$$\mu_2 = \mu_{02} + RT \ln x_2. \quad (3.72)$$

Так, в бесконечно разбавленном растворе ($x_2 \rightarrow 0$) $\ln x_1 \simeq -x_2$ и соотношение (3.71) совпадает с (3.54). В связи с этим следует отметить, что выражение (3.54) может быть предельным выражением (при $x_2 \rightarrow 0$) не только логарифмической функции, но и многих других функций. Это говорит о том, что при конечных концентрациях растворенного вещества выражения для химического потенциала растворителя в идеальном и бесконечно разбавленном растворе в общем случае отличны. Уравнение (3.55) переходит в уравнение (3.72) в том случае, когда константа C в (3.55) равна нулю. Приведенные примеры ясно показывают, что многие бесконечно разбавленные растворы нельзя относить к идеальным. Употребление одного и того же термина для определения двух различных понятий может послужить причиной путаницы.

Выше было показано, что общее число возможных случаев зависимости парциальных мольных величин от концентрации растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе равно четырем (см. (3.18) — (3.21)).

Первые три случая (3.18) — (3.20), как уже указывалось имеют место для таких величин, как парциальный мольный объем, энергия, энтальпия и т. д. Четвертый случай (3.21) характерен для химического потенциала и парциальной мольной энтропии.

Сопоставление друг с другом соотношений (3.18) — (3.21) дает возможность установить связь между характером зависимости парциальных мольных величин от концентрации в бесконечно разбавленных растворах и отклонениями этих растворов от идеальности. Отметим, что для идеальных растворов (см. (2.1) — (2.4))

$$\left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} \equiv 0, \quad \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} \equiv 0 \quad (Q_i^* = V_i^*, U_i^*, H_i^* \text{ и т. п.}) \quad (3.73)$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_{T,P} = -\frac{RT}{1-x_2}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \frac{RT}{x_2}, \quad (3.74)$$

$$\left(\frac{\partial S_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \frac{R}{1-x_2}, \quad \left(\frac{\partial S_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = -\frac{R}{x_2}.$$

Пусть имеет место соотношение (3.18). В этом случае

$$Q_1^* \simeq Q_{01} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Q_1^*}{\partial x_2^2} \right)_{T, P, x_2=0} x_2^2, \quad (3.75)$$

$$Q_2^* \simeq Q_2(x_2=0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Q_2^*}{\partial x_2^2} \right)_{T, P, x_2=0} x_2^2. \quad (3.76)$$

Следовательно, в этом случае парциальный мольный объем, внутренняя энергия, энтальпия и т. д. не зависят от концентрации с точностью до членов $\sim x_2^2$. Следовательно, в диапазоне концентраций, в котором можно пренебречь величинами порядка x_2^2 , значения V_i^* , U_i^* , H_i^* являются постоянными. Если далее принять, что $Q_2^*(x_2=0) = Q_{02}$ (т. е. $\lim_{x_2 \rightarrow 0} V_2^* = V_{02}$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} U_2^* = U_{02}$), то в этом случае (см. гл. 2) образование бесконечно разбавленного раствора не сопровождается тепловым и объемным эффектом. Такие растворы называют атермическими (см. гл. 5). Если, кроме того, в этом диапазоне концентраций парциальные мольные энтропии компонентов в бесконечно разбавленном растворе удовлетворяют условию (2.3)

$$\Delta S_i = -R \ln x_i,$$

то бесконечно разбавленный раствор является идеальным. Таким образом, разбавленные растворы, отвечающие условиям (3.18), весьма близки к идеальным.

Предельные законы разбавленных растворов — закон Рауля (3.1), закон Вант-Гоффа (3.3), законы для понижения температуры плавления (3.66) — как уже говорилось, были открыты в 80-х гг. XIX в. Точность измерений в то время была сравнительно невелика, и поэтому измерения осмотического давления производились в растворах, в которых концентрация растворенного вещества $x_2 \geq 10^{-4}$, криоскопические исследования — при $x_2 \geq 10^{-3}$, а измерения понижения давления пара — при еще более высоких концентрациях. Следовательно, законы Рауля и Вант-Гоффа могли быть установлены на основе исследования таких растворов, которые уже при умеренном разведении по своим свойствам приближаются к бесконечно разбавленным. Из сказанного ясно, что такие растворы могли быть только идеальными или близкими к идеальным и, как теперь известно, часто встречаются среди органических веществ, например растворы сахара в воде. Не случайно поэтому Рауль смог установить указанные закономерности только тогда, когда обратился к исследованию растворов органических веществ. Известно, что измерения осмотического давления в водных растворах сахара дали фактический материал, который лег в основу теории разбавленных растворов Вант-Гоффа.

Опыт показывает, что вплоть до концентрации ~ 1 моль/дм³ свойства растворов сахара в воде не имеют значительных откло-

нений от предельных законов. Согласно сказанному ранее эти растворы следует отнести к случаю (3.18).

Пусть выполняются условия (3.19). В этом случае для Q_1^* остается справедливым соотношение (3.75), а для Q_2^* имеем

$$Q_2^* \simeq Q_2^*(x_2=0) + \left(\frac{\partial Q_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_2=0} x_2. \quad (3.77)$$

Следовательно, в этом случае диапазон концентраций, в котором можно пренебречь зависимостью $Q_2^* = Q_2^*(x_2)$, значительно уже, чем в предыдущем случае, и этот диапазон концентраций, вероятно, не всегда доступен экспериментальным исследованиям. Отклонения от «идеальности» возрастают пропорционально концентрации растворенного вещества. Соответственно, как показывает опыт, сужается область применимости предельных законов ((3.1–3.3) и т. д.). Так, исследования водных растворов бутилового спирта (при концентрациях спирта $x_2 \geq 10^{-4}$), для которых условия (3.19) имеют место, показали, что в изученном диапазоне концентраций этот раствор не подчиняется предельным законам. Отклонения от предельных законов растут пропорционально концентрации растворенного вещества.

Случай (3.20) соответствует растворам, в которых отклонения от идеальности возрастают с концентрацией значительно быстрее, чем по линейному закону. Чем более разбавлен раствор, тем больше скорость, с которой возрастают отклонения от «идеальности»: при $x_2 \rightarrow 0$ эта скорость становится равной бесконечности. Этот случай наиболее часто встречается в растворах электролитов.

Уравнение (3.21) описывает парциальную мольную энтропию и химический потенциал как идеальных (см. (3.74)), так и неидеальных растворов. Различие заключается лишь в той скорости, с которой кривые $\mu_i(x_2)$, $S_i^*(x_2)$ ($i=1, 2$) приближаются к предельному наклону, соответствующему этому случаю.

Глава 4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ¹

§ 4.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ «НЕИДЕАЛЬНЫЙ РАСТВОР»

Раствор называется идеальным (см. гл. 2), если для каждого компонента выполняются следующие три независимые друг от друга условия:

$$U_i^* = U_{0i}, \quad \Delta U_i^* = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (4.1)$$

¹ Рекомендуемая литература: [4, 13, 14, 19, 27, 31, 39, 47, 53].

$$V_i^* = V_{0i}, \quad \Delta V_i^* = 0 \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (4.2)$$

$$S_i^* = S_{0i} - R \ln x_i, \quad \Delta S_i^* = -R \ln x_i \quad (i=1, 2, \dots, k) \quad (4.3)$$

Неидеальными называются такие растворы, для которых не выполняется по крайней мере одно из вышеперечисленных условий идеальности.

В общем случае не выполняются все условия (4.1) — (4.3), т. е. внутренняя энергия неидеального раствора не равна сумме внутренних энергий исходных компонентов, объем неидеального раствора больше или меньше суммарного объема исходных компонентов, и парциальная молярная энтропия компонентов неидеального раствора больше или меньше значения S_i^* , вычисленного по формуле (4.3). Наряду с этим различают более простые частные случаи. Допустим, что выполняется лишь условие (4.3). Тогда внутренняя энергия и объем раствора не равны сумме внутренних энергий и объемов исходных компонентов и образование раствора сопровождается поглощением или выделением тепла. Такие неидеальные растворы называют регулярными².

Можно представить себе противоположный случай, когда выполняются условия (4.1), (4.2), а условие (4.3) не выполняется. Это означает, что образование раствора не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема. Такие растворы называются атермическими.

Подразделение растворов на идеальные и неидеальные, а также на регулярные и атермические основано на учете различий в их термодинамических свойствах, следовательно, это — термодинамическая классификация растворов.

§ 4.2. КЛАССИФИКАЦИЯ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ ПО ТИПУ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Другой способ классификации растворов основан на сопоставлении диаграмм состояния (фазовых диаграмм) [103].

Диаграммы состояния наглядны, из них хорошо видно различие в составах равновесных сосуществующих фаз, и поэтому они широко применяются при анализе возможности разделения растворов при помощи сублимации, кристаллизации или дистилляции. Среди перечисленных методов дистилляция изучена наиболее полно, так как она известна свыше трех тысяч лет и, естественно, является одним из основных процессов, применяемых при разделении веществ в лабораторных и промышленных условиях. Поэтому ей следует отдать предпочтение и в первую очередь рассмотреть жидкие системы, находящиеся в равновесии с паром³.

² Следует отметить, что понятия «регулярный раствор», «атермический раствор» (см. ниже) в работах различных авторов нередко имеют различный смысл (подробнее см. гл. 5).

³ Различные варианты равновесия бинарный жидкий раствор—твердый раствор весьма многочисленны и специфичны. Обычно их рассматривают в литературе, посвященной правилу фаз [63, 70].

Существуют растворы, которые при заданных температуре или давлении в состоянии равновесия имеют различные составы жидкости и пара во всем интервале концентраций. Такие растворы называются **зеотропными**⁴, т. е. **раздельно кипящими**.

Растворы, у которых при данной температуре или давлении в состоянии равновесия состав жидкой фазы совпадает с составом пара, называются **azeотропными**, т. е. **нераздельно кипящими**. Точка на фазовой диаграмме, которая соответствует равенству составов жидкости и пара, называется **azeотропной точкой**.

Термодинамика не накладывает ограничений на число азеотропных точек в системе. В основном известны бинарные растворы с одной азеотропной точкой. При изучении системы $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ при температуре 224°C было найдено, что составы жидкости и пара одинаковы во всем интервале концентраций, т. е. система имеет бесчисленное множество азеотропных точек⁵. Полиazeотропизм был экспериментально обнаружен в системе $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{F}_6$, которая имеет две азеотропные точки⁶.

Зеотропные системы, состоящие из одной жидкой фазы, называются **гомозеотропными**; состоящие из двух жидких фаз — **гетерозеотропными**.

Гомозеотропные системы, в свою очередь, делятся на:

1) идеальные — подчиняющиеся закону Рауля (например, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) (§ 2.2), рис. 4.1а;

2) положительные — имеющие положительные отклонения от закона Рауля (например, $\text{CCl}_4-\text{CHCl}_3$), рис. 4.1б;

3) отрицательные — имеющие отрицательные отклонения от закона Рауля (например, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CHCl}_3$), рис. 4.1в.

Из положительных и отрицательных гомозеотропов имеет смысл выделить так называемые **тангенциальные гомозеотропы** — системы, у которых изотермы или соответственно изобары расположены почти тангенциально относительно горизонтальных прямых, проведенных через точки, соответствующие давлению пара или температуре кипения чистого компонента (см. рис. 4.1г, 4.1д). В таких системах при $x_1 \gg x_2$ или $x_2 \ll x_1$ различие в составах жидкости и пара мало, и поэтому они весьма неудачные объекты при ректификации. Примером тангенциального гомозеотропа является система бензол — гептан, для которой в табл. 6 приведены данные по равновесию жидкость — пар⁷.

Любой гомозеотропный раствор (рис. 4.1) кипит при температуре ниже температуры кипения менее летучего компонента, но выше температуры кипения более летучего компонента. Таким об-

⁴ Применяемый иногда термин «неazeотропные системы» означает не что иное, как зеотропные системы, и с точки зрения словообразования неудачен.

⁵ Riesenfeld E. H., Chang T. L.//Z. Phys. Chem. 1936. Bd 33 B, N 1. S. 120.

⁶ Caw W. J., Swinton F. L.//Nature. 1966. Vol. 212, N 1. P. 283.

⁷ Sieg L.//Chem. Ind. Thechn. 1950. Vol. 22, N 1. P. 15; N 2. P. 322.

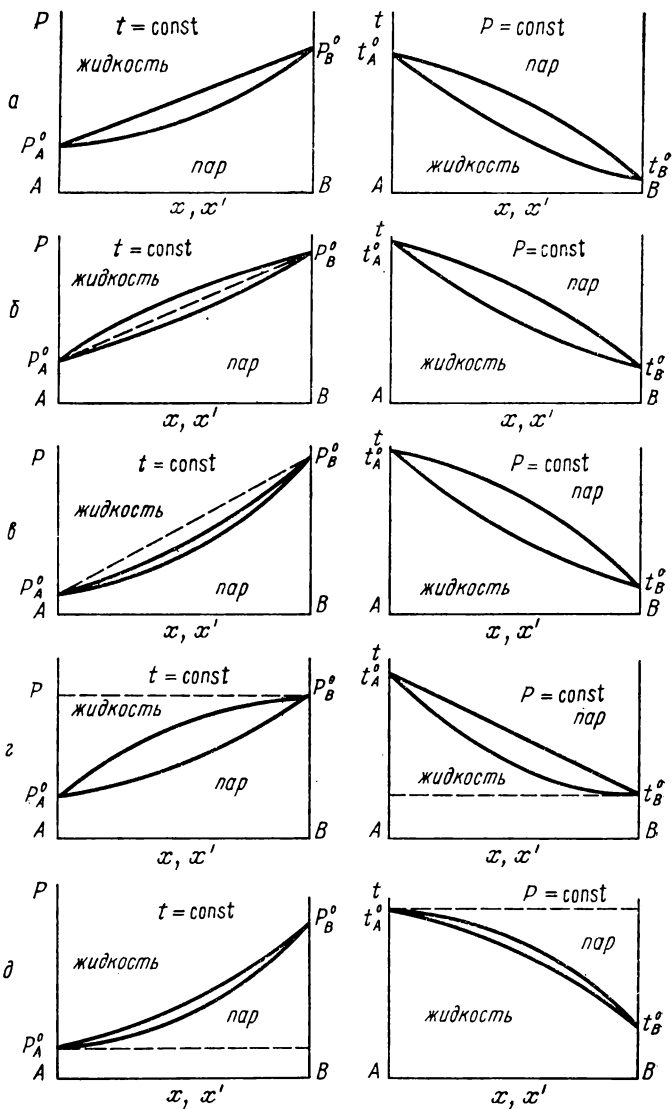


Рис. 4.1. Фазовые диаграммы равновесия жидкость — пар в бинарных гомозеотропных системах:
а) идеальные бинарные жидкие растворы; б) положительные отклонения от закона Рауля; в) отрицательные отклонения от закона Рауля; г) положительный тангенциальный зеотроп; д) отрицательный тангенциальный зеотроп

Таблица 6

Равновесие жидкость — пар в тангенциальной гомоэотропной системе
бензол (1) — гептан (2) ($P = 760$ мм рт. ст.)

x_1 , мол. %	89,4	93,4	93,5	93,6	98,0	98,5	100
x'_1 , мол. %	91,5	94,6	94,7	94,6	98,2	98,6	100
t , °C	80,45	80,27	80,25	80,22	80,12	80,15	80,12

разом, температура кипения гомоэотропного раствора монотонно возрастает с увеличением концентрации менее летучего компонента.

То же самое происходит в случае гетероэотропного раствора, но только в том интервале концентраций, где раствор однородный. При появлении второй жидкой фазы в таких растворах устанавливаются постоянная концентрация пара и постоянная температура кипения, находящаяся между температурами кипения обоих компонентов (рис. 4.2).

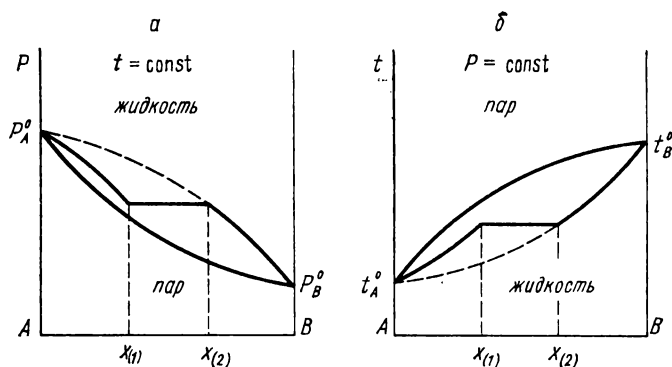


Рис. 4.2. Изотерма (а) и изобара (б) бинарного гетероэотропного раствора; $x_{(1)}-x_{(2)}$ — область расслаивания раствора на две фазы

Примером гетероэотропных растворов может служить система метанол—декан, для которой в табл. 7 приведены данные по равновесию жидкость—пар⁸.

Рассмотрим теперь азеотропные системы. Первые бинарные азеотропы открыл Дальтон в 1810 г. Он заметил, что в конце перегонки водных растворов соляной и азотной кислот температура кипения и состав дистиллята остаются неизменными. Долгое вре-

⁸ Огородников С. К., Коган В. Б., Немцев М. С. // Журн. прикл. хим., 1960. Т. 34, № 10. С. 2685.

Таблица 7

Равновесие жидкость — пар в гетерозеотропной системе CH_3OH (1) — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (2) при $P = 760$ мм рт. ст.

x_1 , мол. %	10	20	30	40	50	60	70	80	90
x'_1 , мол. %	97,83	97,96	97,90	97,90	97,91	97,92	97,92	97,94	98,15
t , °C	66,00	64,85	64,85	64,85	64,85	64,85	64,85	64,85	64,80

мя считали, что азеотропные растворы встречаются редко. В. Оствальд в учебнике по общей химии, изданном в 1899 г., чтобы подчеркнуть необычность явления, называл азеотропные смеси «исключительными растворами». На самом деле азеотропия — весьма распространенное явление: по современным данным около 50% жидких систем азеотропны.

Азеотропные системы, состоящие из одной жидкой фазы, называются гомоазеотропными, состоящие из двух жидких фаз — гетероазеотропными. Гомоазеотропные системы могут быть положительными и отрицательными. Положительные гомоазеотропы на изотерме в азеотропной точке имеют максимум, а на изобаре — минимум. Отрицательные гомоазеотропы обладают соответственно обратными свойствами. Среди бинарных растворов преобладают положительные гомоазеотропы, отрицательные составляют менее 10% от общего числа известных азеотропов.

Если азеотропная точка соответствует малым концентрациям одного из компонентов (обычно до 2 мол. %), то такие азеотропы называются тангенциальными. Они также могут быть положительными или отрицательными.

Примером положительного тангенциального азеотропа может служить система гексан—бензол. В этой системе до концентрации примерно 85 мол. % гексана составы равновесных фаз заметно различаются. При дальнейшем увеличении концентрации гексана содержание его в жидкости и в паре становится настолько близким, что обычными методами определить составы фаз невозможно. Различие в составах сосуществующих фаз удалось установить с помощью введения радиоактивного изотопа углерода в бензол, что позволило определить концентрации жидкости и пара с точностью до тысячных долей процента⁹. Данные по равновесию жидкость—пар в этой системе приведены в табл. 8.

Из представленных в табл. 8 данных видно, что азеотропная точка в системе гексан—бензол расположена в интервале концентраций 99,781 — 99,796 мол. % гексана.

Ранее было упомянуто, что идеальные жидкие бинарные системы также могут быть азеотропными. В этом можно убедиться сле-

⁹ Brzostowski W. // Bull. Acad. Polon. sci. Ser. Chem., Geol., Geogr. 1961. Vol. 9, N 3. P. 471.

Таблица 8

Равновесие жидкость — пар в тангенциальной гомоазеотропной системе
 $C_6H_{14}(1) - C_6H_6(2)$ при $P = 760$ мм рт. ст.

x_1 мол. %	98,920	99,781	99,796	99,817	99,885	100
x'_1 , мол. %	98,970	99,784	99,790	99,791	99,841	100
t , °C	68,75	68,74	68,74	68,74	68,74	68,76

дующим образом. Запишем для каждого компонента выражения для парциальных давлений при помощи законов Рауля и Дальтона:

$$P_1 = P_{01}x_1 = Px'_1,$$

$$P_2 = P_{02}(1 - x_1) = P(1 - x'_1). \quad (4.4)$$

Пусть первый компонент будет менее летучим, тогда $P_{01} < P_{02}$ и $x'_1 < x_1$. Поделив равенства (4.4) друг на друга, получим

$$\frac{(1 - x'_1)x_1}{x'_1(1 - x_1)} = \frac{P_{02}}{P_{01}} = \alpha_0 > 1. \quad (4.5)$$

Величина α_0 называется относительной летучестью, или коэффициентом разделения. В идеальных системах коэффициент разделения является функцией только температуры. Поэтому может возникнуть ситуация, когда давление насыщенного пара первого компонента с увеличением температуры растет быстрее, чем второго. Следовательно, возможно существование температуры, при которой значение P_{01} станет равным P_{02} . Тогда $\alpha_0 = 1$ и, следовательно, $x = x'$ во всем интервале концентраций, т. е. в системе имеется бесчисленное множество азеотропных точек (рис. 4.3).

Наиболее вероятно существование азеотропизма такого рода в бинарных растворах изотопов и растворах, молекулы которых содержат различные изотопы одного и того же элемента (растворы «изотопических» молекул), поскольку разница в теплотах испарения компонентов при переходе из жидкости в пар в этих растворах мала, и при соответственном изменении указанных свойств с температурой возможно состояние, когда $P_{01} = P_{02}$.

Кроме того, известно, что в растворах изотопов, за исключением гелия и водорода (см. § 2.6), жидкую фазу, как правило, можно считать идеальным раствором. В табл. 9 приведены значения азеотропных температур для некоторых бинарных растворов «изотопических» молекул.

Рассмотренные типы фазовых диаграмм гомоазеотропных растворов изображены на рис. 4.4.

Таблица 9

Азеотропные температуры бинарных растворов «изотопических» молекул

Система	$^{14}\text{N}_2\text{—}^{16}\text{N}_2$	$^{14}\text{NH}_3\text{—}^{15}\text{NH}_3$	$\text{NH}_3\text{—ND}_3$	$\text{H}_2^{16}\text{O—H}_2^{18}\text{O}$	$\text{H}_2\text{O—D}_2\text{O}$	$^{11}\text{BCl}_3\text{—}^{10}\text{BCl}_3$
Азеотропная температура T, K	124	298	370	440—490	497	207

Если положительные отклонения от закона Рауля велики, то в некотором интервале концентраций может происходить расслаивание на две сосуществующие жидкие фазы — 1 и 2. Две жидкие фазы и пар находятся в равновесии. В состоянии равновесия

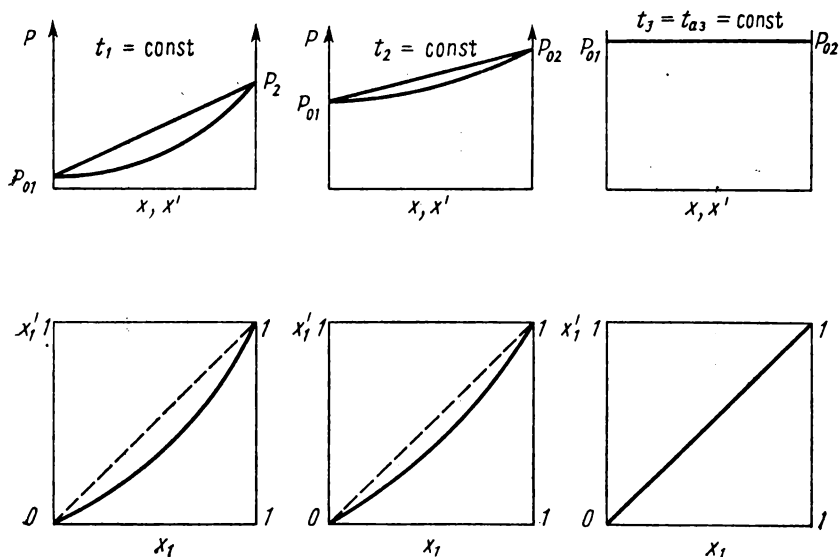


Рис. 4.3. Азеотропизм в идеальных жидких растворах

химические потенциалы компонентов во всех фазах одинаковы. Следовательно, парциальные давления компонентов над каждой фазой одинаковы:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_{01}(x_1y_1)^{(1)} = Px_1^{(1)} = P_{01}(x_1y_1)^{(2)} = Px_1^{(2)}, \\ P_2 &= P_{02}(x_2y_2)^{(1)} = Px_2^{(1)} = P_{02}(x_2y_2)^{(2)} = Px_2^{(2)}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Из соотношений (4.6) следует

$$\begin{aligned} (x_1y_1)^{(1)} &= (x_1y_1)^{(2)}, \quad x_1^{(1)} = x_1^{(2)} = x_1', \\ (x_2y_2)^{(1)} &= (x_2y_2)^{(2)}, \quad x_2^{(1)} = x_2^{(2)} = x_2'. \end{aligned} \quad (4.7)$$

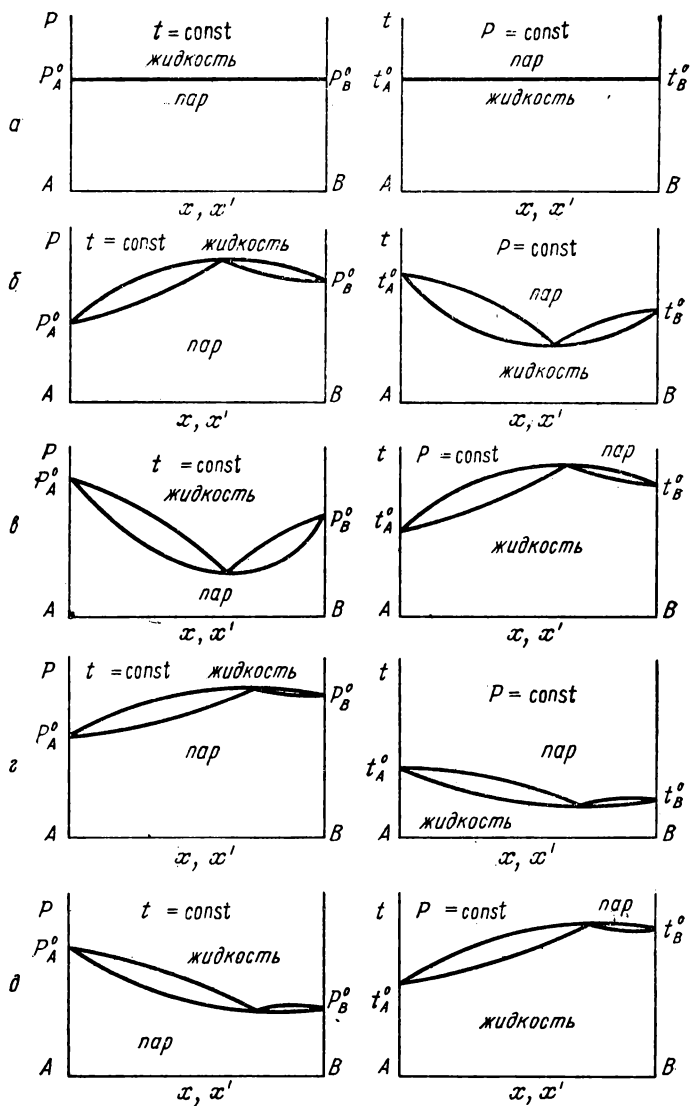


Рис. 4.4. Фазовые диаграммы равновесия жидкость—пар би-
нарных гомоазеотропных растворов:
а) идеальный азеотропный бинарный раствор; б) положи-
тельный гомоазеотропный раствор; в) отрицательный гомо-
азеотропный раствор; г) положительный тангенциальный го-
моазеотропный раствор; д) отрицательный тангенциальный
гомоазеотропный раствор

Таким образом, составы пара над обеими сосуществующими жидкими фазами одинаковы.

Суммарные (брутто) концентрации компонентов в жидких фазах — x_1^* и x_2^* — определяются при помощи соотношений

$$x_1^* = \frac{x_1^{(1)}n^{(1)} + x_1^{(2)}n^{(2)}}{n^{(1)} + n^{(2)}}, \quad 1 - x_1^* = x_2^* = \frac{x_2^{(1)}n^{(1)} + x_2^{(2)}n^{(2)}}{n^{(1)} + n^{(2)}}, \quad (4.8)$$

где $x_i^{(i)}, x_2^{(i)}$ ($i=1, 2$) — мольные доли первого и второго компонентов в жидкой фазе i , $n^{(1)}, n^{(2)}$ — количества молей сосуществующих жидких фаз.

Из соотношений (4.8) следует, что брутто-концентрация жидкости x_1^* может изменяться в пределах, определяемых неравенством

$$x_1^{(1)} \geq x_1^* \geq x_1^{(2)}, \quad (4.9a)$$

в случае, если фаза 1 богаче веществом 1, и в пределах, определяемых неравенством

$$x_1^{(1)} \leq x_1^* \leq x_1^{(2)}, \quad (4.9b)$$

если фаза 2 богаче веществом 1.

Состав паровой фазы при изменении брутто-концентрации жидкости в пределах, определяемых неравенствами (4.9), остается постоянным, причем согласно (4.6)

$$\frac{x_2'}{x_1'} = \frac{P_{02}}{P_{01}} \cdot \frac{(x_2\gamma_2)^{(1)}}{(x_1\gamma_1)^{(1)}} = \frac{P_{02}}{P_{01}} \cdot \frac{(x_2\gamma_2)^{(2)}}{(x_1\gamma_1)^{(2)}}.$$

Такие гетерогенные системы имеют при переменной брутто-концентрации двухфазного жидкого раствора постоянную концентрацию пара. Если брутто-концентрация x_1^* совпадает с составом пара, то тогда имеем гетероазеотроп.

Изотермы и изобары гетероазеотропных растворов состоят из двух кривых и средней прямой линии, параллельной оси концентраций, которая называется гетероазеотропной линией (рис. 4.5).

В настоящее время известны только положительные гетероазеотропные растворы. Существование отрицательных гетероазеотропных растворов, по-видимому, маловероятно.

Все растворы, состав которых соответствует любой точке на гетероазеотропной линии, кипят при постоянной минимальной (для данного раствора) температуре. Дистиллят имеет постоянный состав и изображается точкой на гетероазеотропной линии. Концентрация жидкой фазы при переходе вдоль гетероазеотропной линии непрерывно изменяется от значений меньших, чем концентрация в паре, до больших значений.

Таким образом, существует концентрация жидкой фазы, совпадающая с концентрацией данного компонента в паре. Примером гетероазеотропной смеси является система $\text{H}_2\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Таблица 10

Равновесие жидкость — пар в гетероазеотропной смеси H_2O — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ [72]

x_1 , мол. %	17,3	23,2	28,8	35,8	48,7	55,1	58,0	62,8	69,0
x'_1 , мол. %	53,4	60,5	65,4	69,3	73,9	75,1	75,2	75,8	75,8
t , °C	101,0	98,5	96,7	95,2	93,6	93,1	93,0	92,9	92,9
x_1 , мол. %	72,8	74,2	75,8	91,3	92,7	98,6	99,3	99,6	100,0
x'_1 , мол. %	75,8	75,8	75,8	75,8	75,8	76,0	83,2	88,3	100,0
t , °C	92,9	92,9	92,9	92,9	92,9	93,2	95,2	96,8	100,0

Данные по равновесию жидкость—пар в этой системе приведены в табл. 10.

При изменении давления гетероазеотропная линия может сокращаться и превращаться в азеотропную точку. На рис. 4.6 показаны стадии перехода гетероазеотропного раствора (1, 2, 3, 4, 5) в гомоазеотропный раствор (2', 3', 4') с переходными точками F и $1'$.

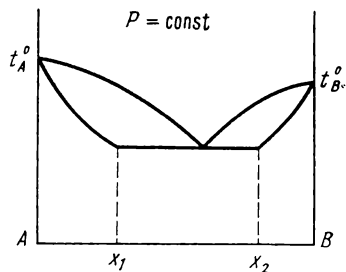


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма равновесия жидкость — пар бинарного раствора, образующего гетероазеотроп; $x_{(1)}-x_{(2)}$ — область расслаивания раствора на две жидкие фазы

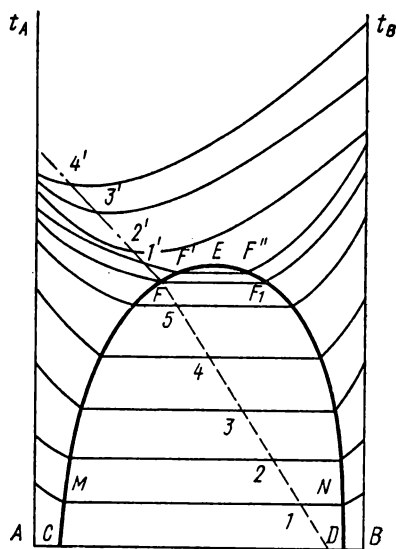


Рис. 4.6. Стадии перехода гетероазеотропного раствора в гомоазеотропный раствор при изменении давления: — линия изменения состава гомоазеотропного раствора; ----- линия изменения состава гетероазеотропного раствора

Точка F соответствует составу жидкой фазы, которая находится в равновесии с другой жидкой фазой F_1 , и составу гомоазеотропного раствора, сосуществующего с любым составом на горизонтальном участке изобары температур кипения FF' ; такой гомоазеотропный раствор может быть образован при соответствующем давлении. В точке $1'$ состав азеотропа лежит за пределами двухфазной области на кривой, являющейся продолжением горизонтального отрезка $F'F''$. Для других гетерогенных систем точка 1 может находиться в левой стороне диаграммы вблизи точки M , а точка 5 переместиться к правой стороне кривой взаимной растворимости. Точка перехода гетероазеотропного раствора в гомоазеотропный раствор может совпадать с критической точкой расслаивания E .

При кипении смеси, состоящей из практически неразстворимых жидкостей, состав пара остается постоянным во всем интервале концентраций жидкой фазы, а давление насыщенного пара равно сумме давлений пара чистых компонентов. Следовательно, такие смеси также являются гетероазеотропными.

На рис. 4.7 приведена схема классификации бинарных жидких растворов по типу фазовых диаграмм.

Следует отметить, что возможно совмещение отдельных простых типов растворов. Известны гетероа-

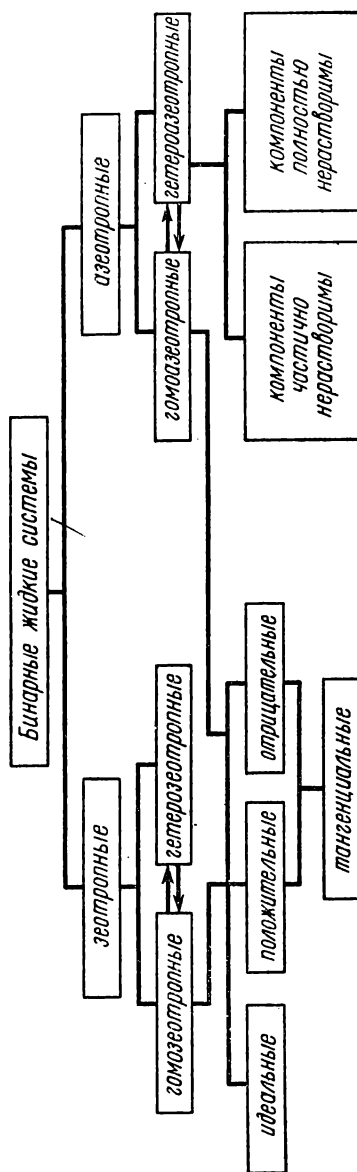


Рис. 4.7. Классификация бинарных жидких растворов по типу равновесных фазовых диаграмм жидкость—пар. Стрелками отмечены возможные взаимные переходы при изменении температуры и давления

зеотропные системы, компоненты которых частично не растворимы друг в друге, и имеется азеотропная точка в гомогенной области. Примерами последних систем являются водные растворы метилэтилкетона, вторичного бутанола, диэтилового эфира, изомасляного и изовалерианового альдегида¹⁰.

Растворы, содержащие более двух компонентов, в общем случае не укладываются в приведенную классификацию. Например, в трехкомпонентном растворе два компонента могут образовывать отрицательный азеотроп, а третий — положительный с каждым из двух первых [103].

§ 4.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим связь термодинамических свойств растворов с концентрацией при постоянной температуре. В этом случае термодинамическое равновесие в системе определяется одним из следующих двух условий:

$$\delta F_{T,V}=0, \delta^2 F_{T,V}>0; \quad (4.10)$$

$$\delta G_{T,P}=0, \delta^2 G_{T,P}>0. \quad (4.11)$$

В соответствии с (4.10), (4.11) в состоянии равновесия энергия Гельмгольца или энергия Гиббса раствора имеют минимальное значение. Разность между энергией Гельмгольца (или энергией Гиббса) чистых компонентов и энергией Гельмгольца (или энергией Гиббса) раствора равна работе образования раствора. В свою очередь, работа образования раствора тесно связана со структурой раствора и характером межмолекулярных взаимодействий компонентов раствора.

Поэтому в качестве исходных величин, описывающих термодинамические свойства растворов, целесообразно пользоваться энергией Гиббса G или энергией Гельмгольца F .

Энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F , как и значения других термодинамических потенциалов, могут быть определены с точностью до некоторой постоянной величины — энергии стандартного состояния, абсолютная величина которой остается неизвестной. Поэтому в теории растворов рассматриваются не абсолютные величины G или F , а разность значений этих функций в данном и некотором стандартном состоянии:

$$\Delta G = G^M = G - G^{\text{ст}}, \Delta F = F^M = F - F^{\text{ст}}. \quad (4.12)$$

Таким образом, функции смешения F^M , G^M характеризуют изме-

¹⁰ Алцыбаева А. И., Белоусов В. П. и др. // ЖФХ. 1965. Т. 38, № 1. С. 5; Морачевский А. Г. и др. // ЖФХ. 1965. Т. 38. С. 1262; Соколов Е. Н., Морачевский А. Г. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1967. Т. 22, № 1. С. 98.

нение энергии Гельмгольца или энергии Гиббса по сравнению с их значениями в некотором (вообще говоря, произвольно выбранном) стандартном состоянии.

Наибольшее распространение на практике получили следующие два способа выбора стандартных состояний (см. также § 1.3).

1. В качестве стандартного состояния выбираются чистые компоненты при температуре, равной температуре раствора. Такая система сравнения называется симметричной.

2. В качестве стандартного состояния выбирается бесконечно разбавленный раствор. Такая система сравнения называется несимметричной.

Каждому из приведенных выше двух способов выбора стандартного состояния соответствует свое представление об идеальном растворе как эталоне сравнения.

В первом способе выбора стандартного состояния термодинамические свойства неидеального раствора сравнивают со свойствами гипотетического идеального раствора, который получился бы в результате смешения компонентов данного раствора, если бы такое смешение не сопровождалось изменением объема и тепловым эффектом, а энтропия смешения была равна изменению энтропии при образовании идеального раствора, т. е.

$$S_m^M = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (4.13)$$

где S_m^M — мольная энтропия смешения.

Во втором способе термодинамические свойства неидеального раствора сравнивают со свойствами гипотетического идеального раствора, который по своим термодинамическим свойствам являлся бы аналогом бесконечно разбавленного раствора. Этот гипотетический идеальный раствор мог бы смешиваться с бесконечно разбавленным неидеальным раствором без теплового эффекта и изменения объема, причем энтропия смешения определялась бы уравнением (4.13). Таким образом, этот гипотетический идеальный раствор по ряду своих свойств был бы сходен с растворителем. Такой гипотетический идеальный раствор можно назвать идеальным раствором, соответствующим растворителю.

Термодинамические функции, характеризующие состояние растворов, т. е. F^M , G^M , H^M , S^M и т. д., могут быть найдены с помощью измерений давления пара, растворимости, эдс, распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями, а также других методов. Основные способы нахождения важнейших термодинамических функций неидеальных растворов будут рассмотрены в § 4.7.

Наиболее распространены два метода представления термодинамических функций растворов. Один из них состоит в использовании активностей a_i или коэффициентов активности γ_i в качестве исходных величин для выражения остальных термодинамических функций раствора.

Другой метод состоит в использовании так называемых «избыточных» термодинамических функций F^E , G^E , S^E , H^E и т. д., представляющих собой разность между значениями F , G , S , H и т. д., для неидеального и соответствующего ему гипотетического идеального раствора при тех же значениях температуры, концентрации и давления (или объема).

Первый способ был введен Льюнсом в 1907 г., второй способ был предложен Скэтчардом в 1931 г.

§ 4.4. ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НЕИДЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ АКТИВНОСТЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Значение активности и коэффициента активности компонентов раствора, как отмечалось, зависит от выбора стандартного состояния.

Если в качестве стандартного состояния для любого из компонентов раствора выбрано состояние чистого компонента, то тогда активность и коэффициент активности определяются с помощью следующего соотношения:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln a_i = \mu_{0i} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

$$(i = 1, 2, \dots, k), \quad (4.14)$$

где μ_i — химический потенциал компонента i в растворе, μ_{0i} — химический потенциал чистого вещества i при тех же значениях T и P (или V), т. е. в стандартном состоянии.

Концентрации компонентов в уравнении (4.14) выражены в мольных долях. Однако это необязательно. Можно концентрацию выражать любым другим способом. Тогда числовое значение коэффициента активности будет соответственно изменяться таким образом, чтобы произведение концентрации на коэффициент активности оставалось равным a_i . Следовательно, числовая величина коэффициента активности определяется не только выбором стандартного состояния, но и способом выражения состава раствора.

Поскольку

$$\mu_{0i} + RT \ln x_i = \mu_i^{\text{ид}}, \quad (4.15)$$

где $\mu_i^{\text{ид}}$ — химический потенциал компонента i в идеальном гипотетическом растворе, соотношение (4.14) можно записать так:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_i. \quad (4.16)$$

Следовательно, если концентрации выражены в мольных долях, то коэффициент активности характеризует отклонение химического потенциала, а значит, и других термодинамических свойств компонента i от свойств этого компонента в соответствующем ему гипотетическом идеальном растворе.

Из соотношений (4.14) несложно получить следующие выражения для парциальных мольных величин компонента i в неидеальном растворе:

$$V_i^* = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}} = V_{0i} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}}, \quad (4.17)$$

$$S_i^* = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}} = S_{0i} - R \ln a_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}, \quad (4.18)$$

$$H_i^* = \mu_i + TS_i^* = H_{0i} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}, \quad (4.19)$$

где V_i^* , S_i^* , H_i^* — парциальные мольные объем, энтропия и энтальпия компонента i .

Из уравнений (4.17), (4.19) следует, что зависимость коэффициентов активности от температуры и давления описывается уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}} = - \frac{\Delta H_i^*}{RT^2}, \quad (4.20)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}} = \frac{\Delta V_i^*}{RT}, \quad (4.21)$$

где $\Delta H_i^* = H_i^* - H_{0i}$, $\Delta V_i^* = V_i^* - V_{0i}$ — разности парциальных мольных энтальпий и объемов i -го компонента в растворе и в стандартном состоянии.

Изменение объема, энтропии, энтальпии, энергии Гиббса при образовании одного моля неидеального раствора определяется соотношениями:

$$V_m^M = V - \sum_{i=1}^k x_i V_{0i} = RT \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}}, \quad (4.22)$$

$$S_m^M = S - \sum_{i=1}^k x_i S_{0i} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i - RT \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}, \quad (4.23)$$

$$H_m^M = H - \sum_{i=1}^k x_i H_{0i} = -RT^2 \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}, \quad (4.24)$$

$$G_m^M = G - \sum_{i=1}^k x_i \mu_{0i} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i. \quad (4.25)$$

Рассмотрим теперь зависимость активности и коэффициента активности от концентрации. Рис. 4.8—4.11 дают представление о концентрационной зависимости активности и коэффициента ак-

тивности, когда для каждого из компонентов раствора в качестве стандартного состояния выбирается чистое вещество.

На рис. 4.8, 4.9 приведены графики активности и коэффициента активности в растворе бензол—метиловый спирт при 20° С.

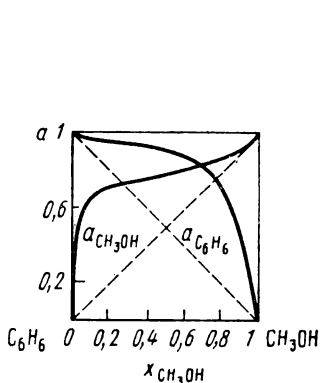


Рис. 4.8. Активности бензола и метилового спирта в растворах бензол (1)—метиловый спирт (2) при 20°С. Пунктирные линии соответствуют активностям компонентов в идеальном растворе [47]

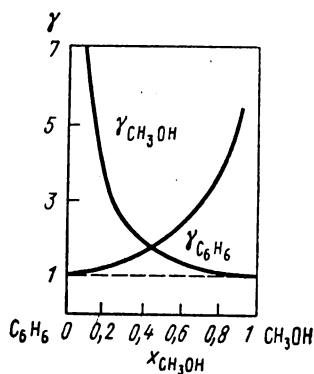


Рис. 4.9. Коэффициенты активности бензола и метилового спирта в растворах бензол (1) — метиловый спирт (2) при 20°С [47]

Как следует из рис. 4.8, 4.9, при всех концентрациях бензола и метилового спирта выполняются неравенства

$$a_i > x_i, \quad \gamma_i > 1. \quad (4.26)$$

Если для какого-либо компонента раствора (при указанном выше способе выбора стандартного состояния) выполняются неравенства (4.26), то говорят, что для данного компонента раствора имеют место положительные отклонения от идеальности.

Таким образом, в растворе бензол—метиловый спирт при 20°С для обоих компонентов имеют место положительные отклонения от идеальности. Положительные отклонения от идеальности наблюдаются также у растворов четыреххлористый углерод—метиловый спирт, ацетон—сероуглерод, хлорбензол—метиловый спирт и у многих других растворов неэлектролитов. Растворы солей и сплавов металлов (например, сплав Ag—Pb) также нередко характеризуются положительными отклонениями от идеальности.

На рис. 4.10, 4.11 приведены активности и коэффициенты активности в растворе ацетон—хлороформ. Как следует из рис. 4.10, 4.11, при всех концентрациях ацетона и хлороформа выполняются неравенства, обратные (4.26), т. е.

$$a_i < x_i, \quad \gamma_i < 1. \quad (4.27)$$

Если для какого-либо компонента раствора (при указанном выше способе выбора стандартного состояния) выполняются неравенства (4.27), то говорят, что для данного компонента раствора имеют место отрицательные отклонения от идеальности. Таким образом, в растворе ацетон—хлороформ для обоих компонентов имеют место отрицательные отклонения от идеальности.

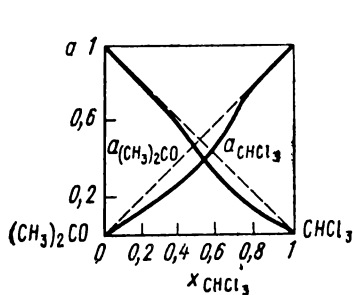


Рис. 4.10. Активности ацетона и хлороформа в растворах ацетон (1) — хлороформ (2) при 35°C [47]. Пунктирные линии соответствуют активностям компонентов в идеальном растворе

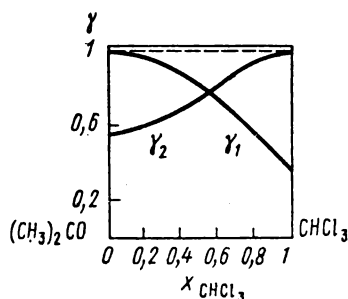


Рис. 4.11. Коэффициенты активности ацетона и хлороформа в растворах ацетон (1) — хлороформ (2) при 35°C [47]

Отрицательные отклонения от идеальности встречаются не менее часто, чем положительные. К растворам с отрицательными отклонениями от идеальности относятся, например, растворы хлороформ—этиловый эфир, вода—уксусная кислота, анилин—уксусная кислота, пиридин—уксусная кислота, вода—азотная кислота, сплавы Hg—K при 300°С, Sb—Zn при 785°С и многие другие системы.

Как положительные, так и отрицательные отклонения свойств реальных растворов от идеальности, как это следует из анализа результатов статистико-механических теорий растворов¹¹, могут быть обусловлены различными причинами. Упрощенная трактовка отклонений от идеальности состоит в следующем.

Если энергия взаимодействия между разнородными молекулами в растворе меньше, чем энергия взаимодействия однородных молекул, то это означает, что средняя энергия взаимодействия молекулы с окружающими ее молекулами в растворе меньше, чем в чистой жидкости. Уменьшение средней энергии взаимодействия в растворе приводит к увеличению вероятности перехода молеку-

¹¹ При статистико-механическом рассмотрении свойств растворов наиболее часто используются различные варианты так называемой «решеточной» модели раствора (см. [27, 31, 34, 47, 110, 134, 136]); при рассмотрении свойств ассоциированных неводных растворов — теории ассоциативных равновесий (см. [31, 66, 73, 109]).

лы из жидкой в паровую фазу, и, следовательно, в этом случае будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля. В противоположном случае, когда энергия взаимодействия разнородных молекул в растворе больше, чем однородных, средняя энергия взаимодействия молекулы с окружающими ее молекулами в растворе больше, чем в чистой жидкости; следовательно, в этом случае будут наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля¹².

В упомянутых «решеточных» моделях раствора различие в энергии взаимодействия однородных и разнородных молекул описывается с помощью эмпирического параметра ω_{AB} , называемого энергией взаимообмена:

$$\omega_{AB} = \frac{1}{2}(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}), \quad (4.28)$$

где u_{AB} , u_{AA} , u_{BB} — параметры, характеризующие потенциальную энергию взаимодействия разнородных (u_{AB}) и однородных (u_{AA} , u_{BB}) молекул.

Согласно сказанному, если

$$\omega_{AB} > 0, \quad (4.29)$$

то в растворе имеют место положительные отклонения от идеальности; если же выполняется неравенство

$$\omega_{AB} < 0, \quad (4.30)$$

то в растворе должны наблюдаться отрицательные отклонения от идеальности. Энергия взаимообмена является, вообще говоря, функцией температуры: $\omega_{AB} = \omega_{AB}(T)$. Значение энергии взаимообмена (а также каких-либо других параметров, фигурирующих в формулах «решеточных» моделей растворов) обычно подбирается таким образом, чтобы добиться наилучшего согласия теоретических соотношений и экспериментальных данных.

Из сказанного несложно понять, что в растворах с положительными отклонениями от идеальности энтальпия смешения чистых компонентов, как правило, будет положительной, а в растворах с отрицательными отклонениями от идеальности — отрицательной. Таким образом, в рамках изложенных весьма упрощенных представлений знак отклонения от закона Рауля и знак энтальпии смешения должен быть одинаков. Это совпадение нередко наблюдается на опыте.

¹² Отрицательные отклонения от идеальности могут иметь место и в том случае, когда энтальпия смешения мала и размеры молекул компонентов раствора достаточно сильно отличаются друг от друга (например, растворы высокомолекулярных веществ в низкомолекулярных жидкостях). Как правило, число способов, которыми может быть расположена молекула «полимера» в растворе, оказывается большим, чем число способов, которыми эта молекула может быть расположена в чистой жидкости, вследствие чего избыточная энтропия смешения (см. § 4.8) является положительной величиной.

Следует подчеркнуть, что наблюдаемые на опыте отклонения от идеальности обычно представляют собой суммарный результат действия различных факторов. Одновременное действие противоположных факторов особенно наглядно проявляется в растворах, в которых знак отклонений от закона Рауля изменяется с изменением концентрации.

Перемена знака отклонения от закона Рауля имеет место, например, в растворе пиридин—вода при 79°C (рис. 4.12). В интервале концентраций пиридина $(1-x) = 0 \div 0,59$ наблюдаются положительные ($\gamma_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} > 1$), а при больших концентрациях пиридина — отрицательные ($\gamma_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} < 1$) отклонения от закона Рауля.

Следует отметить также, что знак отклонения от закона Рауля может изменяться и при изменении внешних условий, т. е. температуры, давления и т. д.

Если в качестве стандартного состояния выбран бесконечно разбавленный раствор, то для растворителя (компонента 1) активность a_1^* и коэффициент активности γ_1^* по-прежнему определяются соотношением

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT \ln a_1^* = \mu_{01} + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1^*. \quad (4.31)$$

Для растворенных веществ активности и коэффициенты активности определяются следующим образом:

$$\mu_i = \mu_{0i} + C_i + RT \ln a_i \quad (i \geq 2) \quad (4.32)$$

или

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^*, \quad (4.33)$$

где $\mu_i^* = \mu_{0i} + C_i$. Согласно выводам теории бесконечно разбавленных растворов (см. гл. 3) при $\{x_i\} \rightarrow 0$ ($i \geq 2$)

$$\gamma_1^* \rightarrow 1, \quad \gamma_i^* \rightarrow 1 \quad (i \geq 2). \quad (4.34)$$

Величина μ_i^* определяется с помощью следующего соотношения, справедливого для бесконечно разбавленных растворов,

$$\mu_i^* = \lim_{(\{x_j\} \rightarrow 0, j \geq 2)} (\mu_i - RT \ln x_i). \quad (4.35)$$

Уравнение (4.33) можно записать в виде, аналогичном соотношению (4.16),

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_i^* \quad (i \geq 2), \quad (4.36)$$

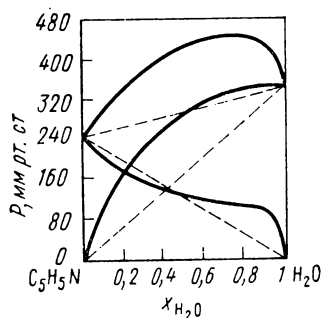


Рис. 4.12. Давление паров компонентов в растворе пиридин (1) — вода (2) при 79°C [3]

где $\mu_i^{*ид}$ — значение химического потенциала компонента i в гипотетическом идеальном растворе, являющемся аналогом бесконечно разбавленного раствора этого компонента, т. е. в идеальном растворе, соответствующем растворителю. Для того чтобы отличать этот выбор стандартного состояния, активности и коэффициенты активности в соотношениях (4.31) — (4.36) (и всюду в дальнейшем) записаны со звездочкой.

При данном способе выбора стандартного состояния парциальные мольные величины растворителя определяются соотношениями:

$$V_1^* = V_{01} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}}, \quad (4.37)$$

$$S_1^* = S_{01} - R \ln a_1^* - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}, \quad (4.38)$$

$$H_1^* = H_{01} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}. \quad (4.39)$$

В то время как для растворенных веществ, используя выражение (4.36), имеем

$$V_i^* = V_i^{*ид} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}}, \quad (4.40)$$

$$S_i^* = S_i^{*ид} - R \ln \gamma_i^* - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}, \quad (4.41)$$

$$H_i^* = H_i^{*ид} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^*}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}, \quad (4.42)$$

где $V_i^{*ид}$, $S_i^{*ид}$, $H_i^{*ид} = \mu_i^{*ид} + TS_i^{*ид}$ — парциальные мольные величины в гипотетическом идеальном растворе, являющемся аналогом бесконечно разбавленного раствора.

§ 4.5. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ В НЕСИММЕТРИЧНОЙ СИСТЕМЕ СРАВНЕНИЯ

Как уже отмечалось ранее, используя только термодинамические методы, нельзя установить вид зависимости коэффициента активности от концентрации. В принципе возможен любой вид зависимости, удовлетворяющий следующим двум условиям.

1) При разведении раствора коэффициенты активности всех компонентов $\gamma_i^* \rightarrow 1$ (см. (4.34)), следовательно,

$$\lim_{(\{x_j\} \rightarrow 0, j \geq 2)} \gamma_i^* = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (4.43)$$

Это условие есть следствие выбора бесконечно разбавленного раствора в качестве стандартного состояния.

2) Коэффициенты активности компонентов должны подчиняться уравнению Гиббса—Дюгема, которое для бинарной системы имеет следующий вид:

$$(1-x_2) \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0. \quad (4.44)$$

Интегрируя уравнение (4.44), находим

$$\ln \gamma_2^*(T, P, x_2) = - \int_0^{x_2} \frac{1-x_2'}{x_2'} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial x_2'} \right)_{T,P} dx_2'. \quad (4.45)$$

Зависимость логарифма коэффициента активности растворителя от мольной доли растворенного вещества, как показывает опыт, имеет обычно относительно простой вид и может быть описана эмпирическими уравнениями типа

$$\ln \gamma_1^* = \sum_l k_l x_2^{\lambda_l}, \quad (4.46)$$

в котором показатели степени λ_l могут быть как целыми, так и нецелыми числами¹³.

Так как при $x_2 \rightarrow 0$ $\ln \gamma_1^* \rightarrow 0$, то ясно, что все показатели степени λ_l в (4.46) больше нуля. Кроме того, можно показать, что λ_l не могут быть меньше или равны единице¹⁴:

$$\lambda_l > 1 \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (4.47)$$

При достаточно малых концентрациях растворенного вещества можно ограничиться первым членом ряда (4.46)

$$\ln \gamma_1^* \simeq k_1 x_2^{\lambda_1}. \quad (4.48)$$

Подставляя соотношение (4.48) в уравнение Гиббса—Дюгема (4.45), получаем

$$\ln \gamma_2^* = - \frac{k_1 \lambda_1}{\lambda_1 - 1} x_2^{\lambda_1 - 1} + k_1 x_2^{\lambda_1}. \quad (4.49)$$

Так как согласно (4.47) $\lambda_1 > 1$, то из соотношений (4.48), (4.49) следует, что при $k_1 > 0$

$$\gamma_1^* \geq 1, \quad \gamma_2^* \leq 1, \quad (k_1 > 0), \quad (4.50)$$

¹³ Следует отметить, что описание концентрационной зависимости коэффициента активности рядами типа (4.46) применимо, конечно, и в том случае, когда, в качестве стандартного состояния выбраны чистые вещества (см. § 4.6).

¹⁴ Если неравенства (4.47) не выполняются, то предельные законы бесконечно разбавленных растворов также не выполняются.

а при $k_1 < 0$

$$\gamma_1^* \leq 1, \quad \gamma_2^* \geq 1, \quad (k_1 < 0). \quad (4.51)$$

Разность между энергией Гиббса данного раствора и свободной энтальпией гипотетического идеального раствора, соответствующего растворителю (т. е. избыточная энергия Гиббса G^E (подробнее см. § 4.8)), в рассматриваемом случае равна

$$G_m^{*E} = G_m - G_m^{*ид} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln \gamma_i^* = -\frac{RTk_1x_2^{\lambda_1}}{\lambda_1 - 1}. \quad (4.52)$$

Если $k_1 > 0$, то в этом случае избыточная энергия Гиббса отрицательна:

$$G^{*E} < 0 \quad (4.53)$$

и согласно принятой в литературе терминологии имеют место положительные отклонения от идеальности.

Если $k_1 < 0$, то избыточная энергия Гиббса G^{*E} положительна:

$$G^{*E} > 0 \quad (4.54)$$

и в этом случае говорят об отрицательных отклонениях от идеальности¹⁵.

Чем больше раствор по свойствам приближается к свойствам гипотетического идеального раствора, соответствующего растворителю, тем меньше отличается от нуля G^{*E} . При прочих равных условиях G^{*E} тем меньше по абсолютной величине, чем больше показатель степени λ_1 (так как $x_2 \leq 1$). Следовательно, большие значения λ_1 характеризуют растворы, близкие к идеальным, и, наоборот, малые значения λ_1 имеют место в растворах, резко отличающихся от свойств гипотетического идеального раствора, соответствующего растворителю, уже при достаточно малых концентрациях растворенного вещества.

М. И. Шахпароновым [47] на основе анализа уравнений (4.48), (4.49) было показано, что в растворах могут существовать

¹⁵ Если в качестве стандартного состояния выбраны чистые вещества, то в этом случае классификация отклонений от идеальности обратна даваемой соотношениями (4.53), (4.54).

Именно, если

$$G^E > 0, \quad (1')$$

то говорят о положительных отклонениях от идеальности, а если

$$G^E < 0 \quad (2')$$

— об отрицательных отклонениях от идеальности.

Легко видеть, что если для каждого из компонентов раствора в некотором интервале концентраций имеют место положительные отклонения от идеальности, то в этом интервале концентраций выполняется и неравенство (1'), и, напротив, при отрицательных отклонениях от идеальности всех компонентов раствора справедливо неравенство (2').

Классификация отклонений, от идеальности на основе соотношений (4.53), (4.54), (1'), (2') относится к раствору в целом.

четыре основных типа зависимости коэффициента активности от концентрации.

Первый, «идеальный», тип зависимости соответствует случаю, когда $k_1=0$. В этом случае коэффициенты активности растворителя и растворенного вещества равны единице во всем диапазоне концентраций, где справедливо соотношение (4.49). В этом случае $G^{*E} \cong 0$. Такие растворы называют идеальными.

Второй, «полуидеальный», тип зависимости имеет место, если $\lambda_1 > 2$, $k_1 \neq 0$. Эти растворы уже при сравнительно больших концентрациях по своим свойствам совпадают со свойствами бесконечно разбавленного раствора. Так как $\lambda_1 > 2$, то в этом случае

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial x_2} = 0. \quad (4.55)$$

Если $k_1 > 0$ (случай 2а), то согласно (4.50) коэффициент активности растворителя при всех концентрациях больше единицы ($\gamma_1^* > 1$), а коэффициент активности растворенного вещества меньше единицы ($\gamma_2^* < 1$). Этот случай имеет место в растворах вода (1)—метилловый спирт (2), расплавах AgBr (1)— PbBr_2 (2) при температурах 500—550°С, PbBr_2 (1)— ZnBr_2 (2) (рис. 4.13).

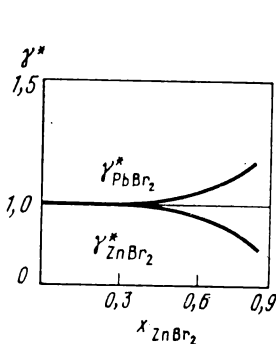


Рис. 4.13. Зависимость коэффициентов активности компонентов от концентрации — случай 2а ($k_1 > 0$, $\lambda_1 > 2$). Расплав PbBr_2 — ZnBr_2 при 500°С ($k_1=0,4$, $\lambda_1=4$) [47]: $\ln \gamma_1^* = 0,4 x_2^4$, $\ln \gamma_2^* = 0,4 x_2^4 - 0,533 x_2^3$

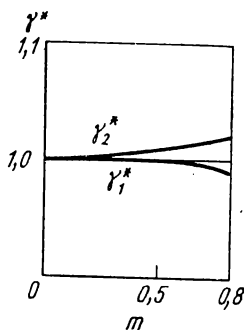


Рис. 4.14. Зависимость коэффициентов активности компонентов от концентрации — случай 2б. Раствор вода (1)—маннит (2) при 20°С (m — число молей маннита на 1000 г воды) [47]

Если $k_1 < 0$ (случай 2б), то согласно (4.51) коэффициент активности растворителя при всех концентрациях меньше единицы ($\gamma_1^* < 1$), а коэффициент активности растворенного вещества — больше единицы ($\gamma_2^* > 1$). Этот случай имеет место в растворах вода (1)—глицерин (2), вода (1)—маннит (2) (рис. 4.14).

Третий, «регулярный», тип зависимости коэффициента активности от концентрации ($\lambda_1=2$, $k_1 \neq 0$) имеет место в растворах, которые по своим свойствам отличаются от свойств предельно разбавленных растворов даже при малых концентрациях. В этом случае

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial x_2} = -2k_1. \quad (4.56)$$

Пусть $k_1 > 0$ (случай 3а). Этому случаю соответствуют растворы вода (1)—этиловый спирт (2), вода (1)—бутиловый спирт (2), вода (1)—ацетон (2), вода (1)—синильная кислота (2), жидкие сплавы Cd (1)—Zn (2) (рис. 4.15) и т. д.

Так, например, зависимость γ_1^* и γ_2^* от концентрации в системе H_2O (1)— HCN (2) описывается эмпирическими соотношениями

$$\ln \gamma_1^* = 1,87x_2^2, \quad \ln \gamma_2^* = 1,87x_2^2 - 3,74x_2^3. \quad (4.57)$$

Случай 3б ($k_1 < 0$) имеет место в растворах муравьиная кислота (1)—вода (2), сплавах Hg (1)—K (2) (рис. 4.16).

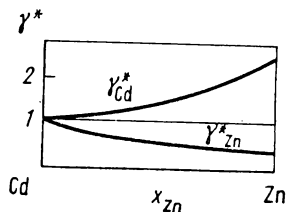


Рис. 4.15. Зависимость коэффициентов активности компонентов от концентрации — случай 3а ($k_1 > 0$). Расплав Cd (1) — Zn (2) [47].

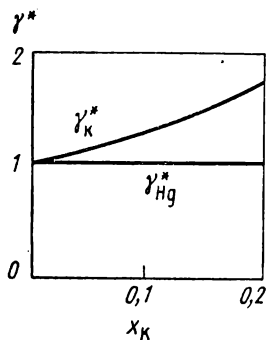


Рис. 4.16. Зависимость коэффициента активности компонентов от концентрации — случай 3б ($k_1 < 0$). Расплав Hg (1) — K (2) при 25°C [47]:

$$\begin{aligned} \log \gamma_1^* &= -13,85 x_2^2, \\ \log \gamma_2^* &= -13,85 x_2^2 + 27,70 x_2 \end{aligned}$$

Четвертый, «дебаевский», тип зависимости коэффициентов активности от концентрации характеризуется тем, что в уравнении (4.48) $1 < \lambda_1 < 2$. Следовательно, в этом случае

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial x_2} = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial x_2} = \pm \infty. \quad (4.58)$$

Случай 4а ($k_1 > 0$) характерен для растворов сильных электролитов в воде и многих неводных растворителях (подробнее см. [19, 39, 47, 89]). На рис. 4.17 приведены соответствующие графики для системы вода (1)—азотнокислый аммоний (2) при 0°С. Кривые $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*$ и $\gamma_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^*$ в интервале концентраций от $x_2=0$ до $x_2=0,06$ (что составляет около 4 молей NH_4NO_3 на 1 дм³ H_2O) удовлетворительно описываются эмпирическими уравнениями

$$\ln \gamma_1^* = 1,5x_2^{1,5}, \quad \ln \gamma_2^* = 1,5x_2^{1,5} - 4,5x_2^{0,5}. \quad (4.59)$$

Случай 4б ($k_1 < 0$), вероятно, имеет место в растворах пирокатехин (1)—этиловый спирт (2).

Таким образом, 4-й тип зависимости наблюдается в таких растворах, которые по свойствам резко отклоняются от свойств бесконечно разбавленных растворов даже при малых концентрациях растворенного вещества.

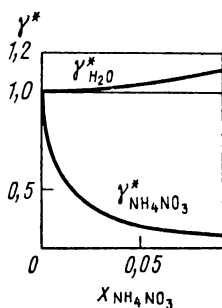


Рис. 4.17. Зависимость коэффициентов активности компонентов от концентрации — четвертый, «дебаевский», тип зависимости — случай 4а. Раствор вода (1) — азотнокислый аммоний (2) при 0°С [47]

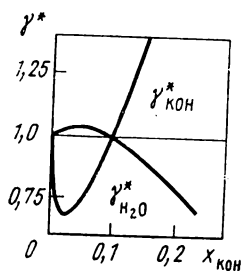


Рис. 4.18. Зависимость коэффициентов активности компонентов от концентрации в растворах H_2O (1)— KOH (2) при 25°С [47]

Приведенные четыре типа концентрационной зависимости коэффициентов активности можно рассматривать как основу для классификации растворов по зависимости их термодинамических свойств от концентрации при заданных внешних условиях¹⁶. Следует, однако, подчеркнуть, что, как показывает опыт, в ряде случаев зависимость γ_1^* и γ_2^* от x_2 имеет более сложный вид.

¹⁶ При изменении внешних условий (например, температуры) может наблюдаться переход от одного типа концентрационной зависимости к другой. Так, например, коэффициент активности раствора PbBr_2 (1) — ZnBr_2 (2) при 400°С отвечает случаю 3а, а при 500°С — случаю 2а (см. рис. 4.13).

В частности, наблюдаются случаи, когда γ_1^* и γ_2^* проходят через экстремум и при дальнейшем увеличении концентрации растворенного вещества пересекают линию $\gamma^*=1$. Такая концентрационная зависимость коэффициентов активности от концентрации имеет место в растворах: H_2O (1)— KOH (2) (рис. 4.18), H_2O (1)— HCl (2), H_2O (1)— NaCl (2), этиловый спирт (1)—резорцин (2) при 25°C , ацетон (1)—резорцин (2) при $+5^\circ\text{C}$ и т. д. Обычно при данном типе зависимости коэффициентов активности от концентрации при малых x_2 имеют место положительные отклонения от идеальности.

Ход зависимости γ_1^* и γ_2^* от концентрации в растворах H_2O (1)— KOH (2) и др. (см. выше) показывает, что уравнение (4.48), учитывающее только первый член разложения в ряд (4.46), в этих случаях перестает быть применимым уже при сравнительно малых концентрациях. В этих случаях необходимо учитывать по крайней мере два члена разложения (4.46):

$$\ln \gamma_1^* = k_1 x_2^{\lambda_1} + k_2 x_2^{\lambda_1+1}. \quad (4.60)$$

Тогда

$$\ln \gamma_2^* = -\frac{k_1 \lambda_1}{\lambda_1 - 1} x_2^{\lambda_1-1} + \left(k_1 - k_2 \frac{\lambda_1 + 1}{\lambda_1} \right) x_2^{\lambda_1} + k_2 x_2^{\lambda_1+1}, \quad (4.61)$$

$$G^{*E} = -\frac{RTk_1}{\lambda_1 - 1} x_2^{\lambda_1} - \frac{RTk_2}{\lambda_1} x_2^{\lambda_1+1}. \quad (4.62)$$

Предположим, что k_1 и k_2 имеют разные знаки. В этом случае первый и второй члены (4.62) оказывают противоположное влияние на знак избыточной свободной энтальпии. Если $k_1 > 0$, а $k_2 < 0$, то при $x_2 \rightarrow 0$ основную роль играет первый член в (4.62) и следовательно $G^{*E} < 0$, т. е. в растворе имеют место положительные отклонения от идеальности. При увеличении x_2 возрастает роль второго члена в (4.62), который увеличивает избыточную свободную энтальпию раствора, что и может привести к появлению экстремумов на кривых концентрационных зависимостей коэффициентов активности (см. рис. 4.18).

§ 4.6. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ В СИММЕТРИЧНОЙ СИСТЕМЕ СРАВНЕНИЯ

Для симметричной системы сравнения, также как и для несимметричной, аналитическое выражение зависимости коэффициентов активности от концентрации должно удовлетворять следующим двум условиям.

$$1. \lim \gamma_i = 1, \lim \ln \gamma_i = 0 \text{ при } x_i \rightarrow 1 \ (i=1, 2, \dots, k). \quad (4.63)$$

Это условие, очевидно, представляет собой следствие выбора чистых компонентов в качестве стандартного состояния.

2. Коэффициенты активности должны подчиняться уравнению Гиббса — Дюгема

$$(1-x_2) \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 0. \quad (4.64)$$

Интегрируя уравнение (4.64), находим

$$\ln \gamma_1(T, P, x_2) = - \int_0^{x_2} \frac{x'_2}{1-x'_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x'_2} \right)_{T,P} dx'_2 \quad (4.65)$$

или же

$$\ln \gamma_2(T, P, x_2) = - \int_1^{x_2} \frac{1-x'_2}{x'_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x'_2} \right)_{T,P} dx'_2. \quad (4.66)$$

Наибольшее распространение для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности в бинарных системах получили так называемые интерполяционные уравнения, составленные с учетом условий (4.63), (4.64). Эти уравнения выражают зависимость логарифмов коэффициентов активности компонентов от состава раствора в виде некоторых функций, причем входящие в эти уравнения эмпирические постоянные определяются из опытных данных. Уравнения, предложенные разными авторами, различаются видом этих функций и числом эмпирических констант.

Наиболее простые интерполяционные формулы основаны на представлении логарифмов коэффициентов активности в виде степенных рядов вида:

$$\ln \gamma_1 = \sum_{k \geq 2} \frac{\alpha_k}{k} x_2^k, \quad \ln \gamma_2 = \sum_{k \geq 2} \frac{\beta_k}{k} x_1^k, \quad (4.67)$$

в которых показатели степени k — положительные числа, большие или равные двум. Постоянные α_k , β_k , входящие в (4.67), связаны друг с другом соотношениями, вытекающими из уравнений Гиббса — Дюгема, и являющимися функциями температуры и давления.

Первые интерполяционные уравнения для бинарных систем, основанные на соотношении вида (4.67), были предложены в 1895 г. Маргулесом. Уравнения Маргулеса широко используются и в настоящее время. Они имеют вид

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha_2}{2} x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} x_2^3, \quad \ln \gamma_2 = \frac{\beta_2}{2} (1-x_2)^2 + \frac{\beta_3}{3} (1-x_2)^3. \quad (4.68)$$

Константы α_2 , α_3 , β_2 , β_3 связаны друг с другом соотношениями, вытекающими из уравнений Гиббса — Дюгема (4.64):

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3, \quad \beta_3 = -\alpha_3. \quad (4.69)$$

Существуют различные методы определения эмпирических постоянных α_2 , α_3 . Так, например, постоянные α_2 , α_3 могут быть рас-

считаны на основе данных об общем давлении пара (подробнее см. [17, 27, 74]) с помощью соотношений

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} = 2,303 \left\{ \lg \left[\left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0} + P_{02} \right] - \lg P_{01} \right\}, \quad (4.70)$$

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} = 2,303 \left\{ \lg \left[P_{01} - \left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=1} \right] - \lg P_{02} \right\},$$

где P_{01} и P_{02} — давления паров чистых компонентов, и величины $\left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=0}$, $\left(\frac{dP}{dx_1} \right)_{x_1=1}$ рассчитываются путем построения касательных к кривым общего давления пара в точках $x_1=0$ и $x_1=1$.

Уравнения Маргулеса (4.68) эмпирические и не имеют строгого теоретического обоснования. Следует отметить, что частный случай ($\alpha_3=0$, $\beta_3=0$)

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha_2}{2} x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \frac{\alpha_2}{2} (1-x_2)^2 \quad (4.71)$$

может быть обоснован в некоторых вариантах «решеточных» моделей растворов, причем эмпирический параметр α_2 оказывается пропорциональным «энергии взаимобмена» ω_{AB} (см. (4.28)).

Наряду с уравнениями Маргулеса получили применения и другие уравнения, содержащие две эмпирические константы, например уравнения, предложенные Ван-Лааром:

$$\lg \gamma_1 = \frac{A}{\left[1 + \frac{A(1-x_2)}{Bx_2} \right]^2}, \quad \lg \gamma_2 = \frac{B}{\left[1 + \frac{Bx_2}{A(1-x_2)} \right]^2}, \quad (4.72)$$

Скэтчардом и Хамером:

$$\ln \gamma_1 = (1-\varphi_1)^2 \left[C + 2\varphi_1 \left(D \frac{V_{01}}{V_{02}} - C \right) \right], \quad (4.73)$$

$$\ln \gamma_2 = (1-\varphi_2)^2 \left[D + 2\varphi_2 \left(C \frac{V_{02}}{V_{01}} - D \right) \right]. \quad (4.74)$$

В уравнениях (4.73), (4.74), V_{01} , V_{02} — мольные объемы чистых компонентов, а величины $\varphi_1=1-\varphi_2$ и φ_2 (объемные доли компонентов) определяются с помощью соотношений

$$\varphi_1 = \frac{V_{01}x_1}{V_{01}x_1 + V_{02}x_2}, \quad \varphi_2 = \frac{V_{02}x_2}{V_{01}x_1 + V_{02}x_2}. \quad (4.75)$$

Разрешая уравнения (4.72) относительно A и B , получаем

$$A = \lg \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \lg \gamma_2}{x_1 \lg \gamma_1} \right)^2, \quad B = \lg \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \lg \gamma_1}{x_2 \lg \gamma_2} \right)^2. \quad (4.76)$$

Кроме уравнений (4.68), (4.72)–(4.74) в литературе используются и уравнения с большим числом эмпирических постоянных. Все эти интерполяционные уравнения являются частными решениями уравнений Гиббса — Дюгема.

§ 4.7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

а) Вычисление активности по данным
о равновесии жидкость — пар [17, 44, 74]

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из жидкого раствора и пара. В состоянии термодинамического равновесия химические потенциалы компонента i в паре μ_i' и в растворе μ_i равны

$$\mu_i = \mu_i'. \quad (4.77)$$

Будем считать, что пар подчиняется законам идеальных газовых смесей. Тогда

$$\mu_i'(T, P, \{x_j\}) = \mu_i'^{\text{ст}}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{\text{ст}}}. \quad (4.78)$$

Допустим, что в качестве стандартного состояния компонента i в жидкой фазе выбран чистый жидкий компонент i . Имеем

$$\mu_i(T, P, \{x_j\}) = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln a_i. \quad (4.79)$$

Следует отметить, что так как стандартные состояния в жидкой и газообразной фазах могут выбираться произвольно, то давление пара вещества i в его стандартном состоянии $P_i^{\text{ст}}$, вообще говоря, не равно P_{0i} — давлению пара, находящегося в равновесии с чистым компонентом i .

Условия равновесия жидкого компонента i с его насыщенным паром имеют вид

$$\mu_{ni}(T, P_{0i}) = \mu_i'^{\text{ст}}(T) + RT \ln \frac{P_{0i}}{P_i^{\text{ст}}}, \quad (4.80)$$

где P_{0i} — давление пара компонента i при температуре T .

Используя (4.77)–(4.80), находим

$$\mu_{0i}(T, P_{0i}) + RT \ln \frac{P_i}{P_{0i}} = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln a_i. \quad (4.81)$$

Пренебрегая зависимостью химического потенциала чистого компонента i от давления (т. е. полагая $\mu_{0i}(T, P) \simeq \mu_{0i}(T, P_{0i})$) ¹⁷,

¹⁷ Зависимость химического потенциала чистого компонента i от давления в первом приближении можно описать с помощью соотношения

$$\mu_{0i}(T, P) = \mu_{0i}(T, P_{0i}) + V_{0i}(P - P_{0i}). \quad (1')$$

Подставляя (1') в (4.81), получим

$$a_i = \frac{P_i}{P_{0i}} \exp \left[\frac{V_{0i}(P_{0i} - P)}{RT} \right].$$

получаем

$$a_i = \frac{P_i}{P_{0i}}, \quad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{P_i}{P_{0i}x_i}. \quad (4.82)$$

Учитывая, что $P_i = Px_i'$, где P — общее давление, x_i' — мольная доля компонента i в газовой фазе, находим

$$a_i = \frac{Px_i'}{P_{0i}}, \quad \gamma_i = \frac{Px_i'}{P_{0i}x_i}. \quad (4.83)$$

Таким образом, для того чтобы рассчитать активность компонента i в растворе известного состава при температуре T и давлении P , необходимо знать давление паров чистого компонента i и состав газовой фазы.

Из соотношений (4.82) следует, что если $\gamma_i > 1$, то парциальное давление компонента i больше, чем давление, вычисленное на основе закона Рауля, т. е. имеют место положительные отклонения от закона Рауля. Если же $\gamma_i < 1$, то $P_i < P_i^{\text{ид}}$ и имеют место отрицательные отклонения от закона Рауля.

При выводе соотношений (4.82), (4.83) не учитывались отклонения свойств пара от свойств идеального газа, а также зависимость химического потенциала μ_{0i} от давления. При точных измерениях давления пара (в особенности при высоких давлениях) оба этих эффекта необходимо учитывать. Учет неидеальности газовой фазы может быть осуществлен или с помощью введения парциальных летучестей, или же тех или иных эмпирических уравнений состояния неидеальных газовых смесей. Здесь наиболее часто используются «вириальные» уравнения состояния газовых смесей (см. подробнее [20, 43, 85, 114]).

Выберем теперь в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленный раствор. В этом случае условия термодинамического равновесия для растворителя в растворе и в чистом виде имеют вид

$$\mu_{01}(T, P) + RT \ln a_1^* = \mu_1^{\text{ст}} + RT \ln \frac{P_1}{P_1^{\text{ст}}}, \quad (4.84)$$

$$\mu_{01}(T, P_{01}) = \mu_1^{\text{ст}} + RT \ln \frac{P_{01}}{P_1^{\text{ст}}},$$

откуда, пренебрегая зависимостью химического потенциала чистого растворителя от давления, получаем

$$a_1^* = \frac{P_1}{P_{01}}, \quad \gamma_1^* = \frac{P_1}{P_{01}x_1}. \quad (4.85)$$

Условия равновесия для растворенных веществ ($i \geq 2$) имеют вид

$$\mu_i^{\text{ст}} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{\text{ст}}} = \mu_i^* + RT \ln a_i^* \quad (i \geq 2). \quad (4.86)$$

При $\{x_i\} \rightarrow 0$ $a_i \rightarrow x_i$, $P_i \rightarrow P_i^* = K_{Gi}x_i$, где K_{Gi} — константа Генри для компонента i . Следовательно, условия равновесия (4.86) в бесконечно разбавленном растворе принимают следующий вид:

$$\mu_i^{\text{сг}} + RT \ln \frac{K_{Gi}x_i}{P_i^{\text{сг}}} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (i \geq 2),$$

или

$$\mu_i^{\text{сг}} + RT \ln \frac{K_{Gi}}{P_i^{\text{сг}}} = \mu_i^*. \quad (4.87)$$

Подставляя (4.87) в (4.86), находим

$$a_i^* = \frac{P_i}{K_{Gi}}, \quad \gamma_i^* = \frac{P_i}{K_{Gi}x_i} \quad (i \geq 2). \quad (4.88)$$

Из соотношений (4.82), (4.85), (4.88) следует, что активность a_1 и коэффициент активности γ_1 растворителя (компонент 1) при обоих рассмотренных нами способах выбора стандартного состояния равны

$$a_1 = a_1^*, \quad \gamma_1 = \gamma_1^*, \quad (4.89)$$

а активности a_i и a_i^* , коэффициенты активности γ_i и γ_i^* растворенных веществ ($i \geq 2$) связаны друг с другом соотношениями

$$a_i = \frac{a_i^* K_{Gi}}{P_{0i}}, \quad \gamma_i = \frac{\gamma_i^* K_{Gi}}{P_{0i}}. \quad (4.90)$$

Так как $\gamma_i^* \rightarrow 1$ при $(\{x_j\} \rightarrow 0, j \geq 2)$, то последнее уравнение означает, что

$$\lim_{(\{x_j\} \rightarrow 0, j \geq 2)} \gamma_i = \frac{K_{Gi}}{P_{0i}} \quad (i \geq 2). \quad (4.91)$$

Поэтому соотношение (4.90) можно записать и так:

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \lim_{(\{x_j\} \rightarrow 0, j \geq 2)} \gamma_i. \quad (4.92)$$

С помощью уравнений (4.90) можно легко переходить от одной системы сравнения к другой.

Различие в методах, применяемых для получения данных о давлении и составе равновесного пара, а также погрешности, при-
сущие каждому из них в отдельности, вызывают необходимость объективной и независимой оценки точности полученных результатов.

Значительные случайные ошибки измерений легко обнаруживаются при графическом изображении опытных данных как отклонения от гладкой кривой, например при построении графиков зависимости состав пара — состав жидкости; $x' = f(x)$, общее давление пара — состав жидкой или газовой фазы $P = P(\{x_i\})$, $P = P(\{x_i'\})$.

Систематические погрешности можно обнаружить с помощью методов, основанных на термодинамических закономерностях. Они заключаются в проверке термодинамической согласованности экспериментальных данных путем сопоставления с различными формами уравнения Гиббса — Дюгема (4.64). Так, если паровая фаза подчиняется законам идеальных газовых смесей, для проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных можно воспользоваться уравнениями Дюгема — Маргулеса.

Проверка заключается в вычислении коэффициента активности одного из компонентов по значениям коэффициентов активности другого компонента и сопоставлении вычисленных величин с найденными по опытным данным. Сопоставление необходимо проводить с учетом точности экспериментального определения величин, используемых для расчета значений коэффициентов активности компонентов.

Из других методов проверки термодинамической согласованности экспериментальных данных отметим метод, предложенный Херрингтоном, Редлихом и Кистером. Они использовали свойства функции Φ , которая связана с избыточной энергией Гиббса G^E

$$G^E = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i$$

следующей зависимостью:

$$\Phi = \frac{G^E}{2,303RT}. \quad (4.93)$$

Функция Φ для бинарной системы имеет вид

$$\Phi = (1 - x_2) \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2. \quad (4.94)$$

Дифференцируя функцию Φ по x_2 и используя уравнения Гиббса — Дюгема (4.64), получаем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \lg \frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \quad (4.95)$$

Поскольку по определению $G^E(x_2=0)=0$, $G^E(x_2=1)=0$, то при интегрировании соотношения (4.95) в пределах от $x_2=0$ до $x_2=1$ имеем

$$\int_0^1 \lg \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) dx_2 = 0. \quad (4.96)$$

Проверка экспериментальных данных по методу Херрингтона, Редлиха и Кистера проводится следующим образом. На основании экспериментальных данных рассчитываются γ_1 и γ_2 . По полученным данным строится график зависимости $\lg(\gamma_2/\gamma_1)$ от x_2 и определяются площади, ограниченные кривой $\lg(\gamma_2/\gamma_1)$ и осью абсцисс.

Согласно уравнению (4.96) алгебраическая сумма этих площадей должна быть равна нулю. Следует отметить, что если значения коэффициентов активности γ_i рассчитаны в предположении об идеальности газовой фазы, то невыполнение соотношения (4.96) может быть обусловлено не только значительными систематическими погрешностями, но и неверностью предположения об идеальности паровой фазы.

б) Вычисление активности растворителя по понижению температуры замерзания (криоскопический метод)

Рассмотрим бинарный жидкий раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой. В этом случае

$$\mu_i^{TB}(T, P, \{x_i^{TB}\}) = \mu_i^J(T, P, \{x_i^J\}), \quad i = 1, 2. \quad (4.97)$$

Выберем в качестве стандартного состояния растворителя в жидкой и твердой фазах состояние чистого растворителя (соответственно в жидкой или твердой фазе) при этой же температуре. Тогда

$$\mu_{01}^{TB}(T, P) + RT \ln a_1^{TB} = \mu_{01}^J(T, P) + RT \ln a_1^J, \quad (4.98)$$

где a_1^{TB} и a_1^J — соответственно активности растворителя в твердой и жидкой фазах.

Преобразуя соотношение (4.98), получаем

$$\ln \frac{a_1^J}{a_1^{TB}} = - \frac{\Delta H_{01}(T_{01} - T)}{RT_{01}T} \simeq - \frac{\Delta H_{01}(T_{01} - T)}{RT_{01}^2}, \quad (4.99)$$

где T_{01} — температура плавления чистого растворителя, ΔH_{01} — мольная энтальпия плавления чистого растворителя при температуре T_{01} .

Зная разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора — $\Delta T = T_{01} - T$, и активность растворителя в твердой фазе a_1^{TB} , можно, используя уравнение (4.99), рассчитать активность растворителя в жидкой фазе a_1^J и, наоборот, по данным об активности a_1^J вычислить активность a_1^{TB} .

Если $x_1^{TB} = 1$, т. е. если растворитель кристаллизуется в чистом виде, то при указанном выше (см. (4.98)) способе выбора стандартного состояния $a_1^{TB}(T) = 1$ уравнение (4.99) принимает следующий вид:

$$\ln a_1^J = - \frac{\Delta H_{01}(T_{01} - T)}{RT_{01}^2}. \quad (4.100)$$

Уравнение (4.100) позволяет произвести расчет активности растворителя в жидкой фазе a_1^J на основе данных об изменении температуры замерзания чистого растворителя.

В приведенном выше рассмотрении условий равновесия твердой и жидкой фаз стандартные состояния для растворителя в

твердой и жидкой фазах были выбраны различным образом, т. е. $\mu_{01}^{TB}(T) \neq \mu_{01}^J(T)$ (см. (4.98)), и, следовательно, $a_1^{TB} \neq a_1^J$.

Рассмотрим равновесие жидкий раствор — чистый твердый растворитель, выбрав в качестве стандартного состояния растворителя в твердой и жидкой фазах чистый жидкий растворитель при температуре его плавления T_{01} . Тогда по определению¹⁸

$$\mu_1^{TB}(T) = \mu_1^{CT}(T_{01}) + RT \ln \bar{a}_1^{TB}, \quad \mu_1^J = \mu_1^{CT}(T_{01}) + RT \ln \bar{a}_1^J, \quad (4.101)$$

где $\mu_1^{CT}(T_{01})$ — химический потенциал растворителя в стандартном состоянии, т. е. химический потенциал чистого жидкого растворителя при температуре плавления T_{01} .

Из (4.97), (4.101) следует, что при данном способе выбора стандартного состояния активности \bar{a}_1^J и \bar{a}_1^{TB} равны

$$\bar{a}_1^{TB} = \bar{a}_1^J. \quad (4.102)$$

Из соотношений (4.101) следует, что активность \bar{a}_1^{TB} характеризует изменение химического потенциала растворителя при переходе от жидкого состояния к твердому и изменении температуры от T_{01} до T ; активность \bar{a}_1^J характеризует изменение химического потенциала растворителя при изменении температуры от T_{01} до T и изменение концентрации растворителя в жидкой фазе от $x_1=1$ до x_1 . В стандартном состоянии $\bar{a}_1^{TB} = \bar{a}_1^J = 1$.

Воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial \ln \bar{a}_1^{TB}}{\partial T} = - \frac{\Delta \bar{H}_1^{*TB}}{RT^2} \quad (4.103)$$

где $\Delta \bar{H}_1^{*TB} = \bar{H}_1^{*TB} - \bar{H}_1^{*CT, TB}$ — изменение парциальной мольной энтальпии растворителя в твердой фазе при переходе от стандартного состояния к твердому растворителю при температуре T .

В первом приближении можно принять, что $\Delta \bar{H}_1^{*TB}$ не зависит от температуры, т. е. $\Delta \bar{H}_1^{*TB} \simeq \Delta \bar{H}_1^{*TB}(T_{01})$. Так как по условию твердая фаза состоит из чистого растворителя, то $\Delta \bar{H}_1^{*TB} = -\Delta H_{01}(T_{01})$, где $\Delta H_{01}(T_{01})$ — энтальпия плавления растворителя при температуре T_{01} . Интегрируя (4.103), получаем

$$\ln \bar{a}_1^{TB} \simeq \frac{\Delta \bar{H}_1^{*TB}(T_{01} - T)}{RT_{01}^2} = - \frac{\Delta H_{01}(T_{01} - T)}{RT_{01}^2}. \quad (4.104)$$

Сопоставляя (4.100), (4.102), (4.104), находим

$$\bar{a}_1^{TB} = \bar{a}_1^J = a_1^J. \quad (4.105)$$

Следует помнить, что соотношения (4.100), (4.104) получены в предположении, что мольная энтальпия плавления растворите-

¹⁸ Активности, соответствующие данному способу выбора стандартного состояния, мы будем обозначать чертой сверху.

ля ΔH_{01} не зависит от температуры. При более точных расчетах активностей эту зависимость необходимо учитывать, в особенности если изменение температуры замерзания чистого растворителя ΔT велико.

Активности растворителя и растворенного вещества связаны друг с другом уравнением Гиббса—Дюгема:

$$d \ln a_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln a_1. \quad (4.106)$$

Если активность растворителя a_1 известна, то, интегрируя (4.106), можно вычислить активность растворенного вещества a_2 .

в) Вычисление активности растворителя по повышению температуры кипения раствора (эбулиоскопический метод)

Уравнение для расчета активности растворителя по данным об изменении температуры кипения имеет вид

$$\ln a_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{01}^{\text{исп}} (T_{01}^{\text{исп}} - T)}{RT_{01}^{\text{исп}} T} \simeq \frac{\Delta H_{01}^{\text{исп}} (T_{01}^{\text{исп}} - T)}{R (T_{01}^{\text{исп}})^2}, \quad (4.107)$$

где $T_{01}^{\text{исп}}$ — температура кипения чистого растворителя, $\Delta H_{01}^{\text{исп}}$ — мольная энтальпия испарения чистого растворителя при температуре T_{01} . Соотношение (4.107) получено в предположении, что все компоненты раствора, кроме растворителя, нелетучи, и, кроме того, было принято, что зависимостью энтальпии испарения от температуры можно пренебречь. Следует отметить, что измерения активностей с помощью эбулиоскопического метода менее точны, чем с помощью криоскопического метода.

г) Вычисление активности растворителя по данным об осмотическом давлении

Осмотическое равновесие чистого растворителя с неидеальным раствором описывается уравнением

$$\pi = - \frac{RT}{V_1^*} \ln a_1, \quad (4.108)$$

где a_1 и V_1^* — соответственно активность и парциальный мольный объем растворителя в растворе. Уравнение (4.108) позволяет рассчитать активность растворителя в растворе, если известны осмотическое давление π и парциальный мольный объем растворителя.

д) Вычисление активности по закону распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями¹⁹

Допустим, что какое-либо вещество A распределено в двух несмешивающихся растворителях. В состоянии равновесия

$$\frac{a_A^{*B}}{a_A^{*C}} = K_p(T, P) = \exp\left(-\frac{\mu_A^{*B} - \mu_A^{*C}}{RT}\right), \quad (4.109)$$

где a_A^{*B} — активность вещества A в растворителе B , a_A^{*C} — активность вещества A в растворителе C , причем в качестве стандартного состояния выбраны бесконечно разбавленные растворы вещества A в растворителях B и C . Постоянная $K_p = K_p(P, T)$ носит название константы распределения.

Константа распределения K_p обычно определяется на основании изучения распределения веществ в разбавленных растворах.

При достаточно больших степенях разведения

$$a_A^{*B} \simeq x_A^B, \quad a_A^{*C} \simeq x_A^C$$

и, следовательно,

$$K_p = \frac{x_A^B}{x_A^C}. \quad (4.110)$$

Если активность вещества A в одном из несмешивающихся растворителей известна, то с помощью уравнения (4.109) легко вычислить активность вещества A в другом из несмешивающихся растворителей.

е) Вычисление активностей из измерений электродвижущей силы

Этот метод используется для расчета активностей в растворах электролитов.

Пусть в обратимом гальваническом элементе при прохождении zF кулонов электричества идет реакция



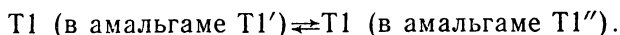
Тогда расчет активностей осуществляется с помощью уравнения Нернста:

$$E_{\text{эдс}} = E_{\text{эдс}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^p a_D^q \dots}{a_A^n a_B^m \dots}, \quad (4.112)$$

где $E_{\text{эдс}}$ — электродвижущая сила гальванического элемента, $E_{\text{эдс}}^0$ — электродвижущая сила этого же элемента в стандартном состоянии, когда активности веществ A, B, \dots, C, D, \dots по условию равны единице.

¹⁹ Подробнее см. [71, 73, 94].

Рассмотрим, например, элемент, в котором электродами служат две амальгамы таллия различного состава. Обе амальгамы помещены в один и тот же электролит. При прохождении тока в гальваническом элементе происходит постепенное выравнивание концентрации таллия в обеих амальгамах, т. е. перенос таллия от амальгамы с бóльшим его содержанием к амальгаме с мёньшим его содержанием. Этот обратимый процесс можно выразить схемой



Так как в реакции участвует всего одно вещество — таллий, то электродвижущая сила в стандартном состоянии будет равна нулю: $E^0_{\text{эдс}}=0$. Следовательно, в этом случае

$$E_{\text{эдс}} = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a''_{\text{Tl}}}{a'_{\text{Tl}}}. \quad (4.113)$$

Пользуясь этим уравнением, можно путем измерений электродвижущей силы гальванического элемента при различных концентрациях таллия определить зависимость активности таллия от его концентрации в ртути.

ж) Вычисление активностей из данных о рэлеевском рассеянии света

Рассмотренные выше методы определения активностей компонентов в растворах давно и широко применяются в практике. Приведем сравнительно новый метод определения активностей компонентов, основанный на изучении интегрального рэлеевского рассеяния света в растворах (подробнее см. [58, 64, 115, 126—128]).

Рассмотрим сначала некоторые положения теории рэлеевского рассеяния света. Отметим, что в дальнейшем речь будет идти о рассеянии света в низкомолекулярных однородных и изотропных жидких системах, т. е. мы исключаем из рассмотрения растворы высокомолекулярных соединений, жидкие кристаллы, а также жидкости, содержащие какие-либо примеси, нарушающие оптическую однородность рассматриваемой системы. Частота возбуждающего электромагнитного излучения ν_0 должна находиться в таком диапазоне, где жидкость для этого излучения прозрачна, т. е. полосы поглощения, обусловленные внутримолекулярными переходами, на шкале частот расположены далеко от ν_0 . При изучении рэлеевского рассеяния света используют, как правило, электромагнитные волны, частоты которых расположены в оптическом диапазоне частот. Известно, что в этом диапазоне частот диэлектрическая проницаемость среды ϵ равна квадрату показателя преломления n : $\epsilon=n^2$.

Рассеяние света обусловлено флуктуациями²⁰ диэлектрической

²⁰ Флуктуациями называют локальные отклонения свойств вещества от их среднего значения, случайно возникающие в результате теплового движения (подробнее см. гл. 7).

проницаемости (показателя преломления) жидкости. Флуктуации диэлектрической проницаемости среды приводят к локальным отклонениям показателя преломления от его среднего значения, что и является причиной рассеяния света. Несложно показать, что если бы молекулы жидкости были распределены вполне однородно, т. е. в жидкости не было бы флуктуаций, то свет, рассеянный молекулами, должен был бы погасаться вследствие интерференции.

Флуктуации диэлектрической проницаемости жидкости $\Delta\epsilon$ могут быть вызваны флуктуациями термодинамических параметров: плотности $\Delta\rho$, давления ΔP , температуры ΔT , концентрации $\{\Delta x_i\}$ и т. п. и анизотропными флуктуациями. В качестве термодинамических параметров, характеризующих состояние элемента объема жидкости, могут быть выбраны различные наборы переменных: например, $T, \rho, \{x_i\}$, или $T, P, \{x_i\}$. Выбор этих переменных произволен, определяется удобством решения задачи и простотой физической интерпретации различных слагаемых, входящих в общую интенсивность рассеяния света. Таким образом, изучение рэлеевского рассеяния света позволяет получить данные о различных типах флуктуаций, происходящих в жидких фазах²¹.

Рассмотрим принципиальную схему измерения интегрального рэлеевского рассеяния света (рис. 4.19). Пусть поток монохрома-

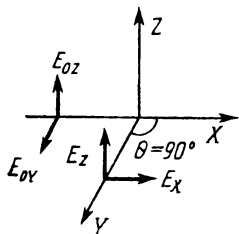


Рис. 4.19. К принципиальной схеме измерения интегрального рэлеевского рассеяния света. Направление электрических векторов падающего и рассеянного света при рассеянии под углом 90°

тических параллельных лучей неполяризованного света распространяется вдоль оси X . Свет проходит через жидкость, находящуюся в кювете, и частично рассеивается. Частота монохроматического излучения ν_0 , как это отмечалось выше, расположена на шкале частот вдали от полос поглощения, обусловленных внутримолекулярными переходами. Электрические векторы падающего E_0 и рассеянного E излучений можно разложить на компоненты, линейно поляризованные вдоль осей координат так, как это показано на рис. 4.19. Угол θ между направлениями падающего и рассеянного излучений на рис. 4.19 равен 90° . На расстоянии r от рассеивающего объема V жидкости располагается прибор, регистрирующий рассеянное излучение.

²¹ Если рассмотреть развитие представлений о флуктуациях в историческом аспекте, то именно существование молекулярного рэлеевского рассеяния света явилось одним из наиболее прямых экспериментальных подтверждений существования флуктуаций.

На опыте измеряются интенсивности рассеянного излучения с поляризацией вдоль осей X и Z : I_X и I_Z . Степень деполяризации рассеянного излучения Δ определяется с помощью соотношения

$$\Delta = \frac{I_X}{I_Z} = \frac{E_X^2}{E_Z^2}. \quad (4.114)$$

Измерения величин I_X и I_Z обычно проводят при угле рассеяния $\theta=90^\circ$. Располагая значениями $I_{Z,90}$ и $I_{X,90}$ (или $I_{Z,90}$ и Δ_{90}) при угле рассеяния $\theta=90^\circ$, можно вычислить I_Z и I_X (или I_Z и Δ) при любом другом угле рассеяния. В дальнейшем изложении везде будем полагать, что угол рассеяния $\theta=90^\circ$.

Из теории рассеяния света следует, что интенсивность рассеянного излучения I_{90} пропорциональна интенсивности падающего излучения I_0 , объему рассеивающей среды V и обратно пропорциональна квадрату расстояния r от рассеивающего объема до точки наблюдения:

$$I_{90} \sim I_0 \frac{V}{r^2}.$$

Так как значения I_0 , V , r могут изменяться в разных опытах произвольно, то при сопоставлении экспериментальных данных удобно пользоваться не величинами I_{90} , а значениями коэффициента рассеяния R_{90} , называемого иногда коэффициентом Рэлея:

$$R_{90} = \frac{I_{90}r^2}{I_0V}. \quad (4.115)$$

Коэффициент рассеяния R_{90} при заданной длине волны света λ_0 зависит только от свойств рассеивающей среды.

Из сказанного следует, что для описания рассеянного излучения достаточно знать степень деполяризации Δ_{90} и абсолютный коэффициент рассеяния R_{90} . R_{90} обычно находят при помощи относительных измерений, сравнивая интенсивность света, рассеиваемого исследуемой жидкостью, с интенсивностью света, рассеянного в тех же условиях «эталонной» жидкостью, значение абсолютного коэффициента рассеяния которой известно. В качестве эталона чаще всего используется бензол²². В этом случае

$$R_{90} = \frac{I_{90}}{I_{90, \text{C}_6\text{H}_6}} \cdot R_{90, \text{C}_6\text{H}_6}. \quad (4.116)$$

Как уже было отмечено, рассеяние света в растворах обусловлено флуктуациями термодинамических переменных (например, температуры, давления, концентрации) и анизотропными флуктуациями.

²² Абсолютный коэффициент рассеяния света бензолом $R_{90, \text{C}_6\text{H}_6}$ при $\lambda_0=366$ нм и 25°C равен $(106 \pm 5) \cdot 10^{-6}$ см⁻¹; при $\lambda_0=436$ нм и 20°C — $(46,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ см⁻¹; $\lambda_0=546$ нм и 20°C — $(16,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ [126, 128].

В отсутствие внешних полей жидкие системы в среднем изотропны. Флуктуации температуры, давления, концентрации и т. п. не нарушают изотропности среды и ответственны за возникновение так называемой изотропной, или скалярной, составляющей рэлеевского рассеяния света $R_{90,из}$, для которой

$$R_{90,из}^Z \neq 0, R_{90,из}^X = 0, R_{90,из} = R_{90,из}^Z + R_{90,из}^X = R_{90,из}^Z. \quad (4.117)$$

Анизотропные флуктуации представляют собой случайные нарушения изотропных свойств жидкости и обуславливают существование анизотропной, или симметричной, составляющей рэлеевского рассеяния света $R_{90,ан}$:

$$R_{90,ан} = R_{90,ан}^Z + R_{90,ан}^X, \quad (4.118)$$

причем, если исходное электромагнитное излучение неполяризовано, степень деполаризации света, рассеянного анизотропными флуктуациями, равна $6/7$ ²³:

$$\Delta_{90,ан} = \frac{R_{90,ан}^X}{R_{90,ан}^Z} = \frac{6}{7}. \quad (4.119)$$

Изотропные и анизотропные флуктуации статистически независимы. Поэтому коэффициент Рэля R_{90} состоит из двух частей:

$$R_{90} = R_{90,из} + R_{90,ан}. \quad (4.120)$$

Общая степень деполаризации рассеянного излучения R_{90} определяется соотношением

$$\Delta_{90} = \frac{I_{X,90}}{I_{Z,90}} = \frac{R_{90,ан}^X}{R_{90,из}^Z + R_{90,ан}^Z} = \frac{R_{90,ан}^X}{R_{90} - R_{90,ан}^X}, \quad (4.121)$$

откуда

$$R_{90,ан}^X = \frac{\Delta_{90} R_{90}}{1 + \Delta_{90}}. \quad (4.122)$$

Используя соотношения (4.118) — (4.120), (4.122), получаем

$$R_{90,ан} = \frac{13}{6} \frac{\Delta_{90}}{1 + \Delta_{90}} R_{90}, \quad (4.123)$$

$$R_{90,из} = \frac{6 - 7\Delta_{90}}{6(1 + \Delta_{90})} R_{90}. \quad (4.124)$$

Соотношения (4.123), (4.124) позволяют рассчитать изотропную $R_{90,из}$ и анизотропную $R_{90,ан}$ составляющие рэлеевского рассеяния света на основе экспериментальных значений R_{90} и Δ_{90} .

²³ Если падающее электромагнитное излучение линейно поляризовано вдоль оси Z (см. рис. 4.19), то $\Delta_{90,ан} = 3/4$.

В дальнейшем будем рассматривать только изотропную составляющую рэлеевского рассеяния света $R_{90,из}$. Согласно теории рэлеевского рассеяния света

$$R_{90,из} = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} V^* \langle (\Delta\epsilon_{из})^2 \rangle, \quad (4.125)$$

где $\langle (\Delta\epsilon_{из})^2 \rangle$ — средний квадрат изотропной составляющей флуктуации диэлектрической проницаемости ϵ в элементе объема V^* .

Выберем в качестве термодинамических переменных, характеризующих состояние элемента объема V^* бинарного раствора, температуру T , давление P и концентрацию второго компонента x_2 . Разлагая величину $\Delta\epsilon_{из}$ в ряд по величинам ΔT , ΔP , Δx_2 и ограничиваясь линейными членами этого ряда, имеем

$$\Delta\epsilon_{из} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{P, x_2} \Delta T + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_{T, x_2} \Delta P + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, P} \Delta x_2. \quad (4.126)$$

Возводя выражение (4.126) в квадрат и проводя статистическое усреднение, находим

$$\begin{aligned} \langle (\Delta\epsilon_{из})^2 \rangle &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{P, x_2}^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_{T, x_2}^2 \langle (\Delta P)^2 \rangle + \\ &+ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, P}^2 \langle (\Delta x_2)^2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{P, x_2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_{T, x_2} \langle \Delta T \Delta P \rangle + \\ &+ 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{P, x_2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, P} \langle \Delta T \Delta x_2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_{T, x_2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, P} \langle \Delta P \Delta x_2 \rangle. \end{aligned} \quad (4.127)$$

Если в качестве переменных, характеризующих состояние элемента объема V^* раствора, выбраны температура T , плотность ρ и концентрация второго компонента x_2 , соотношения (4.126), (4.127) имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{из} &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, x_2} \Delta T + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, x_2} \Delta \rho + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, \rho} \Delta x_2, \quad (4.128) \\ \langle (\Delta\epsilon_{из})^2 \rangle &= \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, x_2}^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, x_2}^2 \langle (\Delta \rho)^2 \rangle + \\ &+ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, \rho}^2 \langle (\Delta x_2)^2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, x_2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, x_2} \langle \Delta T \Delta \rho \rangle + \\ &+ 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho, x_2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, \rho} \langle \Delta T \Delta x_2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{T, x_2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right)_{T, \rho} \langle \Delta \rho \Delta x_2 \rangle. \end{aligned} \quad (4.129)$$

В выражениях (4.127)–(4.129) $\langle (\Delta T)^2 \rangle$, $\langle (\Delta P)^2 \rangle$, $\langle (\Delta \rho)^2 \rangle$, $\langle (\Delta x_2)^2 \rangle$ — средние квадраты флуктуаций температуры, давления, плотности и концентрации в элементе объема V^* , $\langle \Delta T \Delta P \rangle$,

$\langle \Delta T \Delta x_2 \rangle$ и т. п. — средние значения произведения флуктуаций термодинамических величин в элементе объема V^* .

Согласно термодинамической теории флуктуаций (см. гл. 7)²⁴ эти величины определяются соотношениями

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{\rho V^* \bar{C}_V}, \quad \langle (\Delta P)^2 \rangle = \frac{kT \bar{C}_P}{V^* \beta_T \bar{C}_V}, \quad \langle (\Delta x_2)^2 \rangle = \frac{kT x_1 V_m}{V^* (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,P}}, \quad (4.130)$$

$$\langle \Delta T \Delta P \rangle = \frac{kT^2 \alpha}{\rho V^* \bar{C}_V \beta_T}, \quad \langle \Delta T \Delta x_2 \rangle = 0, \quad \langle \Delta P \Delta x_2 \rangle = 0, \quad (4.131)$$

$$\langle (\Delta \rho)^2 \rangle = \frac{kT}{V^*} \left[\beta_T \rho^2 + \frac{x_1 V_m (\partial \rho / \partial x_2)_{T,P}^2}{(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,P}} \right], \quad (4.132)$$

$$\langle \Delta \rho \Delta x_2 \rangle = \frac{kT x_1 V_m (\partial \rho / \partial x_2)_{T,P}}{V^* (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,P}}, \quad \langle \Delta T \Delta \rho \rangle = 0. \quad (4.133)$$

В выражениях (4.130)–(4.133) $k=R/N_A$ — постоянная Больцмана, \bar{C}_P , \bar{C}_V — удельные изобарная и изохорная теплоемкости раствора, $\beta_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial P)_T$, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ — соответственно изотермическая сжимаемость и коэффициент теплового расширения раствора.

Из соотношений (4.131), (4.133) следует, что флуктуации температуры и давления, плотности и концентрации попарно статистически независимы; флуктуации температуры и концентрации, давления и концентрации, температуры и плотности в среднем не коррелируют друг с другом.

Используя выражения (4.131), (4.133), получаем

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \varepsilon)_{из}^2 \rangle &= \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{P, x_2}^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_{T, x_2}^2 \langle (\Delta P)^2 \rangle + \\ &+ 2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{P, x_2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_{T, x_2} \langle \Delta T \Delta P \rangle + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} \right)_{T, P}^2 \langle (\Delta x_2)^2 \rangle, \end{aligned} \quad (4.134)$$

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \varepsilon_{из})^2 \rangle &= \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\rho, x_2}^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_{T, x_2}^2 \langle (\Delta \rho)^2 \rangle + \\ &+ 2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} \right)_{T, \rho} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_{T, x_2} \langle \Delta \rho \Delta x_2 \rangle + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} \right)_{T, \rho}^2 \langle (\Delta x_2)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (4.135)$$

²⁴ См. также: Дуров В. А. К термодинамической теории флуктуаций и рэлеевского рассеяния света в растворах // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия, 1987, Т. 28, № 1. С. 54–61.

Соотношения (4.134), (4.135) эквивалентны; в этом можно убедиться, используя выражения (4.130)–(4.133) и термодинамические формулы

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho, x_2} &= \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{P, x_2} + \frac{\alpha}{\beta_T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_{T, x_2}, \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_{T, x_2} = \frac{1}{\rho \beta_T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_{T, x_2}, \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2}\right)_{T, \rho} &= \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2}\right)_{T, P} - \frac{1}{\rho \beta_T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_{T, x_2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_2}\right)_{T, P}.\end{aligned}\quad (4.136)$$

Используя первые два из этих выражений, запишем соотношение (4.134) в следующем виде:

$$\begin{aligned}\langle (\Delta \varepsilon_{из})^2 \rangle &= \frac{kT^2}{\rho V^* \bar{C}_V} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho, x_2}^2 + \frac{kT \rho^2 \beta_T}{V^*} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_{T, x_2}^2 + \\ &+ \frac{kT x_1 V_m}{V^* (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T, P}} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2}\right)_{T, P}^2.\end{aligned}\quad (4.137)$$

Подставляя выражение (4.137) в формулу (4.125) и учитывая равенство $\varepsilon = n^2$, получаем следующее общее выражение для коэффициента рассеяния света на изотропных флуктуациях:

$$\begin{aligned}R_{90, из} &= \frac{2\pi^2 k T^2 n^2}{\lambda_0^4 \rho \bar{C}_V} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\rho, x_2}^2 + \frac{2\pi^2 k T \rho^2 \beta_T n^2}{\lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_{T, x_2}^2 + \\ &+ \frac{2\pi^2 k T x_1 V_m n^2}{\lambda_0^4 (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T, P}} \left(\frac{\partial n}{\partial x_2}\right)_{T, P}^2.\end{aligned}\quad (4.138)$$

Таким образом, средний квадрат изотропной составляющей флуктуации диэлектрической проницаемости (показателя преломления) (4.137), а следовательно, и коэффициент Рэлея $R_{90, из}$ (4.138) могут быть представлены в виде суммы независимых слагаемых. Первые два слагаемых в выражении (4.138) представляют вклады в коэффициент рассеяния света на коррелирующих между собой (см. (4.131)) флуктуациях температуры и давления, третье слагаемое — от рассеяния света на флуктуациях концентрации, статистически не связанных с флуктуациями T и P .

В однокомпонентной жидкости флуктуации концентрации отсутствуют, и коэффициент рассеяния $R_{90, из}$ определяется первыми двумя слагаемыми в соотношении (4.138), которые представляют собой вклад от рассеяния света на коррелирующих между собой флуктуациях температуры и давления, или, что эквивалентно, на статистически независимых флуктуациях температуры и плотности (см. (4.133), (4.135)). Для растворов интерпретация слагаемых в (4.138), как соответственно «температурного», «плотностного» и «концентрационного» вкладов в рассеяние света, некорректна.

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что вклад первого слагаемого в соотношении (4.138), $R_{90,1}$, мал: $R_{90,1}/R_{90, из} \leq 0,005$, и поэтому им обычно можно пренебречь.

Рассмотрим второе слагаемое в соотношении (4.138). Используя для нахождения входящей в него производной $\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_{T, x_s}$ формулу Лоренц—Лоренца, находим

$$\rho \left(\frac{\partial n^2}{\partial \rho}\right)_{T, x_s} = (n^2 - 1) \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right). \quad (4.139)$$

Следовательно,

$$R_{90,2} = \frac{\pi^2 RT}{2\lambda_0^4 N_A} \beta_T (n^2 - 1)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \quad (4.140)$$

Таким образом, для расчета величины $R_{90,2}$ необходимо располагать данными об изотермической сжимаемости β_T и показателе преломления n раствора. Наибольшие трудности представляет экспериментальное определение изотермической сжимаемости раствора β_T . Если данные о β_T раствора отсутствуют, то величина $R_{90,2}$ может быть оценена, например, с помощью следующего эмпирического уравнения:

$$R_{90,2} = x_1 R_{90,пл}^{(1)} + x_2 R_{90,пл}^{(2)}, \quad (4.141)$$

где $R_{90,пл}^{(i)}$ — коэффициент рассеяния света на флуктуациях плотности в чистом веществе i

$$\begin{aligned} R_{90,пл}^{(i)} &= \frac{2\pi^2 RT \rho_i^2 \beta_{T,i} n_i^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \rho_i}\right)_T^2 = \\ &= \frac{\pi^2 RT}{2\lambda_0^4 N_A} \beta_{T,i} (n_i^2 - 1) \left(\frac{n_i^2 + 2}{3}\right)^2 \quad (i = 1, 2). \end{aligned} \quad (4.142)$$

Рассмотрим рассеяние света на флуктуациях концентрации. Исследование рассеяния света на флуктуациях концентрации позволяет определить значения активностей и коэффициентов активности компонентов раствора.

Имеем

$$R_{90,к} = R_{90,из} - R_{90,1} - R_{90,2} = \frac{2\pi^2 RT x_1 V_m n^2}{\lambda_0^4 (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,P} N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial x_2}\right)_{T,P}^2. \quad (4.143)$$

Из соотношений (4.130), (4.143) следует, что (при прочих равных условиях) средний квадрат флуктуаций концентрации $\langle (\Delta x_2)^2 \rangle$, а вместе с ним и коэффициент рассеяния света на флуктуациях концентрации $R_{90,к}$ тем больше, чем меньше производная $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,P}$. Производная $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,P}$ согласно (4.14) равна

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x_2} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,P}.$$

Следовательно,

$$R_{90,к} = \frac{2\pi^2 V_m (1 - x_2) x_2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial x_2} \right)_{T,P}^2}{\lambda_0^4 N_A [1 + (\partial \ln \gamma_2 / \partial \ln x_2)_{T,P}]} \quad (4.144)$$

Для идеального раствора

$$R_{90,к}^{ид} = \frac{2\pi^2 V_m (1 - x_2) x_2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial x_2} \right)_{T,P}^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (4.145)$$

Из соотношений (4.144), (4.145) и уравнений Гиббса—Дюгема (4.64) получаем

$$1 - \frac{R_{90,к}^{ид}}{R_{90,к}} = - \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (4.146)$$

Следовательно, значения коэффициентов активности можно рассчитать, интегрируя соотношения (4.146)

$$\ln \gamma_i = \int_{x_i}^1 \frac{1}{x_i'} \left(1 - \frac{R_{90,к}^{ид}}{R_{90,к}} \right) dx_i', \quad i = 1, 2. \quad (4.147)$$

Таким образом, исследования рассеяния света на флуктуациях концентрации позволяют определить значения коэффициентов активности, а затем и других термодинамических функций неидеальных растворов.

Как показали исследования, для растворов с положительными отклонениями от идеальности и отличной от нуля производной $(\partial n / \partial x_2)_{T,P}$ эта методика определения указанных термодинамических свойств относительно проста, удобна и в ряде случаев по точности уступает лишь результатам, полученным на основании измерений давления паров, если они выполнены наиболее прецизионными методами. Одно из достоинств метода рэлеевского рассеяния света состоит в том, что он может быть применен для определения активности компонентов раствора и при достаточно низких температурах, когда выполнить точные измерения парциальных давлений компонентов весьма трудно. В табл. 11²⁵ представлены результаты расчета коэффициента активности компонентов и избыточной энергии Гиббса G^E раствора ацетонитрил — четыреххлористый углерод при 45°С на основании данных о рэлеевском рассеянии света и приведены для сравнения результаты определения избыточной энергии Гиббса G^E из данных о давлении пара.

Небольшое расхождение в значениях G^E , вероятно, связано с погрешностями, допускаемыми при определении величин $\frac{\partial n}{\partial x_2}$, $\ln \gamma_i$

²⁵ Арменская С. Е. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1974.

Таблица 11

Избыточная энергия Гиббса смешения растворов ацетонитрил (1) —
четырёххлористый углерод (2) при 45° С

x_1	Рэлеевское рассеяние света			Термодинамические данные G^E , кал/моль
	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G^E , кал/моль	
0,1	1,60	0,01	109	127
0,2	1,13	0,09	191	207
0,3	0,81	0,20	242	255
0,4	0,57	0,34	272	279
0,5	0,39	0,48	276	284
0,6	0,25	0,66	260	267
0,7	0,14	0,86	224	232
0,8	0,06	1,10	168	176
0,9	0,01	1,53	101	97

при помощи графических методов, и погрешностями эксперимента.

В этом разделе мы кратко охарактеризовали применение метода рэлеевского рассеяния света для определения термодинамических свойств растворов. Отметим также, что в настоящее время исследования рэлеевского рассеяния света дают обширную информацию о строении жидких фаз, молекулярных механизмах процессов возникновения и исчезновения флуктуаций плотности, концентрации, анизотропных флуктуаций, позволяют получить данные о скорости и поглощении звука в жидких фазах и т. д.

§ 4.8. ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИ ПОМОЩИ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Рассмотрим способ представления термодинамических свойств растворов при помощи избыточных термодинамических функций. Напомним, что избыточной термодинамической функцией раствора (обозначаемой верхним индексом E , от лат. excessive) называется разность между термодинамической функцией неидеального раствора и значением этой функции соответствующего гипотетического идеального раствора при тех же значениях температуры, концентрации и давления (или объема) ²⁶.

²⁶ Иногда «избыточной» термодинамической функцией называют разность между термодинамической функцией смешения неидеального раствора и значением этой же функции смешения для идеального раствора. Несложно показать, что эти определения эквивалентны. Действительно, рассмотрим, например, избыточную энергию Гиббса раствора. Имеем

$$G_{(1)}^E = G - G^{\text{ид}} = \sum_i (\mu_i - \mu_i^{\text{ид}}) x_i = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i, \quad G_{(2)}^E = G^M - G^{M, \text{ид}} =$$

Таким образом, избыточные термодинамические функции представляют собой избыток (положительный или отрицательный) данного термодинамического свойства раствора над тем же свойством гипотетического идеального раствора сравнения, составленного из тех же компонентов. Поэтому численные значения избыточных термодинамических функций зависят в общем случае от способа выбора гипотетического идеального раствора сравнения, т. е. в конечном итоге от способа выбора стандартных состояний компонентов. Необходимо подчеркнуть, однако, что функциональный вид выражений для избыточных термодинамических функций от способа выбора стандартных состояний компонентов не зависит.

При вычислении избыточных термодинамических функций чаще всего в качестве стандартных состояний компонентов выбирают чистые компоненты, что и будет предполагаться нами в дальнейшем изложении.

Различают следующие избыточные функции.

1. Избыточный химический потенциал:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i, \quad (4.148)$$

где μ_i — химический потенциал компонента i в неидеальном растворе, $\mu_i^{\text{ид}}$ — химический потенциал этого же компонента в гипотетическом идеальном растворе сравнения. Вычисление избыточных химических потенциалов μ_i^E осуществляется при помощи методов, изложенных в § 4.7.

2. Избыточная²⁷ энергия Гиббса G^E :

$$G^E = G - G^{\text{ид}} = G^M - G^{M, \text{ид}} = \sum_{i=1}^k \mu_i^E x_i. \quad (4.149)$$

Согласно принятой терминологии²⁸, если G^E положительно, то в растворе имеют место положительные отклонения от идеальности, и, наоборот, если G^E отрицательно, то в растворе имеют место отрицательные отклонения от идеальности.

По формуле (4.149) можно вычислить G^E , если известны избыточные химические потенциалы μ_i^E . Расчет избыточных химических потенциалов μ_i^E из значений G^E осуществляется с помощью аналитических или графических методов, подобных тем, которые используются для расчета парциальных мольных величин. Так,

$$= \sum_i [(\mu_i - \mu_{0i}) - (\mu_i^{\text{ид}} - \mu_{0i})] x_i = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i,$$

откуда следует, что $G_{(1)}^E = G_{(2)}^E$.

²⁷ Все избыточные термодинамические функции здесь и далее относятся к 1 молью раствора.

²⁸ Если в качестве стандартного состояния выбран бесконечно разбавленный раствор, то положительным отклонениям от идеальности соответствуют значения $G^E < 0$, а отрицательным отклонениям от идеальности — значения $G^E > 0$.

например, избыточные химические потенциалы μ_1^E, μ_2^E бинарного раствора связаны с G^E соотношениями

$$\mu_1^E = G^E + x_2 \frac{\partial G^E}{\partial x_1}, \quad \mu_2^E = G^E + x_1 \frac{\partial G^E}{\partial x_2}. \quad (4.150)$$

3. Избыточная энтальпия раствора H^E :

$$H^E = H - H^{\text{ид}} = \sum_{i=1}^k (H_i^* - H_{0i}) x_i = \sum_{i=1}^k H_i^{*M} x_i = H^M, \quad (4.151)$$

т. е. избыточная энтальпия раствора равна энтальпии образования раствора (энтальпии смешения). В соотношениях (4.151) H_{0i}, H_i^* — мольная энтальпия чистого компонента i и парциальная мольная энтальпия компонента i в растворе соответственно, $H_i^{*M} = H_i^* - H_{0i}$ — парциальная мольная энтальпия смешения.

Отметим следующие способы определения энтальпий смешения [51, 52].

а) Из данных о теплотах смешения Q^M , получаемых с помощью калориметрических измерений,

$$H^M = Q^M.$$

Точно так же парциальная мольная энтальпия смешения H_i^{*M} равна

$$H_i^{*M} = Q_i^{*M}, \quad (4.152)$$

где Q_i^{*M} — парциальная мольная теплота смешения.

б) Из данных о давлении пара

$$H_i^{*M} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P_i / P_{0i}}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}. \quad (4.153)$$

Несложно убедиться в том, что если в качестве переменных, определяющих состояние раствора, выбраны $T, P, \{x_i\}$, то каждому из уравнений, устанавливающему связь между какими-либо термодинамическими свойствами раствора, соответствует уравнение, связывающее между собой избыточные термодинамические функции. Для избыточной энтальпии раствора имеем

$$H^E = H^M = -T^2 \left[\frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \right]_{P, \{x_j\}} = -RT^2 \left[\sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}} \right]. \quad (4.154)$$

4. Избыточный объем V^E :

$$V^E = V - V^{\text{ид}} = \sum_{i=1}^k (V_i^* - V_{0i}) x_i = \sum_{i=1}^k V_i^{*M} x_i = V^M, \quad (4.155)$$

т. е. избыточный объем V^E равен изменению объема при образо-

вании раствора (объему смешения). В соотношении (4.155) V_{0i} , V_i^* — мольный объем чистого компонента i и парциальный мольный объем компонента i в растворе соответственно, $V_i^{*M} = V_i^* - V_{0i}$ — парциальный мольный объем смешения. Для избыточного объема справедливы соотношения

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}} = RT \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}},$$

$$V_i^{*M} = V_i^{*E} = \left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial P} \right)_{T, \{x_j\}}. \quad (4.156)$$

5. Избыточная внутренняя энергия раствора U^E :

$$U^E = H^E - PV^E \simeq H^E, \quad (4.157)$$

так как для конденсированных систем обычно $|H^E| \gg P|V^E|$.

6. Избыточная энергия Гельмгольца F^E :

$$F^E = G^E - PV^E \simeq G^E, \quad (4.158)$$

поскольку для жидких систем обычно имеет место неравенство $|G^E| \gg P|V^E|$.

7. Избыточная энтропия смешения S^E :

$$S^E = S - S^{\text{ид}} = S^M - S^{M, \text{ид}}, \quad (4.159)$$

где S^M — энтропия смешения неидеального раствора, $S^{M, \text{ид}}$ — энтропия смешения идеального раствора того же состава:

$$S^{M, \text{ид}} = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i. \quad (4.160)$$

Из соотношений (4.159), (4.160), (4.23) следует

$$S^E = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}. \quad (4.161)$$

Избыточная энтропия раствора может быть вычислена, если известны H^M и G^E . Расчет S^E производится по уравнению

$$S^E = \frac{H^M - G^E}{T}. \quad (4.162)$$

Расчет S^E может быть выполнен также с помощью соотношения

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}}. \quad (4.163)$$

8. Избыточные теплоемкости раствора C_P^E , C_V^E :

$$C_P^E = C_P - \sum_{i=1}^k x_i C_{Pi}^0, \quad C_V^E = C_V - \sum_{i=1}^k x_i C_{Vi}^0, \quad (4.164)$$

где C_P и C_V — соответственно изобарная и изохорная теплоемкости одного моля раствора, C_{Pi}^0 , C_{Vi}^0 — молярные теплоемкости компонента i в чистом состоянии. Расчет значений C_P^E может быть выполнен по уравнению

$$C_P^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}} = -2RT \left[\sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \{x_j\}} \right] - RT^2 \left[\sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2} \right)_{P, \{x_j\}} \right]. \quad (4.165)$$

Из соотношений (4.148)–(4.165) ясно, что с теоретической точки зрения описание термодинамических свойств неидеальных растворов посредством введения активностей (или коэффициентов активности) компонентов и с помощью избыточных термодинамических функций полностью эквивалентны. Однако активности компонентов раствора более прямо, чем избыточные термодинамические функции, связаны с давлением пара и другими экспериментально определяемыми свойствами раствора. В свою очередь, избыточные термодинамические функции дают в известной степени более наглядное описание отклонений термодинамических свойств неидеальных растворов от свойств соответствующих им идеальных растворов; этим обстоятельством, вероятно, и объясняется распространенность описания термодинамических свойств неидеальных растворов при помощи избыточных термодинамических функций.

Из упомянутых выше избыточных термодинамических функций наиболее часто рассматриваются избыточная энергия Гиббса G^E , избыточная энтропия S^E , энтальпия смешения H^M . На рис. 4.20–4.25 приведены графики, изображающие зависимость G^E , H^M и TS^E от концентрации для некоторых бинарных растворов.

Не останавливаясь подробно на анализе концентрационных зависимостей избыточных функций H^M , G^E и TS^E , изображенных на рис. 4.20–4.25, ограничимся лишь следующими замечаниями.

1. Обращает на себя внимание значительная симметрия кривых $G^E = G^E(x)$, а также постоянство знака отклонений от идеальности ($G^E > 0$ или $G^E < 0$) во всем диапазоне концентраций²⁹. Экстремум функций $G^E = G^E(x)$ имеет место приблизительно при $x = 0,5$.

²⁹ Следует отметить, что «симметрия» и постоянство знака избыточной энергии Гиббса G^E могут и не иметь места.

2. Концентрационные зависимости функций $H^M = H^M(x)$, $TS^E = TS^E(x)$ значительно более разнообразны. Графики функций $H^M(x)$, $TS^E(x)$ могут быть, так же как и кривые $G^E(x)$, приближи-

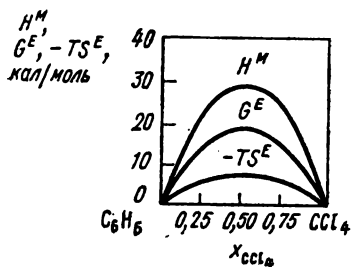


Рис. 4.20. Зависимость избыточных термодинамических функций G^E , H^M , $-TS^E$ от концентрации в растворах бензол—четырёххлористый углерод при 25°C [47]

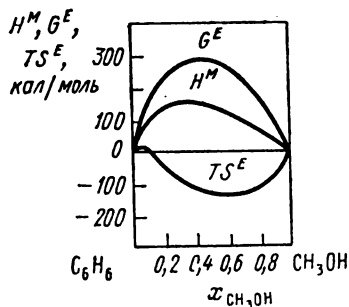


Рис. 4.21. Зависимость избыточных термодинамических функций G^E , H^M , TS^E от концентрации в растворах бензол—метилловый спирт при 35°C [47]

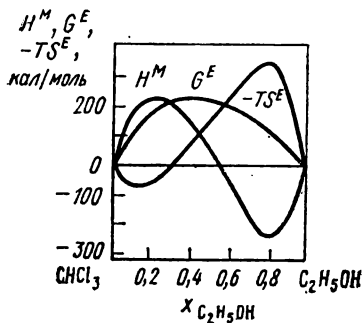


Рис. 4.22. Зависимость избыточных термодинамических функций G^E , H^M , $-TS^E$ от концентрации в растворах хлороформ—этиловый спирт при 45°C [47]

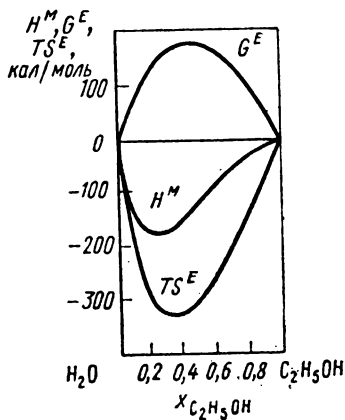


Рис. 4.23. Зависимость избыточных термодинамических функций G^E , H^M , TS^E от концентрации в растворах вода—этиловый спирт при 40°C [47]

тельно симметричными (см. рис. 4.20, 4.24), асимметричными (см. рис. 4.21, 4.23) или даже изменять знак (см. рис. 4.22).

3. Соотношение значений функций H^M , TS^E и G^E может быть весьма различным. Так, в примере, приведенном на рис. 4.20, $H^M > G^E > 0$, $TS^E < 0$; на рис. 4.21 — $G^E > H^M > 0$, а функция TS^E —

знакопеременная; на рис. 4.24 $H^M < G^E < TS^E < 0$ и т. д. Рис. 4.20—4.25 наглядно показывает неполноту термодинамической характеристики раствора на основании данных о концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса раствора G^E , взятых только при одном значении температуры (и давления), так как один и тот же ход кривой $G^E = G^E(x)$ может наблюдаться при совершенно различных не только по форме, но и по знаку зависимостях

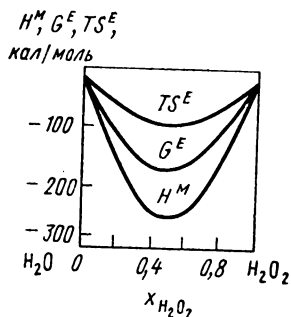


Рис. 4.24. Зависимость избыточных термодинамических функций G^E , H^M , TS^E от концентрации в растворах вода—перекись водорода при 75°C [47]

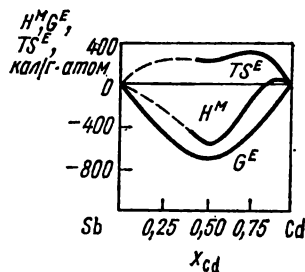


Рис. 4.25. Зависимость избыточных термодинамических функций G^E , H^M , TS^E от концентрации в растворах сурьма—кадмий при 500°C [47]

$H^M(x)$ и $TS^E(x)$. Для полного описания термодинамических свойств раствора необходимо знать зависимость функции G^E не только от концентрации, но от температуры и давления, так как

$$H^E = -T^2 \frac{\partial(G^E/T)}{\partial T}, \quad S^E = -\frac{\partial G^E}{\partial T}, \quad V^E = \frac{\partial G^E}{\partial P}. \quad (4.166)$$

4. Во многих случаях, как это было впервые показано в 1940 г. В. А. Киреевым, наблюдается параллелизм между величинами избыточных функций TS^E , H^M и G^E , часто переходящий в прямую пропорциональность между ними и наблюдаемый как для общих, так и для парциальных значений этих функций. Так, например, по данным В. А. Киреева³⁰, при 25°C отношение H^E/TS^E для растворов хлороформ — диэтиловый эфир равно 1,4 в интервале концентраций от 0,1 до 0,9 м. д., для растворов гептан — этанол отношение H^E/TS^E составляет $\simeq -0,75$. Указанная закономерность носит название правила Киреева [47].

5. Избыточная энтропия смешения S^E может принимать не только отрицательные ($S^E < 0$), но и положительные ($S^E > 0$) значения. Энтропия смешения тесно связана с характером распределения частиц в растворе и может рассматриваться как мера беспорядка в этом распределении. Положительный знак избыточной

³⁰ Киреев В. А. // ЖФХ, 1940. Т. 14. С. 1456.

энтропии смешения ($S^E > 0$) означает, что энтропия смешения данного раствора, S^M , больше, чем у идеального раствора. Отсюда можно сделать вывод о том, что в этом растворе имеют место такие изменения во взаимном расположении частиц, которые сопровождаются дополнительным возрастанием энтропии. Одной из возможных причин, приводящих к неравенству $S^E > 0$, как показывают результаты приближенных статистико-механических теорий растворов, могут быть значительные различия в «размерах» молекул, составляющих раствор.

Выше мы отмечали, что численные значения избыточных термодинамических функций зависят в общем случае от способа выбора гипотетического идеального раствора сравнения. Так, например, значения избыточной энергии Гиббса G^E в некоторых произвольно выбранных системах сравнения, обозначаемых индексами «1» и «2», G^{E_1} и G^{E_2} , в общем случае не равны друг другу. Однако значения вторых производных избыточных свободных энтакпий по концентрации $\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_2^2}$, так же как и значения вторых

производных по концентрации других избыточных термодинамических функций, относящихся к раствору в целом (V^E , U^E , S^E , H^E и т. д.), не зависят от способа выбора гипотетического идеального раствора сравнения, т. е. выбора стандартных состояний компонентов.

Рассмотрим бинарный раствор. Запишем выражения для энергии Гиббса моля раствора G в двух произвольных системах сравнения. Имеем

$$G = \mu_1^{(1)}x_1 + \mu_2^{(1)}x_2 = \mu_1^{(2)}x_1 + \mu_2^{(2)}x_2, \quad (4.167)$$

где $\mu_i^{(1)}$, $\mu_i^{(2)}$ ($i=1, 2$) — химические потенциалы компонента i в системах сравнения «1» и «2» соответственно:

$$\begin{aligned} \mu_i^{(1)} &= \mu_i^{(1), \text{ст}} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^{(1)} = \mu_i^{(1), \text{ст}} + RT \ln x_i + \mu_i^{E_1}, \\ \mu_i^{(2)} &= \mu_i^{(2), \text{ст}} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^{(2)} = \mu_i^{(2), \text{ст}} + RT \ln x_i + \mu_i^{E_2}. \end{aligned} \quad (4.168)$$

В выражениях (4.168) $\mu_i^{(1), \text{ст}}$, $\mu_i^{(2), \text{ст}}$ — стандартные химические потенциалы компонента i в системах сравнения «1» и «2» соответственно, $\mu_i^{E_1}$, $\mu_i^{E_2}$ — избыточные химические потенциалы компонента i в указанных системах сравнения.

Подставляя соотношения (4.169) в тождество (4.167) и используя определение (4.149), получаем

$$\mu_1^{(1), \text{ст}}x_1 + \mu_2^{(1), \text{ст}}x_2 + G^{E_1} = \mu_1^{(2), \text{ст}}x_1 + \mu_2^{(2), \text{ст}}x_2 + G^{E_2}. \quad (4.169)$$

Дифференцируя тождество (4.169) по x_2 , имеем

$$-\mu_1^{(1), \text{ст}} + \mu_2^{(1), \text{ст}} + \frac{\partial G^{E_1}}{\partial x_2} = -\mu_1^{(2), \text{ст}} + \mu_2^{(2), \text{ст}} + \frac{\partial G^{E_2}}{\partial x_2}, \quad (4.170)$$

откуда после вторичного дифференцирования по x_2 находим

$$\frac{\partial^2 G^{E_1}}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2 G^{E_2}}{\partial x_2^2}. \quad (4.171)$$

С другой стороны, используя соотношения Гиббса — Дюгема, имеем

$$\frac{\partial G^{E_1}}{\partial x_2} = RT \ln \frac{\gamma_2^{(1)}}{\gamma_1^{(1)}}, \quad \frac{\partial G^{E_2}}{\partial x_2} = RT \ln \frac{\gamma_2^{(2)}}{\gamma_1^{(2)}}. \quad (4.172)$$

Из соотношений (4.171), (4.172) следует

$$\frac{\partial \ln (\gamma_2^{(1)} / \gamma_1^{(1)})}{\partial x_2} = \frac{\partial \ln (\gamma_2^{(2)} / \gamma_1^{(2)})}{\partial x_2}. \quad (4.173)$$

Тождество (4.173) справедливо для произвольно выбранных систем сравнения «1» и «2». Если в качестве систем сравнения выбраны симметричная (§ 4.6) и несимметричная (§ 4.5) системы, то в справедливости тождества (4.173) несложно убедиться при помощи прямых вычислений.

Действительно, используя соотношения (4.83), (4.85), (4.88), получаем

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{x_2 x_1 P_{01}}{x_2 x_1 P_{02}}, \quad \frac{\gamma_2^*}{\gamma_1^*} = \frac{x_2 x_1 P_{01}}{x_2 x_1 K_{\Gamma 2}}. \quad (4.174)$$

Следовательно,

$$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \ln \frac{\gamma_2^*}{\gamma_1^*} + \ln \frac{K_{\Gamma 2}}{P_{02}}. \quad (4.175)$$

Дифференцируя тождество (4.172) по x_2 , приходим к выражению (4.173).

Справедливость тождеств вида (4.171) для избыточных объемов V^E , энтропий S^E , внутренней энергии U^E , энтальпии H^E бинарных систем следует из соотношений (4.166).

Таким образом, вторые производные избыточных термодинамических функций по концентрации не зависят от выбора стандартных состояний компонентов, что позволяет считать их в ряде отношений более объективными, чем коэффициенты активности или избыточные термодинамические функции, характеристиками неидеальных систем.

Глава 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕГУЛЯРНЫХ И АТЕРМИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ¹

Как мы отмечали ранее, среди неидеальных растворов выделяют регулярные растворы и атермические растворы. Регулярные и атермические растворы представляют собой два предельных случая отклонений от идеальности и, строго говоря, в природе не существуют. Однако теория регулярных растворов и теория атермических растворов являются важной ступенью при рассмотрении отклонений от идеальности и в некоторых случаях позволяют приближенно охарактеризовать термодинамические свойства конкретных неидеальных систем.

§ 5.1. РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

В литературе встречаются различные определения понятия «регулярный раствор», рассмотрим два из них.

Определение 1. Регулярными растворами называются растворы, парциальные мольные энтропии компонентов которых равны парциальным мольным энтропиям компонентов идеальных растворов

$$S_i^* = S_{0i} - R \ln x_i, \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (5.1)$$

а энтальпия смешения при этом не равна нулю:

$$H^{M, \text{рег}} \neq 0. \quad (5.2)$$

Из соотношения (5.1) следует, что энтропия смешения регулярного раствора $S^{M, \text{рег}}$ — такая же, как и энтропия смешения идеального раствора:

$$S^{M, \text{рег}} = S^{M, \text{ид}}. \quad (5.3)$$

Следовательно, избыточная энтропия смешения регулярного раствора равна нулю:

$$S^{E, \text{рег}} = 0. \quad (5.4)$$

Подставляя (5.4) в соотношения (4.162), (4.163), получаем

$$G^{E, \text{рег}} = H^{M, \text{рег}}, \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial G^{E, \text{рег}}}{\partial T} = \frac{\partial H^{M, \text{рег}}}{\partial T} = 0. \quad (5.6)$$

¹ Рекомендуемая литература: [4, 31, 34, 47, 134, 135].

Равенство (5.5) означает, что отклонения свойств регулярных растворов от свойств идеальных растворов обусловлены только отличием от нуля энтальпии смешения регулярного раствора.

Несложно показать, что логарифмы коэффициентов активности компонентов регулярных растворов обратно пропорциональны абсолютной температуре:

$$\ln \gamma_i \sim \frac{1}{T}. \quad (5.7)$$

Действительно, используя (5.4), имеем

$$\frac{\partial S^E}{\partial n_i} = -\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_i \partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right) = 0. \quad (5.8)$$

С другой стороны, $\partial G^E / \partial n_i = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i$. Следовательно,

$$\frac{\partial (RT \ln \gamma_i)}{\partial T} = 0, \quad (5.9)$$

что и доказывает справедливость соотношений (5.7). И обратно, выполнение соотношений (5.9) означает, что $S^E = 0$. В этом несложно убедиться, подставив выражение (5.9) в (4.161).

Соотношения (5.7)–(5.9) выражают собой основные термодинамические свойства регулярных растворов в рамках определения, данного выше. Сравнение этих соотношений с опытом показывает, что растворы такого типа, строго говоря, в действительности не существуют. Причины этого достаточно ясны уже из общих соображений, поскольку изменение энергии взаимодействия частиц при образовании раствора взаимосвязано со способом распределения молекул в пространстве, что и приводит к отклонениям энтропии смешения неидеального раствора от величин, характерных для идеального раствора. Модель регулярного раствора может быть использована в качестве первого приближения для анализа термодинамических свойств таких неидеальных растворов, у которых

$$|H^M| \gg T|S^E| \quad (5.10)$$

и зависимость величин G^E , H^M , S^E от температуры незначительна (этим условиям удовлетворяют, например, растворы бензол—четырёххлористый углерод).

Определение 2. Регулярными растворами называются такие растворы, у которых логарифмы коэффициентов активности компонентов пропорциональны квадратам концентрации. Например, для бинарного регулярного раствора

$$\ln \gamma_1 = m x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = m x_1^2, \quad (5.11)$$

если в качестве стандартного состояния выбраны чистые вещества. Равенство коэффициентов пропорциональности ($m_1 = m_2 = m$) в соотношениях (5.11) является следствием уравнений Гиббса—

Дюгема (см. (4.69)). Величина m , входящая в (5.11), — функция температуры (и давления). В дальнейшем для простоты ограничимся рассмотрением бинарного регулярного раствора, определенного с помощью соотношений (5.11).

Следует отметить, что это определение регулярного раствора в некоторых отношениях значительно шире определения 1, так как один и тот же вид зависимости γ_1, γ_2 от концентрации может быть связан, как это отмечалось, с весьма различными значениями энтропии и энтальпии смешения. В рамках феноменологической термодинамики растворов уравнения (5.11) следует рассматривать как эмпирические. Уравнения (5.11) могут быть обоснованы в некоторых вариантах упоминавшихся «решеточных» моделей растворов.

Рассмотрим некоторые термодинамические свойства бинарных регулярных растворов. Имеем

$$G^E = RTm(T)x_1x_2 = k(T)x_1x_2, \quad (5.12)$$

$$S^E = -\frac{\partial G^E}{\partial T} = -\frac{\partial k}{\partial T} x_1x_2 = a(T)x_1x_2, \quad (5.13)$$

$$H^M = -T^2 \frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} = -RT^2 \frac{\partial m}{\partial T} x_1x_2 = b(T)x_1x_2. \quad (5.14)$$

Согласно (5.12) — (5.14) зависимости избыточных термодинамических функций G^E, S^E, H^M регулярного раствора от концентрации описываются уравнением парабол, вершины которых соответствуют концентрации $x_1 = x_2 = 0,5$. Величины G^E, S^E, H^M пропорциональны друг другу.

Давление пара регулярного раствора согласно (4.82) подчиняется уравнениям

$$P_1 = P_{01}x_1 \exp\left(\frac{mx_2^2}{RT}\right) = P_{01}x_1 \exp(Bx_2^2), \quad (5.15)$$

$$P_2 = P_{02}x_2 \exp\left(\frac{mx_1^2}{RT}\right) = P_{02}x_2 \exp(Bx_1^2),$$

из которых следует, что

$$\frac{P_1x_2}{P_2x_1} = \frac{P_{01}}{P_{02}} \exp[B(2x_2 - 1)]. \quad (5.16)$$

Формула (5.16) показывает, что для определения параметров m или $B = \frac{m}{RT}$ при данной температуре достаточно измерения P_1 и P_2 при какой-либо одной концентрации, за исключением $x_2 = 0,5$.

Уравнения (5.12) — (5.15) оправдываются для смесей бензол—сероуглерод, бензол—четырёххлористый углерод, бензол—цикло-

гексан, циклогексан—четырёххлористый углерод и других систем (рис. 5.1).

В заключение остановимся на некоторых эмпирических уравнениях для избыточных термодинамических функций, которые представляют собой в известном смысле обобщение уравнений регулярных растворов.

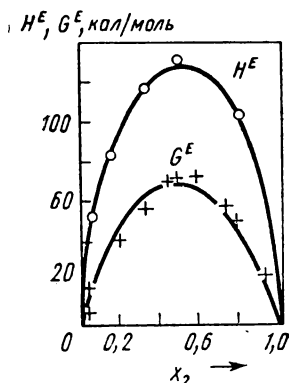


Рис. 5.1. Избыточные термодинамические функции в системе сероуглерод (1)—бензол (2) [31]. Сплошные линии—расчет по уравнениям (5.12), (5.14); о, + — экспериментальные данные

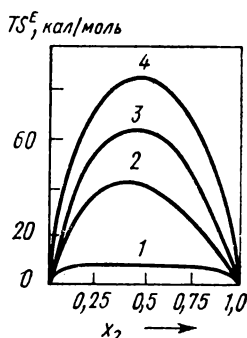


Рис. 5.2. Величина TS^E в растворах: 1 — пропилбромид (1)—бутилвалерианат (2); 2 — бензол (1)—бутилвалерианат (2); 3 — пропилбромид (1)—дибутилсебацанат (2); 4 — бензол (1)—дибутилсебацанат (2) [31];

Уравнение Киреева. В растворах ацетон—эфир, йодистый этил — гептан и ряде других зависимость параметра k (см. (5.12)) от концентрации приблизительно может быть принята линейной. Основываясь на этом, В. А. Киреев предложил следующее эмпирическое уравнение:

$$G^E = k_1(1 + k_2x_2)x_1x_2. \quad (5.17)$$

Постоянные k_1 , k_2 связаны с эмпирическими постоянными α_2 , α_3 в уравнениях Маргулеса (4.68) соотношениями

$$\alpha_2 = \frac{2k_1(1 - k_2)}{RT}, \quad \alpha_3 = \frac{6k_1k_2}{RT}, \quad (5.18)$$

т. е.

$$k_2 = \frac{\alpha_3}{2\alpha_2 + \alpha_3}, \quad k_1 = RT \left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} \right). \quad (5.19)$$

Уравнения Скэтчарда. Скэтчардом, а также Редлихом и Кистером было применено разложение функции G^E/x_1x_2 в ряд по степеням $x_1 - x_2 = 1 - 2x_2$:

$$G^E = x_1x_2 [G^0 + G'(x_1 - x_2) + G''(x_1 - x_2)^2 + \dots] = x_1x_2 \sum_v G^v (x_1 - x_2)^v, \quad (5.20)$$

где величины G^v — функции температуры. Исходя из уравнения (5.20) можно вычислить S^E , H^M и т. д. Выражения для S^E , H^M имеют ту же форму, что и (5.20). Очевидно, уравнения регулярных растворов получаются из соотношения (5.20), если в нем ограничиться только одним членом ряда.

§ 5.2. АТЕРМИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ

Атермическими называются растворы, у которых энтальпия смешения H^M и объем смешения V^M равны нулю, а избыточная энтропия смешения S^E отлична от нуля:

$$H^{E,ат} = H^{M,ат} = 0, \quad V^{M,ат} = 0, \quad (5.21)$$

$$S^{E,ат} = S^{M,ат} - S^{M,ид} \neq 0. \quad (5.22)$$

Следовательно,

$$G^{E,ат} = -TS^{E,ат}, \quad (5.23)$$

т. е. отклонения от идеальности в атермических растворах обусловлены энтропийными эффектами.

Используя (5.21) — (5.23), можно показать, что

$$G^{E,ат} \sim T, \quad \frac{\partial G^{E,ат}}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial S^{E,ат}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial S^{E,ат}}{\partial P} = 0. \quad (5.24)$$

Коэффициенты активности компонентов атермических растворов не зависят от температуры и давления:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^{ат}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial \ln \gamma_i^{ат}}{\partial P} = 0. \quad (5.25)$$

Сопоставление соотношений (5.21) — (5.22) с экспериментом показывает, что атермические растворы, строго говоря, в действительности не существуют. Модель атермического раствора может быть использована в качестве первого приближения для анализа термодинамических свойств таких неидеальных растворов, у которых

$$|H^M| \ll T|S^E| \quad (5.26)$$

и зависимость величин G^E , H^M , S^E от температуры и давления невелика.

В изученных до настоящего времени системах, для которых выполняется соотношение (5.26), избыточная энтропия смешения S^E положительна, т. е. эти растворы характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности. Было найдено также, что избыточная энтропия смешения в таких системах возрастает при увеличении различия в длине цепи молекул компонентов (рис. 5.2).

Как показывает молекулярно-статистический анализ, отклонения свойств атермических растворов от свойств идеальных растворов обусловлены значительными различиями в «размерах» молекул компонентов раствора и вытекающего отсюда различия в мольных объемах. Увеличение различия между мольными объемами приводит к возрастанию отрицательных отклонений от идеальности.

К атермическим растворам близки по своим свойствам растворы высокомолекулярных веществ в низкомолекулярных растворителях. В этих растворах молекулы растворенного вещества в сотни и тысячи раз больше молекул растворителя [37].

Положительный знак избыточной энтропии смешения в атермических растворах связан с тем, что при значительных различиях в «размерах» молекул компонентов раствора число способов, которыми может быть расположена молекула «полимера» в растворе, как правило, оказывается большим, чем число способов, которыми эта молекула может быть расположена в чистой жидкости.

Таким образом, теория атермических растворов представляет собой важную ступень в трактовке растворов, компоненты которых значительно отличаются друг от друга по «размерам» молекул.

Глава 6

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА РАВНОВЕСИЕ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ¹

В этом разделе дан вывод дифференциальных уравнений, выражающих условия термодинамического равновесия в двухфазных системах. Эти уравнения представляют собой строгие следствия основных законов термодинамики и имеют весьма общий характер. Они применимы к рассмотрению условий равновесия в любых двухфазных системах (жидкость—пар, жидкость—твердая фаза, жидкость—жидкость и т. д.). Для простоты ограничимся случаем двухкомпонентной двухфазной системы.

¹ Рекомендуемая литература: [4, 17, 36, 43].

§ 6.1. УРАВНЕНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим двухкомпонентную двухфазную систему. Условия равновесия имеют вид:

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad P^{(1)} = P^{(2)}, \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}, \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}, \quad (6.1)$$

где верхний индекс обозначает фазу, нижний — номер компонента.

Если состояние системы изменяется бесконечно мало, то величины P , T , μ_1 , μ_2 примут значения $P+dP$, $T+dT$, $\mu_1+d\mu_1$, $\mu_2+d\mu_2$. Для того чтобы равновесие между фазами не нарушилось, необходимо выполнение условий

$$dT^{(1)} = dT^{(2)} = dT, \quad dP^{(1)} = dP^{(2)} = dP, \quad d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)}, \quad d\mu_2^{(1)} = d\mu_2^{(2)}. \quad (6.2)$$

Уравнения (6.2) выражают условия равновесия рассматриваемой системы в дифференциальной форме.

Химический потенциал компонента является функцией давления, температуры и состава фазы. Выбирая в качестве независимых переменных, характеризующих состояние каждой из фаз, температуру T , давление P и мольную долю второго компонента x_2 , имеем

$$d\mu_1^{(1)} = \left(\frac{\partial \mu_1^{(1)}}{\partial T} \right)_{P, x_2^{(1)}} dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{(1)}}{\partial P} \right)_{T, x_2^{(1)}} dP + \left(\frac{\partial \mu_1^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, P} dx_2^{(1)}, \quad (6.3)$$

$$d\mu_1^{(2)} = \left(\frac{\partial \mu_1^{(2)}}{\partial T} \right)_{P, x_2^{(2)}} dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{(2)}}{\partial P} \right)_{T, x_2^{(2)}} dP + \left(\frac{\partial \mu_1^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, P} dx_2^{(2)}, \quad (6.4)$$

$$d\mu_2^{(1)} = \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial T} \right)_{P, x_2^{(1)}} dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial P} \right)_{T, x_2^{(1)}} dP + \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, P} dx_2^{(1)}, \quad (6.5)$$

$$d\mu_2^{(2)} = \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial T} \right)_{P, x_2^{(2)}} dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial P} \right)_{T, x_2^{(2)}} dP + \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, P} dx_2^{(2)}. \quad (6.6)$$

Воспользовавшись соотношениями

$$S_i^{*(n)} = - \left(\frac{\partial \mu_i^{(n)}}{\partial T} \right)_{P, \{x_j^{(n)}\}}, \quad V_i^{*(n)} = \left(\frac{\partial \mu_i^{(n)}}{\partial P} \right)_{T, \{x_j^{(n)}\}},$$

где $S_i^{*(n)}$, $V_i^{*(n)}$ — парциальная мольная энтальпия и парциальный мольный объем компонента i в фазе n , соответственно, запишем каждое из соотношений (6.3)—(6.6) следующим образом:

$$d\mu_i^{(n)} = -S_i^{*(n)} dT + V_i^{*(n)} dP + \left(\frac{\partial \mu_i^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}} \right)_{T, P} dx_2^{(n)}. \quad (6.7)$$

Подставив выражения (6.7) в уравнения (6.2), находим

$$\begin{aligned} & (S_1^{*(2)} - S_1^{*(1)}) dT - (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) dP = \\ & = \left(\frac{\partial \mu_1^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T,P} dx_2^{(2)} - \left(\frac{\partial \mu_1^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P} dx_2^{(1)}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} & (S_2^{*(2)} - S_2^{*(1)}) dT - (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)}) dP = \\ & = \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T,P} dx_2^{(2)} - \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P} dx_2^{(1)}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Используя соотношения

$$\mu_i^{(n)} = H_i^{*(n)} - TS_i^{*(n)}, \quad (6.10)$$

где $H_i^{*(n)}$ — парциальная мольная энтальпия компонента i в фазе n , и условия равновесия (6.1), уравнения (6.8), (6.9) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \frac{H_1^{*(2)} - H_1^{*(1)}}{T} dT - (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) dP = \\ & = \left(\frac{\partial \mu_1^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T,P} dx_2^{(2)} - \left(\frac{\partial \mu_1^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P} dx_2^{(1)}, \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} & \frac{H_2^{*(2)} - H_2^{*(1)}}{T} dT - (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)}) dP = \\ & = \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T,P} dx_2^{(2)} - \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P} dx_2^{(1)}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Соотношения (6.8)—(6.9), (6.11)—(6.12) представляют собой общие термодинамические уравнения, описывающие равновесие в любой двухкомпонентной двухфазной системе. Для исследования того или иного равновесия с помощью уравнений (6.8)—(6.9), (6.11)—(6.12) необходимо получить выражения, связывающие параметры состояния двухфазной системы $P, T, x_2^{(1)}, x_2^{(2)}$ друг с другом. Искомые выражения можно получить, как будет показано ниже, если наложить на поведение системы некоторые ограничения, например, исследовать двухфазное равновесие в изотермических или изобарических условиях или изучать поведение равновесной двухфазной системы при фиксированном составе одной из фаз и т. д.

Необходимо отметить, что уравнения, описывающие условия равновесия в двухкомпонентных двухфазных системах, можно записать в различных по внешнему виду, но, конечно, эквивалент-

ных между собой форм. Одной из распространенных форм уравнений, используемых при анализе равновесия в двухкомпонентных двухфазных системах, является следующая система уравнений:

$$(V^{(2)} - V^{(1)}) dP - (S^{(2)} - S^{(1)}) dT = (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) d \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}, \quad (6.13)$$

$$d \left(\frac{\partial G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P} = d \left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T,P}. \quad (6.14)$$

В уравнениях (6.13), (6.14)

$$G^{(n)} = \mu_1^{(n)} x_1^{(n)} + \mu_2^{(n)} x_2^{(n)} \quad (n = 1, 2) \quad (6.15)$$

есть мольная энергия Гиббса фазы n ,

$$V^{(n)} = V_1^{*(n)} x_1^{(n)} + V_2^{*(n)} x_2^{(n)} \quad (n = 1, 2), \quad (6.16)$$

$$S^{(n)} = S_1^{*(n)} x_1^{(n)} + S_2^{*(n)} x_2^{(n)} \quad (n = 1, 2) \quad (6.17)$$

соответственно мольные объем и энтропия фазы n . Соотношение (6.13) называется уравнением Ван-дер-Ваальса.

Согласно (6.14) производная $\partial G / \partial x_2$, входящая в правую часть уравнения Ван-дер-Ваальса (6.13), может относиться к любой из сосуществующих фаз. Это обстоятельство на практике весьма удобно, так как при вычислении этой производной имеется возможность выбрать ту из двух сосуществующих фаз, термодинамические свойства которой наиболее изучены.

Уравнения (6.13), (6.14), так же как и уравнения (6.11), (6.12), могут быть положены в основу термодинамической теории двухкомпонентных двухфазных систем. Обобщение уравнений Ван-дер-Ваальса для многокомпонентных двухфазных систем было выполнено А. В. Сторонкиным [36].

Перейдем к выводу уравнений (6.13), (6.14). Заметим, что

$$\left(\frac{\partial G^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}} \right)_{T,P} = \mu_2^{(n)} - \mu_1^{(n)}. \quad (6.18)$$

Следовательно, уравнение (6.14) представляет собой непосредственное следствие условий равновесия (6.2). Дифференциальная форма уравнения (6.14) может быть получена вычитанием соотношений (6.8) ((6.11)) из выражений (6.9), ((6.12)).

Далее воспользуемся уравнениями Гиббса—Дюгема

$$V^{(n)} dP - S^{(n)} dT - x_1^{(n)} d\mu_1^{(n)} - x_2^{(n)} d\mu_2^{(n)} = 0 \quad (n = 1, 2). \quad (6.19)$$

Используя соотношение (6.18) и условия $x_1^{(n)} + x_2^{(n)} = 1$, имеем

$$V^{(2)}dP - S^{(2)}dT - d\mu_1^{(2)} - x_2^{(2)}d\left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}}\right)_{T,P} = 0, \quad (6.20)$$

$$V^{(1)}dP - S^{(1)}dT - d\mu_1^{(1)} - x_2^{(1)}d\left(\frac{\partial G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)_{T,P} = 0. \quad (6.21)$$

Вычитая (6.21) из (6.20) и учитывая условия равновесия (6.2), получаем уравнение Ван-дер-Ваальса (6.13).

Произведем некоторые дальнейшие преобразования уравнения (6.13). Для этого воспользуемся соотношениями

$$\left(\frac{\partial G^{(n)}}{\partial T}\right)_{P, x_2^{(n)}} = -S^{(n)}, \quad \left(\frac{\partial G^{(n)}}{\partial P}\right)_{T, x_2^{(n)}} = V^{(n)}. \quad (6.22)$$

Имеем

$$d\left(\frac{\partial G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)_{T,P} dP - \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)_{T,P} dT + \left(\frac{\partial^2 G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)2}}\right)_{T,P} dx_2^{(1)}, \quad (6.23)$$

$$d\left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}}\right)_{T,P} dP - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}}\right)_{T,P} dT + \left(\frac{\partial^2 G^{(2)}}{\partial x_2^{(2)2}}\right)_{T,P} dx_2^{(2)}. \quad (6.24)$$

Подставляя выражения (6.23), (6.24) в уравнение (6.13) и перегруппировывая слагаемые, получаем

$$\begin{aligned} & \left[V^{(2)} - V^{(1)} - (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T,P} \right] dP - \\ & - \left[S^{(2)} - S^{(1)} - (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial S}{\partial x_2} \right)_{T,P} \right] dT = \\ & = (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} dx_2. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Как было отмечено выше, в зависимости от особенностей рассматриваемой задачи для вычисления величин $\partial V/\partial x_2$, $\partial S/\partial x_2$ и $\partial^2 G/\partial x_2^2$ в уравнении (6.25) можно использовать данные о термодинамических свойствах любой из сосуществующих фаз.

Рассмотрим физический смысл выражений при дифференциалах давления и температуры в уравнении (6.25). Используя соотношения (6.16), (6.17) и уравнения

$$\left(\frac{\partial V^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}}\right)_{T,P} = V_2^{*(n)} - V_1^{*(n)}, \quad \left(\frac{\partial S^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}}\right)_{T,P} = S_2^{*(n)} - S_1^{*(n)}, \quad (n = 1, 2), \quad (6.26)$$

получаем

$$\begin{aligned}\Delta V^{(12)} &= V^{(2)} - V^{(1)} - (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial V^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P} = \\ &= x_1^{(2)} (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) + x_2^{(2)} (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)}),\end{aligned}\quad (6.27)$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{(12)} &= S^{(2)} - S^{(1)} - (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P} = \\ &= x_1^{(2)} (S_1^{*(2)} - S_1^{*(1)}) + x_2^{(2)} (S_2^{*(2)} - S_2^{*(1)}).\end{aligned}\quad (6.28)$$

Можно показать, что величины $\Delta V^{(12)}$ и $\Delta S^{(12)}$ представляют собой [17, 36] изменение объема и энтропии двухфазной системы при изотермо-изобарическом образовании одного моля фазы 2 состава $x_2^{(2)}$ из бесконечно большого количества фазы 1 состава $x_2^{(1)}$.

Величина

$$\Delta H^{(12)} = T \Delta S^{(12)} \quad (6.29)$$

есть теплота образования одного моля второй фазы из бесконечно большого количества первой фазы при изобарно-изотермических условиях. Таким образом, $\Delta H^{(12)}$ является дифференциальной молярной теплотой образования второй фазы из первой.

Величины

$$\begin{aligned}\Delta V^{(21)} &= V^{(1)} - V^{(2)} - (x_2^{(1)} - x_2^{(2)}) \left(\frac{\partial V^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T,P} = \\ &= x_1^{(1)} (V_1^{*(1)} - V_1^{*(2)}) + x_2^{(1)} (V_2^{*(1)} - V_2^{*(2)}),\end{aligned}\quad (6.30)$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{(21)} &= S^{(1)} - S^{(2)} - (x_2^{(1)} - x_2^{(2)}) \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T,P} = \\ &= x_1^{(1)} (S_1^{*(1)} - S_1^{*(2)}) + x_2^{(1)} (S_2^{*(1)} - S_2^{*(2)})\end{aligned}\quad (6.31)$$

представляют собой изменения объема и энтропии двухфазной системы при изотермо-изобарическом образовании одного моля фазы 1 состава $x_2^{(1)}$ из бесконечно большого количества фазы 2 состава $x_2^{(2)}$.

Величина

$$\Delta H^{(21)} = T \Delta S^{(21)} \quad (6.32)$$

является дифференциальной молярной теплотой образования первой фазы из второй.

Следует подчеркнуть, что величины $\Delta V^{(12)}$ и $\Delta V^{(21)}$, $\Delta S^{(12)}$ и $\Delta S^{(21)}$ в общем случае не равны друг другу.

Используя выражения (6.27)—(6.28), запишем уравнение Ван-дер-Ваальса в следующем компактном виде:

$$\Delta V^{(12)} dP - \Delta S^{(12)} dT = (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial^2 G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)2}} \right)_{T,P} dx_2^{(1)}. \quad (6.33)$$

Из уравнения (6.33) при $x_2^{(1)} = x_2^{(2)} = 1$ формально следует уравнение Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (6.34)$$

которое, как известно, описывает условия равновесия в двухфазных однокомпонентных системах. Более того, уравнение (6.33) позволяет найти условия, при которых зависимость давления от температуры вдоль линии равновесия в бинарных двухкомпонентных растворах также описывается уравнениями вида (6.34).

Предположим, что составы фаз совпадают: $x_2^{(1)} = x_2^{(2)}$. Совпадение составов сосуществующих фаз имеет место, например, в азеотропных точках жидких бинарных растворов, находящихся в равновесии с паром (см. ниже). Из уравнения (6.34) следует, что зависимость давления от температуры вдоль линии сосуществования фаз одинакового состава подчиняется уравнению типа Клаузиуса—Клапейрона

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_2^{(1)} = x_2^{(2)}} = \frac{\Delta S^{(12)}}{\Delta V^{(12)}}. \quad (6.35)$$

Предположим теперь, что давление и температура в системе изменяются таким образом, что состав первой фазы остается постоянным, т. е. $dx_2^{(1)} = 0$. Зависимость давления от температуры в этом случае также следует уравнению Клаузиуса—Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_2^{(1)} = \text{const}} = \frac{\Delta S^{(12)}}{\Delta V^{(12)}}. \quad (6.36)$$

Многочисленные применения уравнения Ван-дер-Ваальса (6.13), (6.25) для исследования равновесия в бинарных двухкомпонентных системах подробно обсуждаются в монографии [36].

Вернемся к уравнениям (6.11), (6.12). Произведем некоторые дальнейшие преобразования этих уравнений. Для этого воспользуемся соотношениями, вытекающими из уравнений (6.15), (6.18):

$$\mu_1^{(n)} = G^{(n)} - x_2^{(n)} \left(\frac{\partial G^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}} \right)_{T,P}, \quad \mu_2^{(n)} = G^{(n)} + x_1^{(n)} \left(\frac{\partial G^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}} \right)_{T,P}. \quad (6.37)$$

Дифференцируя соотношения (6.37) по мольной доле второго компонента, получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}} \right)_{T,P} &= -x_2^{(n)} \left(\frac{\partial^2 G^{(n)}}{\partial x_2^{(n)2}} \right)_{T,P}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2^{(n)}}{\partial x_2^{(n)}} \right)_{T,P} = \\ &= x_1^{(n)} \left(\frac{\partial^2 G^{(n)}}{\partial x_2^{(n)2}} \right)_{T,P} \quad (n = 1, 2). \end{aligned} \quad (6.38)$$

Подставляя (6.38) в (6.11), (6.12), находим

$$\begin{aligned} \frac{H_1^{*(2)} - H_1^{*(1)}}{T} dT - (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) dP + \\ + x_2^{(2)} \left(\frac{\partial^2 G^{(2)}}{\partial x_2^{(2)2}} \right)_{T,P} dx_2^{(2)} - x_2^{(1)} \left(\frac{\partial^2 G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)2}} \right)_{T,P} dx_2^{(1)} = 0, \end{aligned} \quad (6.39)$$

$$\begin{aligned} \frac{H_2^{*(2)} - H_2^{*(1)}}{T} dT - (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)}) dP - \\ - x_1^{(2)} \left(\frac{\partial^2 G^{(2)}}{\partial x_2^{(2)2}} \right)_{T,P} dx_2^{(2)} + x_1^{(1)} \left(\frac{\partial^2 G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)2}} \right)_{T,P} dx_2^{(1)} = 0. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Уравнения (6.39), (6.40) так же, как и уравнения (6.11), (6.12), являются общими термодинамическими уравнениями, выражающими условия равновесия в двухкомпонентной двухфазной системе. Эти уравнения весьма удобны для нахождения выражений, связывающих друг с другом параметры состояния системы.

Так, например, если равновесие фаз рассматривается в изотермических условиях, то, решая систему уравнений (6.39), (6.40), можно найти зависимость общего давления в системе от состава любой из фаз:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, \text{сосущ}} = \frac{(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial^2 G^{(1)}}{\partial x_2^{(1)2}} \right)_{T,P}}{x_1^{(2)} (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) + x_2^{(2)} (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)})}, \quad (6.41)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, \text{сосущ}} = \frac{(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial^2 G^{(2)}}{\partial x_2^{(2)2}} \right)_{T,P}}{x_1^{(1)} (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) + x_2^{(1)} (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)})}. \quad (6.42)$$

Воспользовавшись уравнениями (6.38), можно записать соотношения (6.41), (6.42) также следующим образом:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, \text{сосущ}} = \frac{(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T,P}}{x_1^{(1)} [x_1^{(2)} (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) + x_2^{(2)} (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)})]}, \quad (6.43)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, \text{сосущ}} = \frac{(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, P}}{x_1^{(2)} [x_1^{(1)} (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)}) + x_2^{(1)} (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)})]}. \quad (6.44)$$

Уравнения (6.43)—(6.44) представляют собой уравнения изотерм сосуществующих фаз в координатах $x_2 - P$.

Аналогичным путем можно вывести уравнения, описывающие условия равновесия сосуществующих фаз в изобарических условиях (уравнения изобар):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{P, \text{сосущ}} = - \frac{T (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, P}}{x_1^{(1)} [x_1^{(2)} (H_1^{*(2)} - H_1^{*(1)}) + x_2^{(2)} (H_2^{*(2)} - H_2^{*(1)})]}. \quad (6.45)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{P, \text{сосущ}} = - \frac{T (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, P}}{x_1^{(2)} [x_1^{(1)} (H_1^{*(2)} - H_1^{*(1)}) + x_2^{(1)} (H_2^{*(2)} - H_2^{*(1)})]}. \quad (6.46)$$

Уравнения, связывающие составы сосуществующих фаз в изотермических или изобарических условиях, имеют следующий вид: для изотермических условий

$$\left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, \text{сосущ}} = \frac{[x_2^{(1)} (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)}) + x_1^{(1)} (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)})] x_1^{(2)} \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, P}}{[x_2^{(2)} (V_2^{*(2)} - V_2^{*(1)}) + x_1^{(2)} (V_1^{*(2)} - V_1^{*(1)})] x_1^{(1)} \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, P}}, \quad (6.47)$$

для изобарических условий

$$\left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{P, \text{сосущ}} = \frac{[x_2^{(1)} (H_2^{*(2)} - H_2^{*(1)}) + x_1^{(1)} (H_1^{*(2)} - H_1^{*(1)})] x_1^{(2)} \left(\frac{\partial \mu_2^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)_{T, P}}{[x_2^{(2)} (H_2^{*(2)} - H_2^{*(1)}) + x_1^{(2)} (H_1^{*(2)} - H_1^{*(1)})] x_1^{(1)} \left(\frac{\partial \mu_2^{(2)}}{\partial x_2^{(2)}} \right)_{T, P}}. \quad (6.48)$$

Решение уравнений (6.43)—(6.48) в каждом конкретном случае требует или экспериментальных данных для всех входящих в правую часть величин, или знания уравнения состояния. При этом уравнение состояния должно с достаточной степенью точности описывать все входящие в правую часть этих уравнений величины, что, как правило, не имеет места. Тем не менее, как мы уви-

дим ниже, анализ уравнений (6.43)–(6.48) позволяет сделать (при некоторых определенных допущениях) ряд весьма общих выводов. В качестве иллюстрации применения уравнений (6.43)–(6.48) для анализа условий равновесия в двухкомпонентных двухфазных системах мы рассмотрим равновесие жидкий раствор—пар.

**§ 6.2. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР
В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ.
ЗАКОНЫ ГИББСА — КОНОВАЛОВА.
ЗАКОНЫ ВРЕВСКОГО**

Будем обозначать жидкую фазу индексом «'», газовую фазу — индексом «''». Прежде всего отметим, что вдали от критической точки жидкость—пар бинарного раствора разности между парциальными мольными объемами и парциальными мольными энтальпиями компонентов в газовой и жидкой фазах положительны:

$$V_i''' - V_i'' > 0, H_i''' - H_i'' > 0 \quad (i=1,2). \quad (6.49)$$

Кроме того, можно показать, что согласно условиям термодинамической устойчивости производные $\partial \mu_i^{(n)} / \partial x_i^{(n)}$ также положительны².

$$\left(\frac{\partial \mu_i'}{\partial x_i'} \right)_{T,P} > 0, \left(\frac{\partial \mu_i''}{\partial x_i''} \right)_{T,P} > 0 \quad (i=1,2). \quad (6.50)$$

Перейдем теперь к выводу законов Гиббса—Коновалова (1881) и законов Вревского (1913—1916).

Законы Гиббса—Коновалова описывают изменения состояния равновесия бинарных двухфазных систем при изотермических или изобарических процессах.

Первый закон Гиббса—Коновалова устанавливает взаимосвязь между изменениями состава и изменениями давления (или температуры) в сосуществующих фазах. Его можно сформулировать следующим образом: а) давление пара раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе; б) температура кипения раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше (больше), чем в растворе.

Справедливость этих утверждений следует из соотношений (6.43)–(6.46) и (6.49)–(6.50). Действительно, согласно (6.43), (6.44) и (6.49), (6.50)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2'} \right)_{T, \text{сосущ}} \geq 0, \left(\frac{\partial P}{\partial x_2''} \right)_{T, \text{сосущ}} \geq 0, \text{ если } x_2'' \geq x_2', \quad (6.51)$$

² Величины $(\partial \mu_i / \partial x_i)_{T,P}$ обращаются в нуль только в критической точке расслаивания бинарного раствора (см. гл. 7).

что и доказывает утверждение (а). Из соотношений (6.45), (6.46) и (6.49), (6.50) следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2'}\right)_{P, \text{ сосущ}} \geq 0, \left(\frac{\partial T}{\partial x_2''}\right)_{P, \text{ сосущ}} \geq 0, \text{ если } x_2'' \leq x_2', \quad (6.52)$$

что доказывает утверждение (б).

Первый закон Гиббса—Коновалова применим как для систем, для которых на кривых $x_2—P$ и $x_2—T$ нет экстремумов (см. рис. 4.1), так и к системам с экстремумами на этих кривых (за исключением самих экстремальных точек) (см. рис. 4.4, б—д).

Первый закон Гиббса—Коновалова справедлив, как отмечалось, вдали от критической точки жидкость—пар бинарного раствора. Вблизи критической точки жидкость—пар бинарного раствора знаменатели в выражениях (6.43)—(6.46) могут оказаться отрицательными, и первый закон Гиббса—Коновалова перестанет быть справедливым.

Второй закон Гиббса—Коновалова описывает свойства систем в экстремальных точках изотерм $x_2—P$ или изобар $x_2—T$ бинарного раствора. Его можно сформулировать следующим образом.

Если давление и температура бинарного раствора имеют экстремум (максимум или минимум), то раствор и пар имеют одинаковые составы:

$$x_1' = x_1'', \quad x_2' = x_2''. \quad (6.53)$$

Предположим, что давление (при постоянстве температуры) и температура (при постоянстве давления) сосуществующих раствора и пара имеют экстремум. В этом случае

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial x_2'}\right)_{T, \text{ сосущ}} &= 0, \left(\frac{\partial T}{\partial x_2'}\right)_{P, \text{ сосущ}} = 0, \left(\frac{\partial P}{\partial x_2''}\right)_{T, \text{ сосущ}} = 0, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x_2''}\right)_{P, \text{ сосущ}} &= 0. \end{aligned} \quad (6.54)$$

Тогда из соотношений (6.43)—(6.46), (6.49), (6.50) следует, что в точке экстремума $x_i' = x_i''$ ($i=1,2$), что и означает равенство составов жидкой и паровой фаз (см. рис. 4.4).

Третий закон Гиббса—Коновалова устанавливает взаимосвязь между изменениями состава жидкой и паровой фазы в изотермических или изобарических условиях. При изотермических и изобарических условиях составы раствора и пара изменяются симбатно:

$$\left(\frac{\partial x_2''}{\partial x_2'}\right)_{T, \text{ сосущ}} > 0, \left(\frac{\partial x_2''}{\partial x_2'}\right)_{P, \text{ сосущ}} > 0. \quad (6.55)$$

Третий закон Гиббса—Коновалова (6.55) следует из соотношений (6.47)—(6.50). Третий закон Гиббса—Коновалова имеет те

же ограничения, что и первый закон. Он перестает выполняться для состояний, близких к критической точке жидкость—пар.

Рассмотрим теперь законы Вревского. Законы Вревского характеризуют изменение состояния равновесия систем, подчиненных определенным условиям относительно изменений состава.

Первый закон Вревского можно сформулировать следующим образом: при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная мольная теплота испарения³ которого больше

$$\left(\frac{\partial x_2''}{\partial T} \right)_{x_2} \geq 0, \text{ если } L_2 \geq L_1. \quad (6.56)$$

Для доказательства соотношений (6.56) воспользуемся уравнениями (6.39), (6.40). Полагая в этих уравнениях $dx_2' = 0$, после преобразований получаем

$$\frac{\frac{L_1}{T} + x_2'' \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial x_2''}{\partial T} \right)_{x_2}'}{V_1^{*''} - V_1^{*'}} = \frac{\frac{L_2}{T} - (1 - x_2'') \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial x_2''}{\partial T} \right)_{x_2}'}{V_2^{*''} - V_2^{*'}}. \quad (6.57)$$

Предположим теперь, что пар подчиняется законам идеальных газовых смесей. В этом случае

$$V_i^{*''} = \frac{RT}{P}, \quad \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2} \right)_{T,P} = \frac{RT}{x_2''(1 - x_2'')}. \quad (6.58)$$

При температурах, далеких от критической, имеют место неравенства

$$V_i^{*''} \gg V_i^{*'} \quad (i = 1, 2). \quad (6.59)$$

Используя (6.58), (6.59), получаем

$$\frac{1}{x_2''(1 - x_2'')} \left(\frac{\partial x_2''}{\partial T} \right)_{x_2}' \simeq \frac{L_2 - L_1}{RT^2}, \quad (6.60)$$

что и доказывает справедливость соотношений (6.56). Соотношение (6.60) представляет собой количественную формулировку первого закона Вревского для тех состояний бинарной системы, для которых справедливы условия (6.58), (6.59). Качественная формулировка первого закона Вревского (см. (6.58)) имеет более широкую область применения.

³ Парциальной мольной теплотой испарения компонента i — L_i называется разность между значениями парциальных мольных энтальпий этого компонента в газовой и жидкой фазах:

$$L_i = H_i^{*''} - H_i^{*'}.$$

Второй закон Вревского описывает влияние температуры (или давления) на состав азеотропной смеси:

если давление (температура) системы раствор—пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная мольная теплота испарения которого больше;

если давление (температура) системы раствор—пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная мольная теплота испарения которого меньше.

Таким образом, если общее давление P имеет максимум, то

$$\left(\frac{\partial x_{2, \text{аз}}}{\partial T} \right)_{\text{аз}} > 0 \text{ при } L_2 > L_1, \quad (6.61)$$

и если общее давление P имеет минимум, то

$$\left(\frac{\partial x_{2, \text{аз}}}{\partial T} \right)_{\text{аз}} < 0 \text{ при } L_2 < L_1. \quad (6.62)$$

Для доказательства соотношений (6.61), (6.62) воспользуемся уравнениями (6.39), (6.40), приняв в них (см. (6.53)) $x_2' = x_2'' = x_{2, \text{аз}}$. После преобразований получим

$$\begin{aligned} & \frac{L_1}{T} dT + x_{2, \text{аз}} \left[\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2'^2} \right)_{T, P} - \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_2'^2} \right)_{T, P} \right] dx_{2, \text{аз}} \\ & \quad \frac{V_1^{**} - V_1^{*'}}{=} \\ & = \frac{L_2}{T} dT - (1 - x_{2, \text{аз}}) \left[\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2} \right)_{T, P} - \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_2''^2} \right)_{T, P} \right] dx_{2, \text{аз}} \\ & \quad \frac{V_2^{**} - V_2^{*'}}{=} . \end{aligned} \quad (6.63)$$

Все величины в уравнении (6.63) относятся к азеотропному состоянию системы.

Можно показать [36], что если давление (температура) имеет максимум (минимум), то в азеотропной точке

$$\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_2'^2} \right)_{T, P} < \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2} \right)_{T, P}, \quad (6.64)$$

а если давление (температура) имеет минимум (максимум), то в азеотропной точке

$$\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_2'^2} \right)_{T, P} > \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2} \right)_{T, P}. \quad (6.65)$$

Воспользовавшись соотношениями (6.58), (6.59), уравнение (6.63) можно преобразовать к виду

$$\left(\frac{\partial x_{2,аз}}{\partial T}\right)_{аз} = \frac{L_2 - L_1}{T} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_2'^2}\right)_{T,P}}, \quad (6.66)$$

откуда с учетом неравенств (6.64), (6.65) и следуют утверждения (6.61), (6.62). Из рассмотренного вывода второго закона Вревского следует, что он справедлив для состояний бинарных растворов, далеких от критической точки жидкость—пар.

Третий закон Вревского устанавливает взаимосвязь между смещениями состава системы, имеющей экстремумы давления и температуры, и состава фазы, устойчивой выше температуры сосуществования, при изменении температуры (или давления). Математическая формулировка третьего закона Вревского имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial x_{2,аз}}{\partial T}\right)_{аз} = \frac{\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_2'^2}\right)_{T,P}} \left(\frac{\partial x_2''}{\partial T}\right)'_{x_2=x_{2,аз}}, \quad (6.67)$$

$$\left(\frac{\partial x_{2,аз}}{\partial P}\right)_{аз} = \frac{\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x_2''^2}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x_2'^2}\right)_{T,P}} \left(\frac{\partial x_2''}{\partial P}\right)'_{x_2=x_{2,аз}} \quad (6.68)$$

Уравнение (6.67) несложно получить, воспользовавшись соотношениями (6.57), (6.63). Вывод уравнения (6.68) проводится аналогично.

Вторые производные свободной энтальпии жидкой и паровой фаз по концентрации — $\partial^2 G''/\partial x_2''^2$ и $\partial^2 G'/\partial x_2'^2$, входящие в уравнения (6.67), (6.68), относятся к азеотропному состоянию системы.

Остановимся более подробно на физическом смысле производных

$$\left(\frac{\partial x_{2,аз}}{\partial T}\right)_{аз}, \left(\frac{\partial x_2''}{\partial T}\right)'_{x_2=x_{2,аз}}, \left(\frac{\partial x_{2,аз}}{\partial P}\right)_{аз}, \left(\frac{\partial x_2''}{\partial P}\right)'_{x_2=x_{2,аз}}.$$

Производная $(\partial x_{2,аз}/\partial T)_{аз}$ согласно выводу уравнения (6.63) описывает изменение состава системы при таких изменениях температуры, которые не нарушают равенства составов сосуществующих фаз. Производная $(\partial x_2''/\partial T)'_{x_2=x_{2,аз}}$ (см. (6.57)) относится к таким изменениям температуры, при которых равенство составов

сосуществующих фаз нарушается. Производные $(\partial x_{2,аз}/\partial P)_{аз}$, $(\partial x_{2,аз}'/\partial P)_{x_2=x_{2,аз}}$ имеют аналогичный смысл.

Используя уравнения (6.67), (6.68) и неравенства (6.50) (см. также (6.38)), (6.64), (6.65), третий закон Вревского можно сформулировать следующим образом.

При изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в одном и том же направлении;

при изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях.

Третий закон Вревского, как следует из вывода, имеет общий характер и справедлив для всей области существования азеотропных смесей.

Глава 7

ФЛУКТУАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН¹

§ 7.1. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ. ПОНЯТИЕ О ФЛУКТУАЦИЯХ

Классическая термодинамика оперирует с макроскопическими свойствами вещества (температура, давление, концентрация, внутренняя энергия, энтропия и т. д.) и не использует, вообще говоря, молекулярных представлений о веществе. Задача нахождения взаимосвязи между макроскопическими термодинамическими параметрами систем и свойствами составляющих их частиц (молекул, атомов, ионов), характером межчастичных взаимодействий составляет предмет статистической механики. Рассмотрение основ статистической механики² выходит за рамки этой книги, и мы ограничимся лишь перечислением ряда ее заключений, необходимых для последующего изложения.

Центральными понятиями в статистической механике являются представление о микроскопических состояниях макросистемы, характеризуемых значениями обобщенных координат $\{q_i\}$ и импульсов $\{p_i\}$, и понятие о плотности вероятности распределения микросостояний, определяемой энергией (гамильтонианом) системы $H = H(\{q_i\}, \{p_i\})$ и характером взаимодействия системы с окружающей средой³.

¹ Рекомендуемая литература: [11, 16, 25, 26, 30, 31, 34, 48, 64, 96].

² См., например, [12, 16, 25, 26, 32, 34, 45].

³ Мы ограничиваемся рассмотрением понятий классической статистической механики.

Для изолированной системы, энергия E , объем V и число частиц N которой являются фиксированными⁴, различные микросостояния считаются равновероятными и плотность вероятности распределения микросостояний есть

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}) = \begin{cases} \rho_0 & \text{при } E \leq H(\{q_i\}, \{p_i\}) \leq E + \Delta E, \\ 0 & \text{при } H < E, H > E + \Delta E. \end{cases} \quad (7.1)$$

Статистическое распределение (7.1) называют микроканоническим. Условие нормировки функции ρ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{N! h^{Nf}} \int_{(E \leq H \leq E + \Delta E)} \rho_0 d\{q_i\} d\{p_i\} &= \frac{\rho_0}{N! h^{Nf}} \int_{(E \leq H \leq E + \Delta E)} d\{q_i\} d\{p_i\} = \\ &= \frac{\rho_0 \Delta \Gamma(E)}{N! h^{Nf}} = \rho_0 \Delta \Omega(E) = 1, \end{aligned} \quad (7.2)$$

где h — постоянная Планка, f — число степеней свободы частиц системы (для одноатомных частиц $f=3$ и т. д.), $\Delta \Gamma(E)$ — объем энергетического слоя при интервале изменения энергии $E, E + \Delta E$, $\Delta \Omega(E)$ — нормированный объем энергетического слоя. $\Delta \Omega(E)$ можно рассматривать как число микросостояний, соответствующих энергии E системы. Интегрирование в (7.2) проводится по всем значениям координат и импульсов системы, удовлетворяющих условиям $E \leq H(\{q_i\}, \{p_i\}) \leq E + \Delta E$. Из соотношений (7.1), (7.2) находим

$$\rho_0 = \frac{1}{\Delta \Omega(E)} = \frac{N! h^{Nf}}{\Delta \Gamma(E)}. \quad (7.3)$$

Внутренняя энергия изолированной системы U приравняется ее энергии E . Энтропия равновесной системы определяется соотношением Больцмана:

$$S = k \ln \frac{\Delta \Gamma(E)}{N! h^{Nf}} = k \ln \Delta \Omega(E). \quad (7.4)$$

Температура системы находится из термодинамического соотношения $T = (\partial E / \partial S)_V$. В (7.4) и далее k — постоянная Больцмана.

Для замкнутой однокомпонентной системы, содержащей N частиц в объеме V , помещенной в термостат, имеющий температуру T , плотность вероятности микросостояний системы определяется соотношением

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}) = \frac{1}{N! h^{Nf}} \exp \left[-\frac{F - H(\{q_i\}, \{p_i\})}{kT} \right], \quad (7.5)$$

⁴ Точнее, для энергии принимают допустимым некоторый узкий интервал значений — $E, E + \Delta E$. Подобное приближение согласуется с возможными условиями проведения опыта, так как строгая энергетическая изоляция недостижима.

где величина F , определяемая из условия нормировки

$$\int \rho(\{q_i\}, \{p_i\}) d\{q_i\} d\{p_i\} = 1$$

при помощи соотношения

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \exp\left(-\frac{F}{kT}\right) = \\ &= \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \exp\left[-\frac{H(\{q_i\}, \{p_i\})}{kT}\right] d\{q_i\} d\{p_i\}, \end{aligned} \quad (7.6)$$

есть свободная энергия Гельмгольца системы. Величина Q (7.6) носит название статистического интеграла системы. Плотность вероятности (7.5) называется каноническим распределением.

Внутренняя энергия системы в этом случае представляет собой статистическое среднее энергий микросостояний системы:

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{N! h^{Nf} Q} \int H(\{q_i\}, \{p_i\}) \exp\left[-\frac{H(\{q_i\}, \{p_i\})}{kT}\right] d\{q_i\} d\{p_i\}. \quad (7.7)$$

Используя (7.6) и термодинамические соотношения (1.7), получаем

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Q, \quad S = k \left[\ln Q + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N} \right], \\ U &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

В качестве иллюстрации применения соотношений (7.5) — (7.8) рассмотрим одноатомный идеальный газ. Имеем

$$H(\{q_i\}, \{p_i\}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m},$$

где m — масса одной частицы. Следовательно,

$$Q(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2m}\right) dp \right]^{3N} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!}.$$

Используя (7.8) и применяя в преобразованиях соотношение Стирлинга $N! \cong \left(\frac{N}{e}\right)^N$, получаем

$$F = -kT N \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve}{N} \right], \quad S = kN \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve^{5/2}}{N} \right],$$

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad PV = NkT.$$

Для открытой однокомпонентной системы, обменивающейся энергией и веществом с термостатом, имеющим температуру T и

химический потенциал частиц μ , плотность вероятности распределения микросостояний системы определяется соотношением

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}, N) = \frac{1}{N! h^{Nf}} \exp \left[\frac{\Omega + \mu N - H_N(\{q_i\}, \{p_i\})}{kT} \right]. \quad (7.9)$$

Условие нормировки в этом случае имеет вид

$$\exp \left(\frac{\Omega}{kT} \right) \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) \frac{1}{N! h^{Nf}} \int \exp \left[-\frac{H_N(\{q_i\}, \{p_i\})}{kT} \right] \times \\ \times d\{q_i\} d\{p_i\} = 1. \quad (7.10)$$

Плотность вероятности (7.9), (7.10) называется большим каноническим распределением.

Величина

$$Z = Z(T, V, \mu) = \exp \left(-\frac{\Omega}{kT} \right) \quad (7.11)$$

называется большим статистическим интегралом системы.

Внутренняя энергия и среднее число частиц в открытой системе определяются при помощи соотношений

$$U = \langle E \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) \frac{1}{N! h^{Nf} Z} \int H_N(\{q_i\}, \{p_i\}) \times \\ \times \exp \left[-\frac{H_N(\{q_i\}, \{p_i\})}{kT} \right] d\{q_i\} d\{p_i\}, \quad (7.12)$$

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right) \frac{1}{N! h^{Nf} Z} \times \\ \times \int \exp \left[-\frac{H_N(\{q_i\}, \{p_i\})}{kT} \right] d\{q_i\} d\{p_i\}. \quad (7.13)$$

Функция Ω (7.11)

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z \quad (7.14)$$

называется большим термодинамическим потенциалом

$$\Omega(T, V, \mu) = F - G = -PV. \quad (7.15)$$

Из термодинамических соотношений (1.7), (1.8) находим

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T}, \quad S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}. \quad (7.16)$$

Используя (7.14)—(7.16), получаем следующие выражения, связывающие термодинамические функции с большим статистическим интегралом Z :

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{v, T}, \quad S = k \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{v, \mu} \right], \\ G &= \mu \langle N \rangle = kT \mu \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{v, T}, \\ U = \langle E \rangle &= kT \left[\mu \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{v, T} + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{v, \mu} \right].\end{aligned}\quad (7.17)$$

Мы ограничились кратким рассмотрением микроканонического (7.1), канонического (7.5) и большого канонического (7.9) распределений Гиббса для однокомпонентных систем. Соответствующие статистические распределения для систем, состоящих из частиц разной природы, вводятся аналогичным образом.

Таким образом, равновесные термодинамические параметры, как показывает статистико-механическая теория, либо представляют собой средние значения микроскопических параметров ($U = \langle E \rangle$, $\langle N \rangle$), либо являются характеристиками статистического распределения (T , μ , S , F). Поскольку макроскопическая система состоит из физически бесконечно большого ($N \simeq 10^{23}$) числа частиц, плотности распределения параметров системы имеют очень резкий максимум, соответствующий наиболее вероятному состоянию системы. С этой точки зрения равновесные макроскопические параметры системы характеризуют наиболее вероятное состояние системы.

Из сказанного следует, что при одних и тех же внешних условиях система может находиться во множестве различных состояний, т. е. возможны отклонения значений параметров от их равновесных значений, называемые флуктуациями. Флуктуации представляют собой самопроизвольные, происходящие в результате теплового движения частиц отклонения значений макроскопических параметров системы от их средних (наиболее вероятных) величин и являются следствием статистической природы этих величин. В частности, в изолированной системе флуктуации сопровождаются уменьшением энтропии системы и, следовательно, противоречат второму закону термодинамики в его макроскопической трактовке. Тем самым флуктуации определяют границу применимости второго закона термодинамики.

Теория флуктуаций представляет собой важный раздел статистической механики. Статистико-механический вывод выражений для термодинамических функций и расчет флуктуаций этих величин позволяет охарактеризовать точность используемых в классической термодинамике уравнений, относящихся к средним величинам. Можно показать (см. § 7.5), что относительные флуктуации термодинамических величин в макроскопической системе,

как правило, весьма малы. Вследствие этого термодинамические уравнения в большинстве случаев служат прекрасным приближением при описании систем, содержащих большое число частиц.

Ряд физических свойств макроскопических систем и некоторые физические явления представляют собой следствие флуктуаций. Так, например, изохорная теплоемкость C_V связана со средним квадратом флуктуации энергии однокомпонентной системы фиксированного объема соотношением (см. § 7.5)

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_V = kT^2 C_V \quad (7.18)$$

и, следовательно, может трактоваться как следствие флуктуаций энергии системы. Аналогичная трактовка возможна для изотермической сжимаемости β_T однокомпонентной системы, связанной с флуктуациями плотности в объеме V соотношением (см. § 7.5)

$$\langle (\Delta \rho)^2 \rangle = \frac{kT\beta_T}{V} \rho^{*2}, \quad (7.19)$$

где ρ^* — средняя плотность системы.

Флуктуации плотности, температуры, концентрации, анизотропные флуктуации, происходящие в результате теплового движения, приводят к появлению локальных оптических неоднородностей, являющихся причиной молекулярного рассеяния света (см. гл. 4, § 4.7).

Флуктуации определяют предел чувствительности особо точных измерительных приборов (газовый термометр, пружинные весы, зеркальный гальванометр, электронная аппаратура). Для оценки максимальной чувствительности измерительного прибора необходимо знать характеристики флуктуационных процессов.

Необходимо отметить, что имеются определенные области состояний макроскопических систем, для которых характерно существование сильно развитых флуктуаций. Это прежде всего состояния вблизи критических точек равновесия жидкость—пар или жидкость—жидкость (для расслаивающихся растворов), а также состояния вблизи точек фазовых переходов второго рода. Резкое возрастание интенсивности рассеянного света вблизи критических точек жидких систем носит название критической опалесценции. Велики относительные флуктуации параметров малых систем. Известным проявлением флуктуаций в малых объемах служит броуновское движение, обусловленное флуктуациями случайной силы, действующей на броуновскую частицу со стороны соседних молекул жидкости.

При дальнейшем рассмотрении флуктуаций будем различать локальные флуктуации и флуктуации термодинамических параметров для системы в целом. Последние, очевидно, возможны только для тех параметров системы, которые не фиксированы внешними условиями (см. выше). В изолированной системе происходят только локальные флуктуации.

Локальные флуктуации приводят к нарушению термического, механического, диффузионного (химического) равновесия. Нарушение термического равновесия связано с локальными флуктуациями температуры, нарушение механического равновесия — с флуктуациями давления. Диффузионное равновесие нарушается вследствие флуктуаций химического потенциала, которые для термически и механически однородной системы обусловлены локальными флуктуациями концентраций компонентов. Если система находится в состоянии устойчивого равновесия, то последующая временная эволюция возникшей флуктуации приводит к возврату системы в равновесное состояние. Согласно гипотезе Онзагера, пространственно-временная эволюция флуктуаций в среднем описывается законами неравновесной термодинамики (§ 7.7). Таким образом, флуктуации позволяют охарактеризовать устойчивость состояния равновесия по отношению к непрерывным изменениям состояния системы и, кроме того, получить информацию о некоторых свойствах динамических характеристик неравновесных процессов.

§ 7.2. ВЕРОЯТНОСТЬ ФЛУКТУАЦИЙ ПАРАМЕТРОВ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ

Макроскопическое описание состояния системы, как следует из сказанного в § 7.1, значительно менее детально, чем микроскопическое описание, и использует меньшее число переменных. Выбор макроскопических параметров, описывающих состояние системы, зависит от конкретной задачи.

Пусть y — параметр, характеризующий макроскопическое, вообще говоря, неравновесное состояние изолированной системы. В более общем случае, рассмотренном далее, для макроскопического описания состояния системы необходимо ввести набор параметров $\{y_i\}$. В качестве $\{y_i\}$ могут фигурировать параметры, характеризующие распределение плотности, температуры, концентрации в системе и т. д.

Параметр y является функцией координат и импульсов частиц $y = y(\{q_i\}, \{p_i\})$, причем данному значению y удовлетворяет множество значений координат $\{q_i\}$ и импульсов $\{p_i\}$ в фазовом пространстве.

Макроскопическое состояние системы будем фиксировать с точностью до величины $\Delta y = dy$. Определим вероятность того, что параметр y изолированной системы имеет значение от y до $y + \Delta y$. Через $\Delta \Gamma(y)$, $\Delta \Omega(y)$ обозначим соответственно объем и нормированный объем, части энергетического слоя, соответствующий микросостояниям, при которых значение параметра y попадает в заданный интервал.

Так как все микросостояния изолированной системы вероятны, то искомая вероятность прямо пропорциональна фазовому объему этой области (7.1) — (7.3):

$$\begin{aligned} d\omega(y) &= f(y) dy = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int_{(y \leq y(q_i), \{p_i\}) \leq y + \Delta y; E, E + \Delta E} \rho_0 d\{q_i\} d\{p_i\} = \\ &= \frac{\Delta\Gamma(y)}{\Delta\Gamma(E)} = \frac{\Delta\Omega(y)}{\Delta\Omega(E)}. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Таким образом, вероятность любого макроскопического состояния изолированной системы равна отношению фазового объема, соответствующего этому макроскопическому состоянию, к общему объему энергетического слоя.

Некоторому макроскопическому состоянию, соответствующему значению $y = y^*$, отвечает наибольший фазовый объем, и это состояние является наиболее вероятным. Из опыта известно, что в изолированной системе в состоянии равновесия макроскопические параметры имеют практически постоянные значения. Это означает, что максимум функции $f = f(y)$ при $y = y^*$ для макроскопической системы является очень резким и состоянию системы, определяемому интервалом $y^*, y^* + \Delta y$, соответствует практически весь объем энергетического слоя:

$$d\omega(y^*) = \frac{\Delta\Gamma(y^*)}{\Delta\Gamma(E)} \simeq 1. \quad (7.21)$$

В этом случае наблюдаемые на опыте равновесные значения макроскопических параметров являются одновременно и средними, и наиболее вероятными значениями:

$$y^* = \langle y \rangle, \quad (7.22)$$

где

$$\langle y \rangle = \int y f(y) dy \quad (7.23)$$

есть среднее значение параметра y по микроканоническому распределению.

Приближенное равенство (7.21) означает малость относительных среднеквадратичных флуктуаций параметра y в изолированной системе:

$$\frac{[(y - \langle y \rangle)^2]^{1/2}}{|\langle y \rangle|} \ll 1. \quad (7.24)$$

Примеры справедливости соотношений (7.24) будут приведены в § 7.5.

Определим для изолированной системы функцию

$$S = S(y) = k \ln \Delta\Omega(y). \quad (7.25)$$

Функция (7.25) обладает свойством аддитивности, поскольку нормированный фазовый объем является мультипликативной ве-

личиной⁵. Для изолированной системы в состоянии равновесия функция S (7.25) максимальна, так как равновесному состоянию отвечает максимальное значение нормированного фазового объема. Переход изолированной системы из неравновесного в равновесное состояние сопровождается, очевидно, увеличением функции S . Указанные свойства функции S совпадают со свойствами термодинамической функции состояния — энтропии, и формулу (7.25) примем как статистическое определение энтропии. Таким образом, энтропия системы в заданном макроскопическом состоянии равна произведению постоянной Больцмана на логарифм статистического веса (термодинамической вероятности) этого состояния.

Используя соотношения (7.4), (7.20), (7.21), получим

$$d\omega(y) = d\omega(y^*) \exp \left[\frac{S(y) - S(y^*)}{k} \right] = d\omega(y^*) \cdot \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right). \quad (7.26)$$

Для плотности вероятности распределения величины y , $f(y)$ имеем аналогичное соотношение:

$$f(y) = f(y^*) \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right). \quad (7.27)$$

Величина

$$\Delta S = S(y) - S(y^*) < 0 \quad (7.28)$$

равна разности энтропии системы в данном состоянии и энтропии равновесной системы. В дальнейшем изложении в этом параграфе для упрощения обозначений примем, что равновесное (наиболее вероятное) значение флуктуирующей переменной $y - y^* = \langle y \rangle$ — уже вычтено из y . Иными словами, ниже полагается, что переменная y представляет собой флуктуационное отклонение величины y от равновесного значения; очевидно, для этой флуктуационной переменной $y^* = \langle y \rangle = 0$.

Разложим величину ΔS (7.28) в ряд по степеням y вблизи точки $y=0$

$$S(y) = S(0) + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_{y=0} y + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right)_{y=0} y^2 + \dots \quad (7.29)$$

Так как в состоянии устойчивого равновесия энтропия изолированной системы максимальна, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_{y=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right)_{y=0} = -\lambda < 0.$$

⁵ Это означает, что фазовый объем макросистемы $\Delta\Omega$, составленной из двух макроскопических подсистем, равен произведению фазовых объемов отдельных подсистем: $\Delta\Omega(E) = \Delta\Omega(E_1) \cdot \Delta\Omega(E_2)$, где E_1 , E_2 — энергии подсистем, $E = E_1 + E_2$ — энергия всей системы.

Ограничиваясь в (7.29) квадратичными по параметру y членами разложения, получаем

$$\Delta S = -\frac{\lambda}{2} y^2.$$

Следовательно,

$$f(y) = f(0) \exp\left(-\frac{\lambda}{2k} y^2\right). \quad (7.30)$$

Распределение такого вида называется распределением Гаусса.

Используя условие нормировки⁶

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(y) dy = 1 \quad (7.31)$$

и определение среднего квадрата флуктуации величины y

$$\langle y^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y^2 f(y) dy, \quad (7.32)$$

имеем

$$f(0) = \frac{1}{(2\pi \langle y^2 \rangle)^{1/2}}, \quad \langle y^2 \rangle = \frac{k}{\lambda}. \quad (7.33)$$

Поэтому распределение Гаусса (7.30) можно записать в виде

$$f(y) dy = \frac{1}{(2\pi \langle y^2 \rangle)^{1/2}} \exp\left(-\frac{y^2}{2 \langle y^2 \rangle}\right) dy. \quad (7.34)$$

Как отмечалось выше, $f(y)$ (7.34) имеет тем более острый максимум, чем меньше величина $\langle y^2 \rangle$.

Отметим, что, зная $\langle y^2 \rangle$, можно найти средний квадрат флуктуации любой⁷ функции $\varphi = \varphi(y)$. Ввиду малости флуктуационных значений y , имеем

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \left(\frac{d\varphi}{dy}\right)_{y=0}^2 \langle y^2 \rangle. \quad (7.35)$$

В предыдущем изложении мы рассматривали вероятность отклонения одной термодинамической величины y от ее среднего значения.

Аналогичным образом можно определить вероятность одновременного отклонения ряда термодинамических величин от их средних значений; эти отклонения обозначим $y_1, y_2, \dots, y_n = \{y_i\}$.

⁶ Конечно, выражение (7.30) для $f(y)$ относится к малым y , но ввиду быстрого убывания подынтегральной функции с увеличением $|y|$ область интегрирования можно распространить на все значения от $-\infty$ до $+\infty$.

⁷ Подразумевается, конечно, что функция $\varphi(y)$ мало изменяется при значениях $y \simeq (\langle y^2 \rangle)^{1/2}$ и производная $d\varphi/dy$ отлична от нуля при $y=0$.

Разлагая энтропию в ряд по степеням $\{y_i\}$ и ограничиваясь квадратичными членами, находим

$$\Delta S = S(\{y_i\}) - S(\{0\}) = -\frac{1}{2k} \sum_{i,k=1}^n \lambda_{ik} y_i y_k < 0, \quad (7.36)$$

где $\lambda_{ik} = \lambda_{ki} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y_i \partial y_k} \right)_{\{y_j=0\}}$.

Подставляя это выражение в (7.27), для искомого распределения вероятностей получаем формулу

$$f(\{y_i\}) = f(\{0\}) \exp \left(-\frac{1}{2k} \sum_{i,k=1}^n \lambda_{ik} y_i y_k \right). \quad (7.37)$$

Постоянная $f(\{0\})$ определяется из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\{y_i\}) d\{y_i\} = 1. \quad (7.38)$$

Для вычисления этого интеграла произведем над величинами $\{y_i\}$ линейное преобразование

$$y_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} y'_k, \quad (7.39)$$

которое превращает квадратичную форму в (7.36) в сумму квадратов:

$$\sum_{i,k=1}^n \lambda_{ik} y_i y_k = \sum_{i=1}^n y_i'^2 = \sum_{i,k=1}^n y_i' y_k' \delta_{ik}. \quad (7.40)$$

В (7.40) δ_{ik} — символ Кронекера: $\delta_{ik} = 1$, $i = k$, $\delta_{ik} = 0$, $i \neq k$. Из (7.40) следует, что коэффициенты преобразования (7.39) должны удовлетворять соотношениям

$$\sum_{i,k=1}^n \lambda_{ik} a_{il} a_{km} = \delta_{lm}. \quad (7.41)$$

Определитель матрицы величин, стоящих в левой части этого равенства, равен произведению определителя $\lambda = |\lambda_{ik}|$ и двух определителей $a = |a_{ik}|$. Определитель $|\delta_{ik}| = 1$. Поэтому из соотношения (7.41) следует

$$\lambda a^2 = 1. \quad (7.42)$$

Якобиан линейного преобразования (7.39) есть постоянная вели-

чина — определитель a . В итоге условие нормировки принимает вид

$$f(\{0\}) a \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{y'^2}{2k} \right) dy' \right]^n = \frac{f(\{0\})}{\sqrt{\lambda}} (2\pi k)^{n/2} = 1. \quad (7.43)$$

Таким образом, распределение Гаусса для флуктуаций нескольких величин имеет вид

$$f(\{y_i\}) = \frac{\sqrt{\lambda}}{(2\pi k)^{n/2}} \exp \left(-\frac{1}{2k} \sum_{i,k=1}^n \lambda_{ik} y_i y_k \right). \quad (7.44)$$

Введем величины

$$Y_i = -\frac{\partial S}{\partial y_i} = \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} y_k, \quad (7.45)$$

которые назовем термодинамическими взаимными с величинами y_i . Определим средние значения произведений $y_i Y_k$:

$$\langle y_i Y_k \rangle = \int \dots \int y_i Y_k f(\{y_j\}) d\{y_j\}.$$

Используя (7.37), (7.45), имеем

$$\begin{aligned} \langle y_i Y_k \rangle &= -k \int \dots \int y_i \left(\frac{\partial \ln f}{\partial y_k} \right) f(\{y_j\}) d\{y_j\} = \\ &= -k \int dy_1 dy_2 \dots dy_{k-1} dy_{k+1} \dots dy_n \int_{-\infty}^{\infty} y_i \left(\frac{\partial f}{\partial y_k} \right) dy_k = k \delta_{ik}. \end{aligned} \quad (7.46)$$

Подставляя в (7.46) соотношение (7.45), находим

$$\langle y_i Y_k \rangle = \sum_{l=1}^n \lambda_{kl} \langle y_i y_l \rangle = k \delta_{ik}. \quad (7.47)$$

Следовательно,

$$\langle y_i y_k \rangle = k \lambda_{ik}^{-1}, \quad (7.48)$$

где λ_{ik}^{-1} — элемент матрицы, обратной матрице $\|\lambda_{ik}\|$ (7.36). Наконец, определим также $\langle Y_i Y_k \rangle$. Используя (7.46) и (7.48), находим

$$\langle Y_i Y_k \rangle = k \lambda_{ik}. \quad (7.49)$$

Если флуктуации каких-либо двух величин y_i (назовем их для определенности y_1 и y_2) статистически независимы, то среднее значение произведения этих величин $\langle y_1 y_2 \rangle$ равно произведению

средних значений этих величин и, следовательно, в силу принятого соглашения (см. с. 152) равно нулю:

$$\langle y_1 y_2 \rangle = \langle y_1 \rangle \langle y_2 \rangle = 0. \quad (7.50)$$

Согласно (7.48) это означает, что $\lambda_{12}^{-1} = 0$. Можно показать, что при гауссовом распределении справедлива и обратная теорема: если $\langle y_1 y_2 \rangle = 0$ (т. е. $\lambda_{12}^{-1} = 0$), то флуктуации величин y_1 и y_2 статистически независимы.

Действительно, распределение вероятностей $f_{1,2}$ для величин y_1, y_2 получается интегрированием распределения (7.44) по всем остальным переменным y_i ($i \geq 3$). В итоге

$$f_{1,2}(y_1, y_2) = f_{1,2}(\{0\}) \exp \left[-\frac{1}{2k} (\lambda'_{11} y_1^2 + 2\lambda'_{12} y_1 y_2 + \lambda'_{22} y_2^2) \right], \quad (7.51)$$

где λ'_{ij} ($i, j = 1, 2$) отличны от λ_{ij} . Если $\langle y_1 y_2 \rangle = 0$, то в этом случае $\lambda_{12}^{-1} = 0$. Но для матрицы второго ранга $\lambda_{12}^{-1} = \lambda'_{12} / (\lambda'_{11} \lambda'_{22})$, и, следовательно, в этом случае и $\lambda'_{12} = 0$. В результате $f_{1,2}$ распадается на произведение двух независимых гауссовых распределений для величин y_1 и y_2 , что и означает их статистическую независимость.

Используя (7.48), можно рассчитать средний квадрат флуктуаций произвольной функции переменных $\{y_i\}$, $\Phi = \Phi(\{y_i\})$. Поскольку отклонения от средних значений малы, имеем

$$\Delta \Phi = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y_i} \right)_{\{y_j=0\}} y_i. \quad (7.52)$$

Следовательно,

$$\langle (\Delta \Phi)^2 \rangle = \sum_{i,k=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial y_i} \frac{\partial \Phi}{\partial y_k} \langle y_i y_k \rangle = k \sum_{i,k=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial y_i} \frac{\partial \Phi}{\partial y_k} \lambda_{ik}^{-1}. \quad (7.53)$$

Соотношения вида (7.53) были использованы в § 4.7 при вычислении флуктуаций диэлектрической проницаемости, определяющих интенсивность молекулярного рассеяния света.

§ 7.3. ВЕРОЯТНОСТЬ ФЛУКТУАЦИЙ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Найдем выражение для распределения флуктуаций в системе, взаимодействующей с окружением. Взаимодействие рассматриваемой термодинамической системы с окружающей средой может состоять в обмене энергией (перенос тепла и процессы совершения различных видов работ, в частности механической) и веществом.

Таким образом, в этом случае параметры системы $E, V, \{n_i\}$ и т. п. могут испытывать флуктуации. В этом состоит основное отличие открытой системы от рассмотренной в § 7.2 изолирован-

ной системы, в которой возможны только локальные флуктуации, в результате которых условие постоянства величин $E, V, \{n_i\}$ для системы в целом не нарушается.

Здесь необходимо подчеркнуть, что, хотя флуктуирующие параметры в открытой системе могут в принципе принимать любые значения, фактически отклонения от средних величин для макроскопических систем не велики (относительные флуктуации параметров малы). В термодинамическом пределе ($V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, V/N = \text{const}$) выражения для термодинамических величин, получаемые на основе применения микроканонического (7.1), канонического (7.5) и большого канонического (7.9) распределений, отличающихся условиями взаимодействия системы с окружающей средой, совпадают. Более детальное обоснование положения о малости относительных флуктуаций в открытых системах будет дано в § 7.5.

Будем полагать, что окружающая среда представляет собой очень большую систему и рассматриваемая система совместно с окружающей средой является в целом изолированной. Поэтому экстенсивные параметры совокупности «система+среда» $E, V, \{n_i\}$ постоянны:

$$E_{\text{сист}} + E_{\text{ср}} = E, \quad V_{\text{сист}} + V_{\text{ср}} = V, \quad n_{i,\text{сист}} + n_{i,\text{ср}} = n_i \quad (i=1, 2, \dots, k). \quad (7.54)$$

Энтропия совокупности «система+среда»

$$S = S_{\text{сист}} + S_{\text{ср}} \quad (7.55)$$

является флуктуирующей величиной. Флуктуации приводят к уменьшению энтропии S . Поскольку совокупность «система+среда» в целом изолирована, вероятность флуктуации всей системы описывается соотношением (7.26).

Состояние окружающей среды будем характеризовать интенсивными параметрами $T^*, P^*, \mu_1^*, \mu_2^*, \dots, \mu_k^*$. Данные величины сохраняют свое значение во всех процессах, происходящих в совокупности «система+среда», так как по предположению среда является равновесной и очень большой. Если система находится в равновесии с окружающей средой, то в соответствии с условиями термодинамического равновесия (1.27) значения интенсивных параметров системы и среды одинаковы.

Используя уравнение (1.5) для описания равновесных процессов, происходящих в среде вследствие обмена энергией и веществом с системой, имеем

$$T \Delta S_{\text{ср}} = \Delta E_{\text{ср}} + P^* \Delta V_{\text{ср}} - \sum_{i=1}^k \mu_i^* \Delta n_{i,\text{ср}}. \quad (7.56)$$

Согласно (7.54), (7.55)

$$\Delta E_{\text{сист}} = -\Delta E_{\text{ср}}, \quad \Delta V_{\text{сист}} = -\Delta V_{\text{ср}}, \quad \Delta n_{i,\text{сист}} = -\Delta n_{i,\text{ср}} \quad (i=1, 2, \dots, k), \quad (7.57)$$

$$\Delta S_{\text{ср}} = \Delta S - \Delta S_{\text{сист}}. \quad (7.58)$$

Используя (7.56)–(7.58), получаем

$$\Delta S = \frac{1}{T^*} \left(-\Delta E_{\text{сист}} - P^* \Delta V_{\text{сист}} + T^* \Delta S_{\text{сист}} + \sum_{i=1}^k \mu_i^* \Delta n_{i,\text{сист}} \right). \quad (7.59)$$

Подставляя (7.59) в общую формулу (7.27), находим

$$\begin{aligned} f(\{y_{i,\text{сист}}\}) = \\ = f(\{y_{i,\text{сист}}^*\}) \exp \left(- \frac{\Delta E_{\text{сист}} + P^* \Delta V_{\text{сист}} - T^* \Delta S_{\text{сист}} - \sum_{i=1}^k \mu_i^* \Delta n_{i,\text{сист}}}{kT^*} \right), \end{aligned} \quad (7.60)$$

где $f(\{y_{i,\text{сист}}^*\})$ — плотность вероятности, отвечающая наиболее вероятному (равновесному) состоянию системы.

Очевидно, если величины $E_{\text{сист}}$, $V_{\text{сист}}$, $\{n_{i,\text{сист}}\}$ постоянны, то в этом случае система является изолированной и формула (7.60) совпадает с выражением (7.27) для плотности вероятности локальных флуктуаций в изолированной системе. Формула (7.60) является общей и применима для описания любых флуктуационных процессов в системах, обменивающихся с окружающей средой энергией и веществом. В дальнейшем индексы принадлежности параметра к системе будем опускать.

Рассмотрим несколько более частный пример использования соотношения (7.60). Предположим, что флуктуационный процесс в системе состоит в нарушении условий равновесия (1.16)–(1.18) системы со средой, хотя при этом равновесие внутри системы сохраняется.

Указанное состояние внутреннего равновесия системы характеризуется значениями интенсивных параметров T , P , $\{\mu_i\}$, которые постоянны в пределах системы, но отличны от значений T^* , P^* , $\{\mu_i^*\}$ среды. Данному флуктуационному процессу соответствует процесс равновесного изменения состояния системы, сопровождающийся изменением интенсивных параметров на величины $\Delta T = T - T^*$, $\Delta P = P - P^*$, $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^*$ ($i = 1, 2, \dots, k$) от начальных значений параметров, равных T^* , P^* , $\{\mu_i^*\}$.

Изменение внутренней энергии системы в ходе этого процесса (с точностью до квадратичных членов) есть

$$\begin{aligned} \Delta E = \Delta U = & \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)^* \Delta V + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)^* \Delta n_i + \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^* (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^* \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^* (\Delta V)^2 + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_i} \right)^* \Delta S \Delta n_i + 2 \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_i} \right)^* \Delta V \Delta n_i + \\
& + \sum_{i,j=1}^k \left(\frac{\partial^2 U}{\partial n_i \partial n_j} \right)^* \Delta n_i \Delta n_j \Big]. \quad (7.61)
\end{aligned}$$

В соотношении (7.61) производные берутся в точке, соответствующей начальному состоянию системы.

Используя известные термодинамические соотношения (см. гл. 1), приведем выражение (7.61) к следующему виду:

$$\begin{aligned}
\Delta E = \Delta U = T^* \Delta S - P^* \Delta V + \sum_{i=1}^k \mu_i^* \Delta n_i + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)^* \Delta V + \right. \\
+ \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial T}{\partial n_i} \right)^* \Delta n_i \Big] \Delta S - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)^* \Delta V + \right. \\
+ \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)^* \Delta n_i \Big] \Delta V + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)^* \Delta V + \right. \\
+ \sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)^* \Delta n_j \Big] \Delta n_i = T^* \Delta S - P^* \Delta V + \\
+ \sum_{i=1}^k \mu_i^* \Delta n_i + \frac{1}{2} \left(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_{i=1}^k \Delta \mu_i \Delta n_i \right). \quad (7.62)
\end{aligned}$$

Подставляя (7.62) в (7.60), получаем

$$f(\{y_j\}) = f(\{y_j^*\}) \exp \left(- \frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_{i=1}^k \Delta \mu_i \Delta n_i}{2kT^*} \right). \quad (7.63)$$

Таким образом, формула (7.63) описывает вероятность флуктуационного процесса в системе, состоящего в переходе системы из состояния полного равновесия в неравновесное состояние, характеризующееся отсутствием равновесия со средой и существованием локального равновесия внутри системы.

§ 7.4. ФЛУКТУАЦИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕПРЕРЫВНЫМ ИЗМЕНЕНИЯМ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

Если состояние полного равновесия системы устойчиво, то в этом случае плотность вероятности этого состояния, $f(\{y_i^*\})$ (7.63), максимальна и, следовательно, при флуктуационных отклонениях системы от состояния равновесия должно выполняться неравенство

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_{i=1}^k \Delta \mu_i \Delta n_i > 0. \quad (7.64)$$

В противном случае равновесное состояние системы неустойчиво и при заданных внешних условиях плотность вероятности $f(\{y_i^*\})$ в точке $\{y_i\}$ имеет минимум. Следовательно, флуктуационные процессы в системе в этом случае приведут ее в состояние нового, более устойчивого по сравнению с исходным, положения равновесия. Частным примером такого перехода может служить процесс распада однородной системы на фазы.

Состояние однородной системы, неустойчивое относительно флуктуаций, называется лабильным. Состояния однородной системы, устойчивые по отношению к непрерывным изменениям параметров (7.64), могут быть или стабильными, или метастабильными. Стабильные состояния однородной системы устойчивы по отношению ко всем другим фазам независимо от того, отличаются ли они от нее по своим свойствам на бесконечно малую или конечную величину. Метастабильные состояния однородной системы устойчивы по отношению к непрерывным изменениям состояния (7.64), но имеется по крайней мере одна фаза, по отношению к которой метастабильная фаза неустойчива. Переход метастабильной фазы в более устойчивое состояние требует конечного (дискретного) изменения параметров состояния системы.

Рассмотрим некоторые следствия из неравенства (7.64), перепишав его в дифференциальной форме:

$$dT dS - dP dV + \sum_{i=1}^k d\mu_i dn_i > 0. \quad (7.65)$$

Левая часть неравенства содержит $k+2$ слагаемых. Частные условия устойчивости получим, фиксируя $k+1$ параметр — по одному из каждого слагаемого, кроме того, которое рассматривается.

Так, например, при

$$P = \text{const}, \quad \{n_i = \text{const}\} \quad (i=1, 2, \dots, k)$$

неравенство (7.64) принимает вид

$$dT dS > 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,\{n_i\}} = \frac{T}{C_P} > 0, \quad C_P > 0, \quad (7.66)$$

где C_P — изобарная теплоемкость системы.

Аналогичным образом находим условия:

1) термической устойчивости

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} = \frac{T}{C_V} > 0, \quad C_V > 0; \quad (7.67)$$

2) механической устойчивости

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\{n_i\}} = -\frac{1}{V\beta_T} < 0, \quad \beta_T > 0; \quad (7.68)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} = -\frac{1}{V\beta_S} < 0, \quad \beta_S > 0; \quad (7.69)$$

3) химической устойчивости:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,\{n_j, j \neq i\}} > 0, \quad (7.70)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{S,P,\{n_j, j \neq i\}} > 0. \quad (7.71)$$

В соотношениях (7.67)–(7.69) C_V — изохорная теплоемкость, β_T — изотермическая сжимаемость, β_S — адиабатическая сжимаемость системы.

Используя термодинамические тождества

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\beta_T}, \quad (7.72)$$

$$\beta_T - \beta_S = \frac{TV\alpha^2}{C_P}, \quad (7.73)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (7.74)$$

коэффициент теплового расширения, находим, что неравенство (7.66) следует из (7.67), а неравенство (7.68) представляет собой следствие неравенства (7.69).

Отметим также, что условия химической устойчивости могут быть записаны и в виде следующих неравенств, вытекающих из (7.65):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,V,\{n_j, j \neq i\}} > 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{S,V,\{n_j, j \neq i\}} > 0. \quad (7.75)$$

Поскольку, как правило, термодинамические исследования жидких растворов проводятся в изобарно-изотермических условиях, наиболее удобными для анализа условий устойчивости в жидких растворах являются неравенства (7.66), (7.68), (7.70).

Рассмотрим условие механической устойчивости (7.68). Если условия (7.68) не выполняются

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, \{n_i\}} > 0, \quad (7.76)$$

то однородные состояния системы являются механически неустойчивыми по отношению к малым изменениям объема, что приводит к расслаиванию системы на две фазы. Действительно, пусть между системой и средой имеется подвижная перегородка. Механическое равновесие системы со средой достигается при равенстве внешнего давления и давления на перегородку со стороны системы. При выполнении неравенства (7.76) увеличение объема системы приводит к увеличению давления, оказываемого ею на перегородку, что приводит к смещению перегородки и дальнейшему увеличению объема (уменьшению плотности). Самопроизвольным оказывается и процесс уменьшения объема (увеличения плотности). Таким образом, при выполнении неравенства (7.76) в одной части однородной первоначально системы плотность может самопроизвольно возрастать, в другой — самопроизвольно уменьшаться. В результате система разделится на фазы.

На рис. 7.1 представлены изотермы жидкостей вблизи критической точки равновесия жидкость — пар. В критической точке жидкость — пар выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_k} = 0. \quad (7.77)$$

Следовательно, изотермическая сжимаемость β_T при приближении к критической точке жидкость — пар неограниченно возрастает: $\beta_T \rightarrow \infty$. Поскольку величина изотермической сжимаемости непосредственно связана с вероятностью флуктуаций плотности и их среднеквадратичными величинами (см. (7.100), (7.124)), то это означает, что вблизи критической точки жидкость — пар флуктуации плотности весьма сильно развиты. Рост флуктуаций плотности вблизи критической точки жидкость — пар приводит к резкому возрастанию интенсивности рассеянного света и носит название критической опалесценции.

Линия, отделяющая механически устойчивые (метастабильные) состояния (7.68) от неустойчивых (лабильных) состояний (7.76), носит название спинодали (рис. 7.1, кривая DKE). Область механически неустойчивых состояний обнаруживается на изотермах Ван-дер-Ваальса (рис. 7.1).

Рассмотрим условия диффузионной (химической) устойчивости на примере бинарной системы. На рис. 7.2 представлена зависимость химического потенциала компонента от его мольной

доли в бинарном растворе. В критической точке расслаивания бинарного раствора выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right)_{T_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x_2^2}\right)_{T_k} = 0. \quad (7.78)$$

Следовательно, при приближении к критической точке расслаивания бинарного раствора производные $\partial \mu_1 / \partial x_1$, $\partial \mu_2 / \partial x_2$ резко убывают. Поскольку значения этих величин непосредственно связаны с вероятностью флуктуаций концентрации и их среднеквадратичной величиной (см. (4.130), (7.118)), то это означает, что вблизи

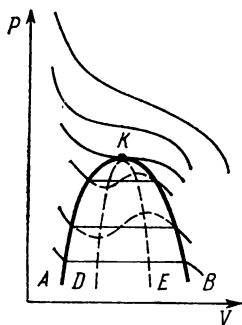


Рис. 7.1. Изотермы равновесия жидкость — пар: K — критическая точка, кривая AKB — граница между стабильными и метастабильными состояниями (бинодаль), кривая DKE — граница между метастабильными и лабильными состояниями (спинодаль)

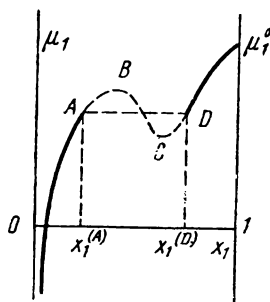


Рис. 7.2. Зависимость химического потенциала компонента от его мольной доли в бинарном растворе: участок BC отвечает лабильным состояниям, участки AB и CD — метастабильным состояниям; мольные доли $x_1^{(A)}$ и $x_1^{(D)}$ характеризуют составы равновесных фаз

критической точки расслаивания раствора флуктуации концентрации весьма сильно развиты. Рост флуктуаций концентрации вблизи критической точки расслаивания раствора приводит к резкому возрастанию интенсивности рассеянного света. Это явление, как отмечалось, носит название критической опалесценции.

Линия, отделяющая диффузионно устойчивые (метастабильные) состояния (7.70) от неустойчивых (лабильных) состояний, для которых $\partial \mu_1 / \partial x_1 < 0$, $\partial \mu_2 / \partial x_2 < 0$, в этом случае также носит название спинодали. Точки B и C на рис. 7.2 расположены на спинодали; участок BC отвечает неустойчивым (лабильным) состояниям.

Мы рассмотрели условия устойчивости (7.66)–(7.70) однородной системы по отношению к непрерывным изменениям состояния. В гетерогенных системах имеет место случай так называемого безразличного равновесия. Так, для однокомпонентной двухфазной системы жидкость – пар во всей области сосуществования фаз выполняется равенство

$$(\partial P / \partial V)_{T, \{n_i\}} = 0 \quad (\text{где } V \text{ — объем всей системы}).$$

При заданных внешних условиях (P и T) возможно любое соотношение масс равновесных фаз в системе. Вследствие этого в системе (в целом) имеют место большие флуктуации плотности: плотность системы может принимать любые значения в интервале значений $\rho_{\text{п}} \leq \rho_{\text{сист}} \leq \rho_{\text{ж}}$.

Аналогичная ситуация имеет место во всей области существования двух фаз в бинарной системе. В этом случае $(\partial \mu_1 / \partial x_1)_{T, P} = 0$, $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T, P} = 0$, где переменные x_1 , x_2 характеризуют состав гетерогенной системы в целом. При заданных внешних условиях (T и P) возможно любое соотношение масс сосуществующих фаз. Вследствие этого в системе (в целом) имеют место значительные флуктуации концентрации; значения концентрации системы могут принимать любые значения в интервале $x_1^A \leq x_1 \leq x_1^D$ (рис. 7.2).

§ 7.5. ФЛУКТУАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ, ОБЪЕМА, ПЛОТНОСТИ, ЭНЕРГИИ, КОНЦЕНТРАЦИИ

Выберем в качестве переменных, характеризующих состояние системы, температуру T , давление P и числа молей компонентов $\{n_i\}$. Следовательно,

$$S = S(T, P, \{n_i\}), \quad V = V(T, P, \{n_i\}), \quad \mu_i = \mu_i(T, P, \{n_i\}) \quad (7.79)$$

Разлагая функции (7.79) в ряд по этим переменным, имеем

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} \Delta P + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}} \Delta n_i, \quad (7.80)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} \Delta P + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j, j \neq i\}} \Delta n_i,$$

$$\Delta \mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, \{n_j\}} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, \{n_j\}} \Delta P + \sum_{i, j=1}^k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T, P, \{n_l, l \neq i\}} \Delta n_j. \quad (7.81)$$

Подставляя выражения (7.80)–(7.81) в (7.64), учитывая тождества (см. (1.8))

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,\{n_j, j \neq i\}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,\{n_j\}}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\{n_j\}} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\{n_j\}}, \quad (7.82)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,\{n_j, j \neq i\}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,\{n_j\}}$$

и используя определения изобарной теплоемкости C_P (7.66), изотермической сжимаемости β_T (7.68) и коэффициента теплового расширения α (7.74), получаем

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_{i=1}^k \Delta \mu_i \Delta n_i = \\ = \frac{C_P}{T^*} (\Delta T)^2 - 2\alpha V^* \Delta T \Delta P + \beta_T V^* (\Delta P)^2 + \sum_{i,j=1}^k \mu_{ij} \Delta n_i \Delta n_j. \quad (7.83)$$

В (7.83) введено обозначение $\mu_{ij} = \mu_{ji} = (\partial \mu_i / \partial n_j)_{T,P,\{n_l, l \neq j\}}$, V^* — равновесное (среднее) значение объема системы (см. (7.22)). Подставляя соотношение (7.83) в выражение (7.63), находим

$$f(T, P, \{n_i\}) = f(T^*, P^*, \{n_i^*\}) \times \\ \times \exp \left[-\frac{\frac{C_P}{T^*} (\Delta T)^2 - 2\alpha V^* \Delta T \Delta P + \beta_T V^* (\Delta P)^2 + \sum_{i,j=1}^k \mu_{ij} \Delta n_i \Delta n_j}{2kT^*} \right]. \quad (7.84)$$

Из (7.84) следует, что совместная плотность вероятности распределения флуктуаций температуры, давления и чисел молей распадается на произведение двух независимых гауссовых распределений, характеризующих вероятность флуктуаций температуры и давления и чисел молей компонентов. Это означает (см. § 7.2), что флуктуации температуры и чисел молей, давления и чисел молей попарно статистически независимы и, следовательно,

$$\langle \Delta T \Delta n_i \rangle = 0, \quad \langle \Delta P \Delta n_i \rangle = 0, \quad (i=1, 2, \dots, k). \quad (7.85)$$

Рассмотрим флуктуации температуры и давления. Имеем

$$f(T, P) = \\ = f(T^*, P^*) \exp \left\{ -\frac{1}{2kT^*} \left[\frac{C_P}{T^*} (\Delta T)^2 - 2\alpha V^* \Delta T \Delta P + \beta_T V^* (\Delta P)^2 \right] \right\}. \quad (7.86)$$

Плотность распределения (7.86) получена в результате интегрирования соотношения (7.84) по числам молей компонентов.

Из соотношения (7.86) следует, что флуктуации температуры и давления системы взаимосвязаны, $\langle \Delta T \Delta P \rangle \neq 0$. Определитель матрицы квадратичной формы, стоящей под знаком экспоненты в (7.86), равен

$$|D| = \begin{vmatrix} \frac{C_P}{T} & -\alpha V \\ -\alpha V & V\beta_T \end{vmatrix} = \frac{C_P V \beta_T}{T} - \alpha^2 V^2 = \frac{V \beta_T C_V}{T}. \quad (7.87)$$

При преобразовании определителя (7.87) мы воспользовались тождеством (7.72). Следовательно, матрица D^{-1} есть

$$D^{-1} = \frac{T}{V \beta_T C_V} \begin{bmatrix} V \beta_T & \alpha V \\ \alpha V & \frac{C_P}{T} \end{bmatrix}. \quad (7.88)$$

Используя (7.48), (7.88), получаем следующие выражения для средних квадратов флуктуаций температуры, давления и среднего значения произведения флуктуаций этих величин⁸:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta T)^2 \rangle &= \frac{kT^2}{C_V}, \quad \langle (\Delta P)^2 \rangle = \frac{kTC_P}{V\beta_T C_V} = \frac{kT}{V\beta_S}, \\ \langle \Delta T \Delta P \rangle &= \frac{kT^2 \alpha}{C_V \beta_T} = \frac{kT^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \end{aligned} \quad (7.89)$$

Средние квадраты флуктуаций температуры и давления (7.89) положительны в силу условий термодинамической устойчивости (7.66)–(7.69).

Относительные среднеквадратичные флуктуации температуры и давления определяются выражениями

$$\delta_T = \frac{[\langle (\Delta T)^2 \rangle]^{1/2}}{T} = \sqrt{\frac{k}{C_V}}, \quad \delta_P = \frac{[\langle (\Delta P)^2 \rangle]^{1/2}}{P} = \frac{1}{P} \left(\frac{kT}{V\beta_S} \right)^{1/2}. \quad (7.90)$$

Изохорная теплоемкость и объем есть экстенсивные величины, пропорциональные числу частиц в системе N , поэтому из (7.90) следует

$$\delta_T \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \delta_P \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (7.91)$$

Соотношения (7.91) доказывают малость флуктуаций термодинамических величин для макроскопических систем и показывают, что использование средних значений термодинамических параметров в уравнениях классической термодинамики является очень хорошим приближением. Выражения (7.91) позволяют также оце-

⁸ В соотношениях (7.87)–(7.89) для упрощения обозначений опущены индексы, характеризующие наиболее вероятное (равновесное) состояние системы. Подобные упрощения без специальных оговорок будут использоваться и в дальнейшем.

нить пределы применимости уравнений термодинамики для описания свойств малых систем (см. § 7.6).

Рассмотрим в качестве примера классический идеальный одноатомный газ. Имеем

$$C_V = \frac{3}{2} Nk, \quad C_P = \frac{5}{2} Nk, \quad PV = NkT, \quad \beta_T = \frac{1}{P} = \frac{V}{NkT}, \quad \beta_S = \frac{3}{5} \beta_T. \quad (7.92)$$

Подставляя соотношения (7.92) в выражения (7.89), (7.90), получаем

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{2T^2}{3N}, \quad \langle (\Delta P)^2 \rangle = \frac{5P^2}{3N}, \quad \langle \Delta T \Delta P \rangle = \frac{2PT}{3N}, \quad (7.93)$$

$$\delta_T = \sqrt{\frac{2}{3N}}, \quad \delta_P = \sqrt{\frac{5}{3N}}. \quad (7.94)$$

Для системы, содержащей 10^{-4} моль одноатомного идеального газа, при $T=1000$ К,

$$[\langle (\Delta T)^2 \rangle]^{1/2} \simeq 10^{-7} \text{ К}, \quad \delta_T \simeq 10^{-10}. \quad (7.95)$$

Выражения для флуктуаций температуры позволяют оценить предел чувствительности приборов, используемых для измерения температуры, например газовых термометров. Так, газовый термометр, содержащий 10^{-4} моль одноатомного газа, позволяет измерять температуры порядка 1000 К с точностью, не большей 10^{-7} К.

Выражения для флуктуаций температуры и давления, среднего значения произведения флуктуаций этих величин (7.89) одинаковы для однокомпонентных жидкостей и газов и их растворов. В частности, выражения (7.89), (7.52), (7.53) позволяют рассчитывать значения средних квадратов флуктуаций любых термодинамических функций в однокомпонентных системах.

Приведем некоторые примеры таких расчетов. Рассмотрим элемент объема V , содержащий постоянное число частиц N . Флуктуационное изменение объема ΔV есть

$$\Delta V = \alpha V \Delta T - \beta_T V \Delta P. \quad (7.96)$$

Следовательно,

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \alpha^2 V^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle - 2\alpha\beta_T V^2 \langle \Delta T \Delta P \rangle + \beta_T^2 V^2 \langle (\Delta P)^2 \rangle.$$

Подставляя в последнее выражение соотношения (7.89) и используя тождества (7.72), (7.73), находим

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = kTV\beta_T. \quad (7.97)$$

Из (7.96), (7.89) получаем также

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = \alpha V \langle (\Delta T)^2 \rangle - \beta_T V \langle \Delta T \Delta P \rangle = 0. \quad (7.98)$$

Следовательно, флуктуации объема и температуры в однокомпонентной жидкости статистически независимы.

Флуктуации объема V , занимаемого данным числом частиц N , связаны с флуктуациями плотности ρ в однокомпонентной системе, определяемой соотношением

$$\rho = \frac{M}{V}, \quad (7.99)$$

где M — масса совокупности N частиц.

Полагая в (7.99) $M = \text{const}$, что отвечает постоянству числа частиц в системе, и используя соотношение (7.97), получаем следующее выражение для среднего квадрата флуктуаций плотности в однокомпонентной жидкости:

$$\langle (\Delta \rho)^2 \rangle = \frac{M^2}{V^4} \langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{kT\beta_T}{V^*} \rho^{*2}, \quad (7.100)$$

где ρ^* , V^* — средние плотность и объем.

Из выражения (7.100) следует, что средний квадрат флуктуаций плотности в однокомпонентной системе пропорционален изотермической сжимаемости. Изотермическая сжимаемость β_T , как отмечалось, неограниченно возрастает вблизи критической точки жидкость — пар. Вследствие этого флуктуации плотности вблизи критической точки жидкость — пар весьма сильно развиты, что обуславливает существование явления критической опалесценции⁹.

Из сказанного ясно, что один и тот же физический процесс, представляющий флуктуации плотности в однокомпонентной системе, можно рассматривать либо как следствие флуктуаций объема, занимаемого данным числом частиц, либо как следствие флуктуаций числа частиц в заданном объеме. Величина $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ ($N = \text{const}$), соответствующая первому способу рассмотрения, определяется соотношением (7.97). Найдем флуктуацию числа частиц в фиксированном объеме V , $\langle (\Delta N)^2 \rangle_V$.

Используя (7.99), (7.100), получаем

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle_V = \frac{N^{*2} kT}{V} \beta_T, \quad (7.101)$$

где $N^* = \langle N \rangle$ — среднее число частиц в объеме V .

⁹ Из соотношений (7.100) формально следует, что $\langle (\Delta \rho)^2 \rangle \rightarrow \infty$ при приближении к критической температуре, что физически бессмысленно. Вблизи критической точки в разложениях вида (7.62), (7.86) необходимо учитывать более высокие степени флуктуирующих переменных (например, ΔT , ΔP). Другой фактор, ограничивающий применимость соотношения (7.100) вблизи критической точки жидкость — пар, состоит в необходимости учета пространственной корреляции флуктуаций плотности в различных элементах объема. Вследствие указанных причин величина $\langle (\Delta \rho)^2 \rangle$ в критической точке остается конечной, хотя и резко возрастает по сравнению со значениями, наблюдаемыми для состояний, далеких от T_k (см. подробнее [33, 35, 50, 95]).

Относительные среднеквадратичные флуктуации объема, плотности, числа частиц, очевидно, также удовлетворяют соотношениям вида (7.91).

Так, для идеального газа имеем

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle_N = \frac{V^2}{N}, \quad \delta_V = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \langle (\Delta \rho)^2 \rangle = \frac{\rho^2}{N}, \quad \delta_\rho = \frac{1}{\sqrt{N}},$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle_V = N, \quad \delta_N = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Для расчета флуктуаций в однокомпонентных системах с практической точки зрения наиболее удобен выбор температуры и объема независимыми переменными, поскольку флуктуации этих величин статистически независимы (7.98).

В качестве примера найдем выражение для среднего квадрата флуктуаций внутренней энергии закрытой системы $U=E$. Имеем

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V = C_V \Delta T + T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \Delta V.$$

Используя (7.89), (7.97), получаем

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 C_V + kTV \beta_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2. \quad (7.102)$$

Если объем системы фиксирован, то в этом случае (7.102) принимает вид

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = kT^2 C_V. \quad (7.103)$$

Получим соотношение (7.103), используя канонический ансамбль (7.5)–(7.8). Прежде всего заметим, что

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (7.104)$$

где средняя энергия $\langle E \rangle$ и среднее значение квадрата энергии $\langle E^2 \rangle$ определяются выражениями

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N! h^{Nf} Q} \int H(\{q_i\}, \{p_i\}) \exp[-\beta H(\{q_i\}, \{p_i\})] d\{q_i\} d\{p_i\}, \quad (7.105)$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{N! h^{Nf} Q} \int H^2(\{q_i\}, \{p_i\}) \exp[-\beta H(\{q_i\}, \{p_i\})] d\{q_i\} d\{p_i\}.$$

В (7.105) $\beta=1/kT$, $Q(T, V, N)$ — статистический интеграл (7.6).

Используя (7.6), (7.105), можно показать справедливость следующих равенств:

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V, N}, \quad \langle E^2 \rangle = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{V, N}. \quad (7.106)$$

Подставляя (7.106) в (7.104), получаем

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} - \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)^2_{V,N} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}.$$

Следовательно,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 C_V, \quad (7.107)$$

что совпадает с (7.105).

Для одноатомного идеального газа (7.92), внутренняя энергия которого не зависит от объема, соотношения (7.102), (7.103) совпадают и

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{3}{2} N k^2 T^2, \quad \delta_E = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (7.108)$$

Перейдем к рассмотрению флуктуаций концентрации. Плотность вероятности распределения флуктуаций чисел молей компонентов согласно (7.84) определяется соотношением

$$f(\{n_i\}) = f(\{n_i^*\}) \exp \left(- \frac{1}{2kT} \sum_{i,j=1}^k \mu_{ij} \Delta n_i \Delta n_j \right). \quad (7.109)$$

Рассмотрим бинарный раствор. Используя соотношения (1.57), имеем

$$n_1 \mu_{11} + n_2 \mu_{21} = 0, \quad n_1 \mu_{12} + n_2 \mu_{22} = 0, \quad (7.110)$$

где n_1, n_2 — средние (равновесные) числа молей компонентов в системе, $\mu_{12} = \mu_{21}$. Следовательно, для бинарного раствора определитель матрицы $\|\mu_{ij}\|$ всегда равен нулю

$$\mu_{11} \mu_{22} - \mu_{12}^2 = 0. \quad (7.111)$$

Используя вытекающие из (7.110) соотношения,

$$\mu_{21} = - \frac{n_2}{n_1} \mu_{22}, \quad \mu_{11} = \frac{n_2^2}{n_1^2} \mu_{22} \quad (7.112)$$

преобразуем квадратичную форму, входящую в (7.109), к следующему виду:

$$\sum_{i,j=1}^2 \mu_{ij} \Delta n_i \Delta n_j = \mu_{22} \left(\frac{n_2}{n_1} \Delta n_1 - \Delta n_2 \right)^2. \quad (7.113)$$

Введем в качестве новой переменной, характеризующей концентрацию раствора, величину

$$c_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{x_2}{1 - x_2}. \quad (7.114)$$

Из (7.113), (7.109) следует, что плотность вероятности флуктуаций величины c_2 определяется соотношением

$$f(c_2) = f(c_2^*) \exp \left[-\frac{\mu_{22} n_1^2 (\Delta c_2)^2}{2kT} \right]. \quad (7.115)$$

Следовательно,

$$\langle (\Delta c_2)^2 \rangle = \frac{kT}{\mu_{22} n_1^2}. \quad (7.116)$$

Переходя в (7.116) к мольной доле второго компонента x_2 в качестве независимой переменной и используя соотношения

$$\Delta c_2 = \frac{\Delta x_2}{x_1^2}, \quad \mu_{22} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} \frac{x_1}{n}, \quad (7.117)$$

где $n = n_1 + n_2$ — общее число молей в объеме V , получаем следующее выражение для среднего квадрата флуктуаций величины x_2 :

$$\langle (\Delta x_2)^2 \rangle = \frac{kT (1 - x_2)}{(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T, P} n} = \frac{kTV_m (1 - x_2)}{(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T, P} V}. \quad (7.118)$$

Из (7.118) следует, что средний квадрат флуктуаций $\langle (\Delta x_2)^2 \rangle$ обратно пропорционален производной $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T, P}$. Используя выражение (4.14), преобразуем соотношение (7.118) к виду

$$\langle (\Delta x_2)^2 \rangle = \frac{kT (1 - x_2) x_2 V_m}{[1 + RT x_2 (\partial \ln \gamma_2 / \partial x_2)_{T, P}] V}. \quad (7.119)$$

Для идеального раствора формула (7.119) принимает вид

$$\langle (\Delta x_2)^2 \rangle = \frac{kT (1 - x_2) x_2 V_m}{V}. \quad (7.120)$$

Следовательно, максимальные флуктуации концентрации в идеальном растворе наблюдаются при $x_2 = 0,5$.

В общем случае для вычисления флуктуаций концентрации необходимы данные о коэффициентах активности компонентов раствора (см. гл. 4). Для качественных заключений воспользуемся соотношениями, справедливыми для регулярных растворов (4.71), (5.12):

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha_2}{2} x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \frac{\alpha_2}{2} (1 - x_2)^2. \quad (7.121)$$

Подставляя (7.121) в (7.119), получаем

$$\langle (\Delta x_2)^2 \rangle = \frac{kT x_2 (1 - x_2) V_m}{[1 - RT \alpha_2 x_2 (1 - x_2)] V}. \quad (7.122)$$

Таким образом, в регулярных растворах с положительными отклонениями от идеальности, $\alpha_2 > 0$, флуктуации концентрации (при прочих равных условиях) имеют большую интенсивность,

чем в идеальных растворах; для регулярных растворов с отрицательными отклонениями от идеальности, $\alpha_2 < 0$, справедливо обратное заключение. Из соотношений (7.122) следует также, что концентрационная зависимость флуктуаций в неидеальных растворах асимметрична относительно точки $x_2 = 0,5$.

Используя выражения для флуктуаций температуры, давления, концентрации ((7.85), (7.89), (7.118)), при помощи соотношений вида (7.53) могут быть вычислены значения флуктуаций любых термодинамических функций раствора.

Рассмотрим в качестве примера флуктуации плотности в бинарном растворе. Имеем [64]

$$\Delta\rho = -\alpha\rho\Delta T + \beta_T\rho\Delta P + \left(\frac{\partial\rho}{\partial x_2}\right)_{T,P}\Delta x_2.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \langle(\Delta\rho)^2\rangle &= \alpha^2\rho^2\langle(\Delta T)^2\rangle - 2\alpha\beta_T\rho^2\langle\Delta T\Delta P\rangle + \beta_T^2\rho^2\langle(\Delta P)^2\rangle + \\ &+ \left(\frac{\partial\rho}{\partial x_2}\right)_{T,P}^2\langle(\Delta x_2)^2\rangle. \end{aligned} \quad (7.123)$$

Подставляя в соотношение (7.123) выражения (7.89), (7.118), получаем

$$\langle(\Delta\rho)^2\rangle = \frac{kT}{V} \left[\beta_T\rho^2 + \frac{x_1V_m(\partial\rho/\partial x_2)_{T,P}^2}{(\partial\mu_2/\partial x_2)_{T,P}} \right]. \quad (7.124)$$

Среднее значение произведения флуктуаций плотности и концентрации, $\langle\Delta\rho\Delta x_2\rangle$, имеет вид

$$\langle\Delta\rho\Delta x_2\rangle = \frac{kTx_1V_m(\partial\rho/\partial x_2)_{T,P}}{V(\partial\mu_2/\partial x_2)_{T,P}}. \quad (7.125)$$

Таким образом, выражение для среднего квадрата флуктуаций плотности в растворах (7.124) содержит дополнительный (по сравнению с однокомпонентными системами (7.100)) член. Из (7.125) следует, что флуктуации плотности и концентрации в растворах коррелируют друг с другом.

Производная $(\partial\mu_2/\partial x_2)_{T,P}$, определяющая интенсивность флуктуаций в растворе (7.118), стремится к нулю при приближении к критической точке расслаивания раствора (см. (7.78)), и вследствие этого флуктуации концентрации вблизи критической точки расслаивания ($T_{к.р}$) резко возрастают¹⁰. Кроме того, производная $(\partial\mu_2/\partial x_2)_{T,P}$ входит также в знаменатель выражений в формулах

¹⁰ Флуктуации концентрации при приближении к критической точке расслаивания раствора остаются конечными хотя и резко возрастают по сравнению с величинами, наблюдаемыми вдали от $T_{к.р}$. Неприменимость соотношения (7.121) для расчета флуктуаций концентрации вблизи от критической точки расслаивания обусловлена причинами, аналогичными указанным в примечании на с. 168, при обсуждении флуктуаций плотности вблизи критической точки жидкость—пар.

для среднего квадрата флуктуаций плотности (7.124) и среднего значения произведения флуктуаций плотности и концентрации (7.125). Это означает, что при приближении к критической точке расслаивания раствора рост флуктуаций концентрации сопровождается симбатным увеличением флуктуаций плотности и корреляции флуктуаций плотности и концентрации. При $T \rightarrow T_{к.р}$ коэффициент корреляции флуктуаций плотности и концентрации стремится к единице, что означает существование линейной зависимости между флуктуациями этих величин. Рост флуктуаций концентрации является причиной резкого возрастания интенсивности рассеянного света вблизи критической точки расслаивания раствора.

Используя соотношение (7.121), получаем следующие выражения для критической концентрации и верхней критической температуры расслаивания регулярного раствора с положительными отклонениями от идеальности:

$$x_{2,k} = 0,5, \quad T_k = \frac{4}{\alpha_2(T_k) R}. \quad (7.126)$$

§ 7.6. О НЕКОТОРЫХ ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФЛУКТУАЦИЙ

Изложенная в § 7.1–7.5 теория флуктуаций содержит в себе элементы статистической механики и классической термодинамики и вследствие этого является, по существу, «полутермодинамической» теорией. Кроме того, при выводе основных формул в явной или неявной форме используется ряд допущений, которые будут рассмотрены и обсуждены в этом параграфе.

Действительно, центральная формула для расчета флуктуаций в изолированной системе — соотношение Больцмана (7.26) — основана на представлении о микроканоническом, равновероятном распределении вероятностей микросостояний системы, соответствующих данному макроскопическому, неравновесному состоянию. Вывод функции распределения вероятностей флуктуаций термодинамических параметров в открытой системе также опирается на формулу Больцмана, применяемую в этом случае к совокупности «система+среда».

Предполагается, что неравновесные состояния системы могут быть охарактеризованы значениями термодинамических функций (температура, давление, энтропия, внутренняя энергия и т. п.), взаимосвязь между которыми определяется уравнениями классической термодинамики. Напомним в связи со сказанным, что в классической термодинамике термодинамические функции определены лишь для равновесных состояний системы. Предположение о возможности распространения представлений классической равновесной термодинамики для описания неравновесных состояний локальных, но макроскопических, т. е. содержащих достаточно большое число частиц, частей всей системы представляет собой некоторый дополнительный постулат, носящий название ги-

гипотезы о локальном равновесии. Согласно этой гипотезе любая макроскопическая неравновесная система может быть разбита на части v_j ($j=1, 2, \dots, n$), малые по сравнению со всей системой ($v_j \ll V$), но содержащие макроскопическое число частиц, каждая из которых в любой момент времени t находится в состоянии локального равновесия и, следовательно, характеризуется температурой $T(\mathbf{r}, t)$, давлением $P(\mathbf{r}, t)$, энтропией $S(\mathbf{r}, t)$ и т. д. Постулат о существовании локального равновесия в каждой из частей системы позволяет использовать для описания их термодинамического состояния уравнения классической термодинамики. Так, например, фундаментальное уравнение Гиббса для элемента объема с пространственно-временной координатой \mathbf{r}, t имеет вид

$$dg = -s dT + v dP + \sum_{i=1}^k \bar{\mu}_i d\omega_i, \quad (7.127)$$

где малыми буквами обозначены удельные (отнесенные к единице массы) значения экстенсивных термодинамических величин, $\bar{\mu}_i$, ω_i — удельный химический потенциал (см. (1.36)) и массовая доля компонента i . Все величины в уравнении (7.127) — функции пространственно-временных координат: $g=g(\mathbf{r}, t)$, $s=s(\mathbf{r}, t)$, $T=T(\mathbf{r}, t)$, $v=v(\mathbf{r}, t)$, $\bar{\mu}_i=\bar{\mu}_i(\mathbf{r}, t)$ и т. д.

Область применимости гипотезы о локальном равновесии весьма широка. Теоретические расчеты¹¹ показывают, что в газах локальное равновесие существует, когда на расстоянии, равном длине свободного пробега l , изменения температуры ΔT , давления ΔP и других макроскопических свойств системы малы по сравнению с самими величинами T , P и других свойств:

$$|\text{grad } T| l = \Delta T \ll T, \quad |\text{grad } P| l = \Delta P \ll P, \quad \text{и т. п.} \quad (7.128)$$

При $T=300$ К и $P=10^5$ Па длина свободного пробега атомов идеального газа составляет $\sim 10^{-5}$ см. Используя (7.128), находим, что для газов при нормальных условиях гипотеза о локальном равновесии справедлива при градиентах температуры $|\text{grad } T| \leq 10^5$ К/см и градиентах давления $|\text{grad } P| \leq 10^9$ Па/см. Для жидких систем представление о локальном равновесии применимо при еще больших отклонениях от термодинамического равновесия. В настоящее время принято считать, что гипотеза о локальном равновесии применима всегда, за исключением, быть может, случая турбулентных явлений, быстрых процессов в плазме и ударных волн.

Время, необходимое для установления локального равновесия, можно охарактеризовать промежутком времени, необходимым для установления максвелловского распределения скоростей частиц среды. Действительно, как доказывается в молекулярно-кинетиче-

¹¹ Meixner A. // J. Ann. der Phys. 1941. Bd 43, N 2. S. 333; Z. Phys. Chem. 1943, Bd. 53, N 2. S. 235; Prigogine I. // Physica, 1949. Vol. 15, N 2. P. 272; Reik H. G. // Z. Phys. 1957. Bd 148, N 1. S. 15; N 10, S. 1957.

ской теории, температура равновесной системы определяется средним квадратом скорости поступательного движения центра масс частиц среды; усреднение проводится при помощи максвелловской функции распределения скоростей. Если в системе установилось максвелловское распределение скоростей поступательного движения частиц, то с позиций классической статистической механики ее температура определена. Следовательно, с этой точки зрения гипотеза о локальном равновесии справедлива для промежутков времени, превышающих время установления максвелловского распределения скоростей. Иными словами, представление о локальном равновесии можно использовать для описания таких неравновесных процессов, протекание которых не нарушает существенно максвелловского распределения скоростей.

В газах промежутков времени, требующийся для установления распределения Максвелла τ_m , по порядку величины совпадает с промежутком времени между двумя последовательными столкновениями частицы:

$$\tau_m \simeq \frac{l}{\langle v \rangle} \simeq \frac{l}{C}, \quad (7.129)$$

где $\langle v \rangle$ — средняя скорость частиц, C — скорость звука.

При $T=300$ К, $P=10^5$ Па, $C \simeq 10^2$ м/с и $\tau_m \simeq 10^{-9}$ с. При увеличении плотности газа средняя длина свободного пробега уменьшается и соответственно уменьшается τ_m . Применяя для оценки τ_m жидкостей соотношение (7.129), в предположении $C \simeq 10^3$ м/с, $l \simeq 10^{-8}$ см находим $\tau_m \simeq 10^{-13}$ с. К аналогичным выводам о порядке величины промежутка времени, необходимого для установления максвелловского распределения скоростей в малых (содержащих $N \simeq 10^2$ частиц) элементах объема: $\tau_m \simeq 10^{-12} \div 10^{-13}$ с, — приводят результаты прямого расчета моделей жидких систем методом молекулярной динамики, проводимые с помощью ЭВМ [23, 40, 68, 79, 116].

Отметим здесь также, что в рамках гипотезы о локальном равновесии используемые для описания частей системы термодинамические уравнения (например, (7.127)) носят локальный характер. Иными словами, значения термодинамических функций в данном элементе объема (например, $g(r, t)$) определяются значениями термодинамических параметров, относящихся к этому же элементу объема ($T(r, t)$, $P(r, t)$ и т. д.), т. е. не зависят от состояния соседних элементов объема. Это означает, что экстенсивные термодинамические функции (энтропия, внутренняя энергия, энергия Гиббса и т. д.) всей системы представляется в виде суммы величин, относящихся к отдельным элементам объема, например:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i, \quad G = \sum_{i=1}^n G_i, \quad U = \sum_{i=1}^n U_i \text{ и т. д.} \quad (7.130)$$

Предположение об аддитивности экстенсивных термодинамических функций (7.130) означает, что энергия взаимодействия области v_i с остальной частью системы мала по сравнению с энергией взаимодействия частиц, находящихся внутри области v_i .

Условие аддитивности внутренней энергии (или энергии Гельмгольца, энергии Гиббса) приводит к выводу о независимости флуктуаций, происходящих в соседних элементах объема v_i . Иными словами, в рамках этого предположения флуктуации распределены хаотически, статистическая корреляция между флуктуациями термодинамических величин в различных элементах объема отсутствует:

$$\begin{aligned}\langle \Delta\rho(r_i, t) \Delta\rho(r_j, t) \rangle &= 0, \quad i \neq j, \\ \langle \Delta T(r_i, t) \Delta T(r_j, t) \rangle &= 0, \quad i \neq j, \text{ и т. д.}\end{aligned}\quad (7.131)$$

Таким образом, термодинамическая теория флуктуаций, изложенная в § 7.5, неприменима, если условие аддитивности энергий теряет силу.

Если работа, необходимая для возникновения флуктуаций, невелика, то в этом случае даже слабое взаимодействие между рассматриваемой частью системы v_i и соседними элементами системы v_j ($j \neq i$) может привести к существенным отклонениям от состояния равновесия в области v_i . Таково поведение жидких систем в окрестности критических точек жидкость — пар или критической точки расщепления раствора.

В указанных случаях существенные изменения термодинамических потенциалов областей v_i при появлении флуктуаций определяются не только отклонениями плотности, концентрации и других термодинамических переменных данной области от равновесных значений, но и значениями этих переменных для соседних областей, т. е. также и градиентами указанных величин. Иными словами, в этих условиях для расчета флуктуаций в заданном элементе объема необходимо учесть энергию взаимодействия с соседними элементами объема. Термодинамические соотношения в этом случае являются нелокальными. Формулы (7.131), (7.100), (7.118) перестают быть справедливыми.

Область состояний вблизи критической точки жидкость — пар, в которой выводы термодинамической теории для флуктуаций плотности (7.100) теряют силу, невелика. При приближении к критической точке изотермическая сжимаемость β_T возрастает на два порядка и более. Так, для жидкого CO_2 вдали от T_k $\beta_T \simeq 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$, вблизи критической точки $\beta_T \simeq 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$. Отклонения от формулы (7.100) наблюдаются лишь при отклонениях температуры T от критической температуры T_k , не превышающих 0,1 К: $T_k - T \leq 0,1 \text{ К}$ ($T_k^{\text{CO}_2} \simeq 304 \text{ К}$). Область температур, в которых наблюдаются отклонения от уравнения (7.100), примерно в 10 раз более узкая, чем для критической опалесценции¹².

¹² См. [33]; Скрипов В. П., Колпак Ю. Д. // Современные проблемы физической химии. М. 1970. Т. 5. С. 295.

Условие аддитивности энергий (7.130), а вместе с ним выводы термодинамической теории флуктуаций выполняются тем точнее, чем большие размеры (большее число частиц) имеют элементы объема v_i . С увеличением числа частиц, содержащихся в элементах объема v_i , относительное влияние флуктуаций на макроскопические термодинамические характеристики системы согласно (7.91), (7.108) уменьшается. Поэтому для оценки границ применимости термодинамической теории флуктуаций можно воспользоваться соотношениями вида (7.91), (7.108), позволяющими охарактеризовать «размеры» систем, для которых термодинамическое описание является адекватным.

Принимая для относительной флуктуации некоторого термодинамического параметра y справедливость неравенства

$$\delta_y \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} \leq 0,01,$$

получаем в соответствии со сказанным выше следующую оценку границы применимости термодинамической теории флуктуаций:

$$N \geq N_{\min} \simeq 10^4. \quad (7.132)$$

Принимая для оценки молярного объема жидких систем значение $V_m \simeq 100 \text{ см}^3/\text{моль}$, находим:

$$v \geq v_{\min} \simeq 10^{-18} \text{ см}^3. \quad (7.133)$$

Линейные размеры объема v_{\min} по порядку величины равны $10^{-6} \text{ см} = 100 \text{ \AA}$, что примерно в 10 раз превышает диаметр молекул типичных (бензол, ацетон и т. п.) низкомолекулярных веществ.

Если неравенства (7.132), (7.133) не выполняются, т. е. элементы объема v_i содержат малое число молекул, то условие аддитивности энергий (7.130) перестает выполняться. Энергия взаимодействия этой малой области с окружающей средой по порядку величины сравнима с энергией самой области. В этом случае «локальное» термодинамическое описание свойств рассматриваемых элементов объема перестает быть адекватным. Иными словами, однозначная связь между плотностью, температурой, составом и энергией такой малой области, как и сама возможность описания состояния при помощи термодинамических величин, отсутствует. С этой точки зрения флуктуации в малых элементах объема в известной степени аналогичны флуктуациям, имеющим место вблизи критических точек жидкость — пар или критических точек расслаивания растворов.

Задача о расчете флуктуаций в малых ($v \leq 10^{-18} \text{ см}^3$) элементах объема (микрофлуктуаций), вообще говоря, выходит за рамки термодинамической теории флуктуаций и в принципе должна решаться при помощи методов статистической механики. Полученные оценки¹³ для микрофлуктуаций плотности в жидких аргоне,

¹³ См. [40]; Фишер И. З., Прохоренко В. К. // Критические явления и флуктуации в растворах. М., 1960.

воде и ртути свидетельствуют о том, что термодинамическая теория флуктуаций дает правильный порядок величины и для объемов $v \approx 10^{-22} \text{ см}^3$ (радиус этого элемента объема соответствует примерно диаметру первой координационной сферы указанных жидкостей), в которых содержится в среднем ~ 10 частиц (рис. 7.3). Расхождения между выводами термодинамической тео-

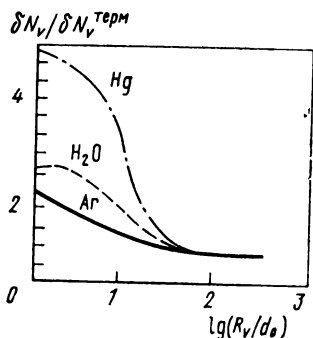


Рис. 7.3. Сопоставление средних относительных микрофлуктуаций плотности в жидкой фазе, рассчитанных с помощью статистических методов δN_v и термодинамической теории $\delta N_v^{\text{терм}}$; R_v — радиус элемента объема, в котором рассматривается флуктуация, d_0 — диаметр молекул жидкости [48]

рии флуктуаций плотности и статистико-механическими расчетами этой величины для малых элементов объема возрастают в ряду $\text{Ag} - \text{H}_2\text{O} - \text{Hg}$, что обусловлено возрастанием роли дальнодействующих межчастичных сил и соответствующих корреляций плотности в указанном ряду жидкостей. Функция, описывающая пространственную корреляцию флуктуаций плотности, имеет «осциллирующий» характер: малые области сжатия ($\Delta\rho > 0$) окружены столь же малыми областями разрежения ($\Delta\rho < 0$). Корреляция микрофлуктуаций плотности при расстояниях между центрами элементов объема, превышающих 100 Å, исчезает.

Наконец, необходимо остановиться на ограничениях классического термодинамического описания систем и, в частности, термодинамической теории флуктуаций, накладываемых квантовой природой вещества. Действительно, в основе термодинамического подхода лежит предположение о том, что значения термодинамических параметров системы $\{y_i\}$ могут быть определены в принципе с произвольной, сколь угодно высокой точностью, или, иными словами, квантовой неопределенностью «классических» параметров $\{y_i\}$ можно пренебречь. Рассмотрим условия, при которых указанное допущение классической термодинамической теории выполняется.

Как известно из квантовой механики [78, § 16], между квантовыми неопределенностями энергии и какой-либо макроскопической величины y , рассматриваемой классически, имеет место соотношение

$$|\delta E| |\delta y| \sim \frac{\hbar}{2\pi} \dot{y}, \quad (7.134)$$

где $\dot{y} = dy/dt$ — классическая скорость изменения величины y .

В простейшем случае временная зависимость величины y в неравновесном состоянии описывается уравнением релаксации¹⁴:

$$\dot{y} = -\frac{1}{\tau} y. \quad (7.135)$$

Следовательно,

$$y(t) = y(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (7.136)$$

Входящая в уравнения (7.135), (7.136) величина τ , имеющая размерность времени, носит название времени релаксации. За промежуток времени τ согласно (7.136) отклонение величины y от ее равновесного значения, $y=0$, уменьшается в e раз по сравнению с начальным моментом времени $t=0$.

Подставляя (7.135) в (7.134), получаем

$$|\delta E| |\delta y| \sim \frac{\hbar |y|}{2\pi\tau}. \quad (7.137)$$

Ясно, что говорить об определенном значении величины y можно лишь при условии малости ее квантовой неопределенности

$$|\delta y| \ll |y|.$$

Следовательно,

$$|\delta E| \gg \frac{\hbar}{2\pi\tau}. \quad (7.138)$$

Квантовая неопределенность энергии приводит к квантовой неопределенности энтропии

$$|\delta S| = \frac{|\delta E|}{T} \gg \frac{\hbar}{2\pi\tau T}. \quad (7.139)$$

Вероятность флуктуаций параметра y в рамках классического подхода описывается соотношением Больцмана

$$f(y) = f(0) \exp \frac{\Delta S(y)}{k}, \quad (7.140)$$

где $\Delta S(y)$ — разность энтропий рассматриваемого и равновесного состояний. Влияние квантовой неопределенности энтропии δS на классическое распределение вероятностей флуктуаций (7.140) будет несущественным лишь в том случае, если выполняется неравенство

$$\frac{|\delta S|}{k} \ll 1. \quad (7.141)$$

¹⁴ Здесь, как и в § 7.2, полагаем, что равновесное значение величины y равно нулю $\langle y \rangle = 0$.

Из (7.139), (7.141) находим условия, при которых возможно пренебрежение квантовыми эффектами при рассмотрении параметра y ,

$$T \gg \frac{\hbar}{2\pi k\tau}, \tau \gg \frac{\hbar}{2\pi kT} \simeq \frac{10^{-11}}{T}, \text{ с.} \quad (7.142)$$

При низких температурах или при быстром изменении величины y (малые τ) флуктуации параметра y нельзя рассматривать на основе классической термодинамической теории флуктуаций, и на первый план выступают квантовые флуктуации. Из (7.142) следует, что при $T \simeq 300$ К термодинамическая теория применима для описания флуктуаций таких величин, времена релаксации которых удовлетворяют неравенству

$$\tau \gg 3 \cdot 10^{-14} \text{ с,} \quad (7.143)$$

т. е. равны $\sim 10^{-12}$ с и более. Совпадающие по порядку величины ограничения на порядок времени релаксации τ флуктуаций, допускающих рассмотрение на основе термодинамической теории, были найдены ранее на основе рассмотрения времени установления локального равновесия.

§ 7.7. ФЛУКТУАЦИИ И СИММЕТРИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Рассмотрим какую-либо термодинамическую переменную y , характеризующую находящуюся в состоянии термодинамического равновесия систему. С течением времени эта величина флуктуирует относительно среднего равновесного значения; так же, как и в § 7.2, без ограничения общности можно принять $\langle y \rangle = 0$. Обозначим величину флуктуации в момент времени t через $y(t)$.

Между значениями флуктуирующей переменной y в различные моменты времени в общем случае существует статистическая взаимосвязь, корреляция. Это означает, что значение y в некоторый момент времени t влияет на вероятности ее значений в другой момент времени t' . Временная корреляция значений флуктуирующей переменной y в различные моменты времени может быть охарактеризована средним значением произведения величины y в моменты времени t и t' :

$$\Phi(t'-t) = \langle y(t)y(t') \rangle. \quad (7.144)$$

Усреднение в (7.144) проводится с помощью равновесной плотности вероятности распределения флуктуаций величины y в моменты времени t и t' — $f(y, y', t'-t)$:

$$\langle y(t)y(t') \rangle = \iint yy' f(y, y', t'-t) dy dy'. \quad (7.145)$$

По определению $f(y, y', t'-t)$ есть плотность вероятности нахождения системы в момент времени t в состоянии, в котором

значения переменной y расположены в интервале $y, y+dy$, а в момент t' — в интервале $y', y'+dy'$. Плотность распределения вероятностей f , а следовательно, и временная корреляционная функция φ (7.144) зависят только от разности моментов времени $t, t' - t' - t$, поскольку система является равновесной, и поэтому выбор начала отсчета времени несуществен. В общем случае случайные функции, удовлетворяющие этому условию, называются стационарными. В силу сказанного соотношение (7.144) можно записать также следующим образом:

$$\varphi(t) = \langle y(0)y(t) \rangle = \iint y y' f(y, y', t) dy dy'. \quad (7.146)$$

Из определения безусловной плотности вероятности $f(y, y', t)$ вытекают следующие ее свойства:

$$f(y, y', t) \geq 0, \quad (7.147)$$

$$\int f(y, y', t) dy' = f(y), \quad \int f(y, y', t) dy = f(y'), \quad (7.148)$$

где $f(y)$ — плотность распределения значений флуктуаций переменной y в равновесной системе (7.20).

Из определения временной корреляционной функции (7.144), (7.146) следует, что она представляет собой четную функцию времени:

$$\varphi(t' - t) = \varphi(t - t'), \quad \varphi(t) = \varphi(-t). \quad (7.149)$$

При $t=0$, очевидно,

$$\varphi(0) = \langle y^2 \rangle = \frac{k}{\lambda}, \quad (7.150)$$

где $\langle y^2 \rangle$ — средний квадрат флуктуации величины y в равновесном состоянии, определяемый соотношением (7.33). При $t \rightarrow \infty$ корреляция, очевидно, исчезает и соответственно функция $\varphi(t)$ стремится к нулю

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) = \langle y(0) \rangle \langle y(t) \rangle = 0.$$

Определим также условную плотность вероятности распределения флуктуаций $\psi(y|y', t)$ при помощи соотношения

$$\psi(y|y', t) = \frac{f(y, y', t)}{f(y)}. \quad (7.151)$$

Функция ψ , определяемая соотношением (7.151), есть плотность вероятности найти систему в момент времени t в состоянии, в котором переменная y имеет значение y' при условии, что в начальный момент времени она имела значение y . Функцию ψ , следовательно, можно рассматривать как плотность вероятности перехода системы из состояния « y » в состояние « y' » за промежуток времени t .

Рассмотрим некоторые свойства условной плотности вероятности ψ (7.151). Исходя из ее определения (7.151) и используя (7.147) и (7.148) имеем

$$\psi(y|y', t) \geq 0, \quad \psi(y|y', 0) = \delta(y' - y), \quad (7.152)$$

$$\int \psi(y|y', t) dy' = 1, \quad \int f(y) \psi(y|y', t) dy = f(y'). \quad (7.153)$$

В (7.152) $\delta(y' - y)$ — дельта-функция Дирака ¹⁵.

Кроме того, если переменная y является четной функцией импульсов частиц ¹⁶, то $\psi(y|y', t)$ обладает свойством

$$f(y) \psi(y|y', t) = f(y') \psi(y'|y, t). \quad (7.154)$$

Это важное свойство выражает микроскопическую обратимость уравнений движения и носит название принципа детального равновесия. Принцип детального равновесия (7.154) отражает равенство скоростей прямого ($y \rightarrow y'$) и обратного ($y' \rightarrow y$) переходов между состояниями термодинамической системы в состоянии равновесия. В химической кинетике принцип детального равновесия означает равенство скоростей прямой и обратной химических реакций в состоянии равновесия. Принцип детального равновесия играет центральную роль в обосновании некоторых свойств симметрии кинетических коэффициентов неравновесной термодинамики.

Перейдем к рассмотрению доказательства принципа детального равновесия. Введем плотность условной вероятности в фазовом пространстве $P(\{q_i^0\}, \{p_i^0\} | \{q_i\}, \{p_i\}, t)$. Величина P есть плотность вероятности нахождения системы в области фазового пространства с центром $\{q_i\}, \{p_i\}$ в момент времени t , если сначала она находилась в точке $\{q_i^0\}, \{p_i^0\}$. Значения координат и импульсов частиц в момент времени t , $\{q_i\}, \{p_i\}$ получаются на основе решения уравнений Гамильтона [77, 123]:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (7.155)$$

где $H(\{q_i\}, \{p_i\})$ — гамильтониан системы, с начальными условиями $\{q_i(0) = q_i^0\}, \{p_i(0) = p_i^0\}$.

¹⁵ Дельта-функция Дирака формально определяется соотношениями:

$$\delta(y' - y) = \begin{cases} \infty, & y = y' \\ 0, & y \neq y' \end{cases}, \quad \int \delta(y' - y) dy = 1.$$

¹⁶ Это означает, что микроскопический аналог макроскопической переменной $y = y(\{q_i\}, \{p_i\})$ (см. ниже) не изменяется при замене импульсов частиц на обратные:

$$y(\{q_i\}, \{p_i\}) = y(\{q_i\}, \{-p_i\}).$$

Примером указанных «четных» переменных являются плотность, концентрации, температура, давление и т. д. Примером переменной, меняющей знак при обращении импульсов частиц, является макроскопический импульс элемента объема системы.

Поэтому

$$q_i = q_i(\{q_i^0\}, \{p_i^0\}, t), \quad p_i = p_i(\{q_i^0\}, \{p_i^0\}, t). \quad (7.156)$$

Следовательно, функция P имеет вид

$$P(\{q_i^0\}, \{p_i^0\} | \{q_i\}, \{p_i\}, t) = \prod_i \delta(q_i - q_i^0) \delta(p_i - p_i^0), \quad (7.157)$$

где δ — дельта-функция Дирака, а величины $\{q_i\}$, $\{p_i\}$ определяются соотношениями (7.156).

Совместная вероятность найти систему первоначально в области $\{q_i^0\}$, $\{p_i^0\}$, а по истечении времени t — в области $\{q_i\}$, $\{p_i\}$, для микроканонического ансамбля (7.1) равна

$$\rho(\{q_i^0\}, \{p_i^0\}) P(\{q_i^0\}, \{p_i^0\} | \{q_i\}, \{p_i\}, t) d\{q_i^0\} d\{p_i^0\} d\{q_i\} d\{p_i\}. \quad (7.158)$$

Таким образом, безусловная $f(y, y', t)$ (7.146) и условная $\psi(y|y', t)$ (7.151) — плотности вероятности распределения флуктуаций для микроканонического ансамбля определяются соотношением

$$\begin{aligned} f(y, y', t) dy dy' &= f(y) \psi(y|y', t) dy dy' = \\ &= \int_{(E, E+dE)}^{(y, y+dy)} \int_{(E, E+dE)}^{(y', y'+dy')} \rho(\{q_i^0\}, \{p_i^0\}) P(\{q_i^0\}, \{p_i^0\} | \{q_i\}, \{p_i\}, t) d\{q_i^0\} d\{p_i^0\} \times \\ &\times d\{q_i\} d\{p_i\}. \end{aligned} \quad (7.159)$$

Интегрирование в (7.159) проводится по областям фазового пространства, отвечающим значениям переменной y , лежащим в интервалах $y, y+dy$ при $t=0$ и $y', y'+dy'$ — в момент времени t . Очевидно, практическое применение соотношений (7.159) для расчета функции f невозможно, хотя бы в силу необходимости для этого нахождения решений уравнений Гамильтона (7.155) для макроскопической системы. В дальнейших рассуждениях используются лишь наиболее общие свойства функции f , не требующие знания ее явного вида.

Уравнения движения частиц — уравнения Гамильтона (7.155) — инвариантны относительно «обращения времени», т. е. относительно преобразования¹⁷

$$t \rightarrow -t, \quad q_i \rightarrow q_i, \quad p_i \rightarrow -p_i. \quad (7.160)$$

Это означает, что функция P подчиняется соотношению

$$P(\{q_i^0\}, \{p_i^0\} | \{q_i\}, \{p_i\}, t) = P(\{q_i^0\}, \{-p_i^0\} | \{q_i\}, \{-p_i\}, -t). \quad (7.161)$$

¹⁷ При условии, что система не находится во внешнем магнитном поле и не вращается как целое. В этом случае гамильтониан системы H является билинейной функцией импульсов частиц и, следовательно, инвариантен по отношению к преобразованиям (7.160).

Кроме того, в силу причинного характера уравнений движения вероятность того, что система, которая в данный момент времени находится в точке $\{q_i^0\}$, $\{-p_i^0\}$, в некоторый более ранний момент времени $-t$ находилась в точке $\{q_i\}$, $\{-p_i\}$, равна вероятности того, что система, первоначально находившаяся в точке $\{q_i\}$, $\{-p_i\}$, по истечении времени t будет находиться в точке $\{q_i^0\}$, $\{-p_i^0\}$:

$$P(\{q_i^0\}, \{-p_i^0\} | \{q_i\}, \{-p_i\}, -t) = P(\{q_i\}, \{-p_i\} | \{q_i^0\}, \{-p_i^0\}, t). \quad (7.162)$$

Из формул (7.161), (7.162) получаем

$$P(\{q_i^0\}, \{p_i^0\} | \{q_i\}, \{p_i\}, t) = P(\{q_i\}, \{-p_i\} | \{q_i^0\}, \{-p_i^0\}, t). \quad (7.163)$$

Это соотношение означает, что если в некоторый момент времени изменить импульсы частиц на противоположные, то частицы будут двигаться по траекториям в обратном направлении и с обратными импульсами.

Подставляя (7.163) в (7.159), получаем

$$\begin{aligned} f(y, y', t) dy dy' &= f(y) \psi(y | y', t) dy dy' = \\ &= \int_{\substack{(y, y+dy) \\ (E, E+dE)}} \int_{\substack{(y', y'+dy') \\ (E, E+dE)}} \rho(\{q_i^0\}, \{p_i^0\}) P(\{q_i\}, \{-p_i\} | \{q_i^0\}, \{-p_i^0\}, t) d\{q_i^0\} d\{p_i^0\} \times \\ &\times d\{q_i\} d\{p_i\}. \end{aligned} \quad (7.164)$$

Производя замену переменных $\{q_i^0\}$, $\{p_i^0\} \rightarrow \{q_i^0\}$, $\{-p_i^0\}$, $\{q_i\}$, $\{p_i\} \rightarrow \{q_i\}$, $\{-p_i\}$, приводим (7.164) к виду

$$\begin{aligned} f(y) \psi(y | y', t) dy dy' &= \int_{\substack{(\tilde{y}', \tilde{y}'+d\tilde{y}') \\ (E, E+dE)}} \int_{\substack{(\tilde{y}, \tilde{y}+d\tilde{y}) \\ (E, E+dE)}} \rho(\{q_i^0\}, \{p_i^0\}) \times \\ &\times P(\{q_i\}, \{p_i\} | \{q_i^0\}, \{p_i^0\}, t) d\{q_i\} d\{p_i\} d\{q_i^0\} d\{p_i^0\}, \end{aligned} \quad (7.165)$$

где \tilde{y} , $\tilde{y}+d\tilde{y}$ есть область фазового пространства, в которую переходит область фазового пространства $(y, y+dy)$ при замене $\{q_i^0\}$, $\{p_i^0\} \rightarrow \{q_i^0\}$, $\{-p_i^0\}$ и т. д. Энергетическая область E , $E+dE$ так же, как и плотность вероятности ρ , инвариантна относительно этого преобразования.

Из (7.165) получаем соотношение

$$f(y) \psi(y | y', t) dy dy' = f(\tilde{y}') \psi(\tilde{y}' | \tilde{y}, t) d\tilde{y}' d\tilde{y}. \quad (7.166)$$

Если переменная y является четной функцией импульсов частиц, то в этом случае

$$y(\{q_i\}, \{p_i\}) = y(\{q_i\}, \{-p_i\}) = \tilde{y}(\{q_i\}, \{p_i\}) \quad (7.167)$$

и, следовательно,

$$f(y)\psi(y|y', t) = f(y')\psi(y'|y, t), \quad (7.168)$$

что и доказывает принцип детального равновесия.

Если переменная y является нечетной функцией импульсов частиц

$$y(\{q_i\}, \{p_i\}) = -y(\{q_i\}, \{-p_i\}) = -\tilde{y}(\{q_i\}, \{p_i\}), \quad (7.169)$$

то в этом случае принцип детального равновесия имеет вид

$$f(y)\psi(y|y', t) = f(y')\psi(-y'| -y, t). \quad (7.170)$$

Если система находится во внешнем магнитном поле \mathbf{B} , то операция обращения времени, кроме преобразования (7.160), включает обращение магнитного поля

$$\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}. \quad (7.171)$$

Действительно, из выражения для лоренцевой силы (пропорциональной векторному произведению скорости на напряженность магнитного поля) следует, что частицы будут двигаться обратно по своим траекториям лишь в том случае, когда одновременно меняют свое направление как импульсы, так и магнитное поле. Такое же положение возникает и при существовании вращения системы как целого вследствие возникновения во вращающейся системе координат кориолисовых сил; в этом случае одновременно с импульсами должен быть обращен и вектор угловой скорости ω . Для этих случаев принцип детального равновесия для четных переменных y принимает вид

$$f(y)\psi(y|y', t; \mathbf{B}, \omega) = f(y')\psi(y'|y, t; -\mathbf{B}, -\omega), \quad (7.172)$$

и для «нечетных» переменных y

$$f(y)\psi(y|y', t; \mathbf{B}, \omega) = f(y')\psi(-y'| -y, t; -\mathbf{B}, -\omega). \quad (7.173)$$

Пусть в момент времени $t=0$ рассматриваемая флуктуирующая переменная имела значение y . Используя функцию условной плотности вероятности флуктуаций $\psi(y|y', t)$, среднее значение флуктуирующей переменной в момент времени t , $\xi_y(t)$ можно записать в виде

$$\xi_y(t) = \int y' \psi(y|y', t) dy'. \quad (7.174)$$

При помощи соотношений (7.151), (7.174) выражение для временной корреляционной функции флуктуаций $\phi(t)$ (7.146) запишем в виде

$$\psi(t) = \langle y(0)y(t) \rangle = \langle y\xi_y(t) \rangle, \quad (7.175)$$

где усреднение проводится по значениям переменной y в начальный момент времени при помощи равновесной функции распределения вероятностей флуктуаций $f(y)$ (7.20).

Рассмотрим теперь существенно неравновесное состояние системы. Это означает, что переменная y принимает значение, значительно превышающее среднюю флуктуацию этой величины $(\langle y^2 \rangle)^{1/2}$. Предположим также, что задания значения переменной y достаточно для описания указанного неравновесного состояния как в начальный ($t=0$), так и в последующие ($t>0$) моменты времени.

В силу указанных допущений можно ожидать, что система будет стремиться к состоянию равновесия (т. е. $|y|$ уменьшается), причем скорость этого изменения в момент времени t , $\dot{y} = dy/dt$ представляет собой некоторую функцию значения переменной y в этот же момент времени:

$$\dot{y} = \frac{dy}{dt} = J(y). \quad (7.176)$$

Если y достаточно мало, так что при разложении (7.176) в ряд по степеням y достаточно ограничиться членом, линейным по y ¹⁸, то в этом случае получаем

$$J = \frac{dy}{dt} = -\beta y = -\frac{1}{\tau} y, \quad (7.177)$$

где $\beta = 1/\tau$ — положительная постоянная. Величина τ , как уже отмечалось (§ 7.6), называется временем релаксации.

Уравнение (7.177) представляет собой простейший пример уравнений линейного варианта неравновесной термодинамики, описывающих пространственно-временную эволюцию макроскопических систем (см. гл. 8).

Согласно принципу Онзагера¹⁹, временная эволюция флуктуационных процессов в равновесной системе в среднем также описывается макроскопическими уравнениями вида (7.177). Действительно, если рассматривать y как флуктуацию, то для значений $\xi_y(t)$ (7.174), значительно превышающих среднюю флуктуацию $(\langle y^2 \rangle)^{1/2}$, также будет справедливо уравнение (7.177):

$$\frac{d\xi_y(t)}{dt} = -\beta \xi_y(t), \quad t \geq 0. \quad (7.178)$$

Учитывая усредненный характер величины $\xi_y(t)$, можно полагать, что это уравнение справедливо и при произвольных малых ее значениях. Интегрируя (7.178) и учитывая, что $\xi_y(0) = y$, получаем

$$\xi_y(t) = y \exp(-\beta t), \quad t \geq 0. \quad (7.179)$$

¹⁸ Член нулевого порядка по y в разложении (7.176) отсутствует, поскольку в состоянии полного равновесия ($y=0$) скорость изменения y также равна нулю: $J(0)=0$.

¹⁹ Onsager L. // Phys. Rev. 1931. Vol. 37. P. 405; Vol. 38. P. 2265.

Подставляя (7.179) в (7.175), получаем выражение для временной корреляционной функции флуктуаций $\varphi(t)$:

$$\varphi(t) = \langle y^2 \rangle \exp(-\beta t), \quad t \geq 0. \quad (7.180)$$

Учитывая четность функции $\varphi(t)$ (7.149), находим следующее окончательное выражение для корреляционной функции, справедливое при произвольном знаке временного аргумента:

$$\varphi(t) = \langle y^2 \rangle \exp(-\beta |t|). \quad (7.181)$$

Рассмотрим теперь более общий случай. Предположим, что флуктуационные состояния системы описываются набором переменных $\{y_i\} = \{y_1, y_2, \dots, y_n\} = y$. Корреляционные функции флуктуаций параметров $\{y_i\}$ определяются соотношениями

$$\varphi_{ik}(t' - t) = \langle y_i(t') y_k(t) \rangle. \quad (7.182)$$

Усреднение в (7.182) проводится с помощью функции $f(y, y', t' - t)$, представляющей собой совместную плотность вероятности состояний системы, характеризуемых значениями флуктуирующих параметров $\{y_i\}$ в момент времени t и $\{y'_i\}$ в момент времени t' :

$$\varphi_{ik}(t' - t) = \langle y_i(t') y_k(t) \rangle = \int y'_i y_k f(y, y', t' - t) dy dy'. \quad (7.183)$$

В силу стационарности флуктуаций в равновесной системе функция f зависит только от разности временных аргументов. Поэтому соотношение (7.183) можно записать также следующим образом:

$$\varphi_{ik}(t) = \langle y_i(t) y_k(0) \rangle = \int y'_i y_k f(y, y', t) dy dy'. \quad (7.184)$$

Условная плотность вероятности $\psi(y|y', t)$ в рассматриваемом случае определяется соотношением

$$\psi(y|y', t) = \frac{f(y, y', t)}{f(y)}. \quad (7.185)$$

Функцию $\psi(y|y', t)$ можно рассматривать как плотность вероятности перехода системы из начального состояния, определяемого значением переменной y , в состояние y' за промежуток времени t . Если начальное флуктуационное состояние системы характеризовалось вектором y , то среднее значение флуктуирующих переменных в момент времени t есть

$$\xi_y(t) = \int y' \psi(y|y', t) dy'. \quad (7.186)$$

Используя (7.186), имеем

$$\varphi_{ik}(t) = \langle \xi_{i,y}(t) y_k(0) \rangle. \quad (7.187)$$

Усреднение в (7.187) проводится по значениям флуктуирующих переменных $\{y_i\}$ в начальный момент времени при помощи равно-

весной функции распределения вероятностей флуктуаций f (7.37). При $t=0$, очевидно,

$$\varphi_{ik}(0) = \langle y_i(0) y_k(0) \rangle = k\lambda_{ik}^{-1}, \quad (7.188)$$

где мы воспользовались соотношением (7.48).

Из определения временной корреляционной функции (7.184) следует также справедливость равенства

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t) \quad (i, k=1, 2, \dots, n). \quad (7.189)$$

Обратимость уравнений механики по отношению к обращению времени (7.160) имеет следствием дополнительную симметрию корреляционных функций. Если y_i, y_k обе четные (или обе нечетные) функции импульсов частиц, то в силу указанной симметрии при вычислении корреляционной функции безразлично, какую из величин брать в более ранний, а какую — в более поздний момент времени. Поэтому

$$\varphi_{ik}(t) = \langle y_i(t) y_k(0) \rangle = \langle y_i(0) y_k(t) \rangle = \varphi_{ki}(t). \quad (7.190)$$

Из (7.189), (7.190) получаем

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ik}(-t). \quad (7.191)$$

Если одна из переменных, для определенности y_i , четная функция импульсов частиц, а другая, y_k , нечетная функция импульсов частиц, то симметрия по отношению к обращению времени выражается равенством

$$\varphi_{ik}(t) = \langle y_i(t) y_k(0) \rangle = -\langle y_i(0) y_k(t) \rangle = -\varphi_{ki}(t). \quad (7.192)$$

Из (7.189), (7.192) находим, что в этом случае

$$\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ik}(-t). \quad (7.193)$$

Рассмотрим кратко вывод соотношений (7.190), (7.192). Прежде всего заметим, что проведенное выше доказательство принципа детального равновесия (7.168), (7.170) легко обобщается на рассматриваемый случай. Сохраняя для «четных» функций импульсов частиц обозначение y_i ($i=1, 2, \dots, l$) и обозначая «нечетные» функции импульсов частиц через z_j ($j=l+1, \dots, n$), имеем следующую формулировку принципа детального равновесия в рассматриваемом случае:

$$f(y, z) \psi(y, z | y', z', t; \mathbf{B}, \omega) = f(y', z') \psi(y', -z' | y, -z, t; -\mathbf{B}, -\omega). \quad (7.194)$$

Если магнитное поле и вращение системы отсутствуют, то (7.194) принимает вид

$$f(y, z) \psi(y, z | y', z', t) = f(y', z') \psi(y', -z' | y, -z, t). \quad (7.195)$$

Используя (7.195), получаем

$$\begin{aligned}\varphi_{ik}(t) &= \langle y_i(t) y_k(0) \rangle = \int y'_i y_k f(y, z) \psi(y, z | y', z', t) dy dz dy' dz' = \\ &= \int y'_i y_k f(y', z') \psi(y', -z' | y, -z, t) dy dz dy' dz' = \\ &= \int y_i y'_k f(y, z) \psi(y, z | y', z', t) dy dz dy' dz' = \langle y_k(t) y_i(0) \rangle = \varphi_{ki}(t),\end{aligned}\quad (7.196)$$

$$\begin{aligned}\varphi_{ik}(t) &= \langle y_i(t) z_k(0) \rangle = \int y'_i z_k f(y, z) \psi(y, z | y', z', t) dy dz dy' dz' = \\ &= \int y'_i z_k f(y', z') \psi(y', -z' | y, -z, t) dy dz dy' dz' = \\ &= - \int y_i z'_k f(y, z) \psi(y, z | y', z', t) dy dz dy' dz' = \\ &= - \langle z_k(t) y_i(0) \rangle = -\varphi_{ki}(t).\end{aligned}\quad (7.197)$$

Соотношения (7.196), (7.197) совпадают соответственно с выражениями (7.190), (7.192).

Рассмотрим теперь существенно неравновесное состояние системы, характеризуемое значениями переменных $\{y_i\}$, значительно превышающих их средние флуктуации. В процессе приближения к состоянию равновесия величины $\{y_i\}$ меняются со временем; предполагается, что скорости изменения величин y_i в неравновесном состоянии являются функциями от значений $\{y_j\}$ в этом состоянии:

$$J_i = \frac{dy_i}{dt} = J_i(y_1, y_2, \dots, y_n). \quad (7.198)$$

Если величины $\{y_j\}$ достаточно малы, так что при разложении (7.198) в ряд по степеням $\{y_j\}$ достаточно ограничиться членами, линейными по $\{y_j\}$, то

$$J_i = \frac{dy_i}{dt} = - \sum_{k=1}^n \beta_{ik} y_k, \quad (7.199)$$

где $\beta_{ik} = - (\partial J_i / \partial y_k)_{(y_j=0)}$ — постоянные коэффициенты. Выражения (7.199) являются обобщением уравнения (7.177).

Уравнения (7.199) представляют собой пример уравнений линейного варианта термодинамики необратимых процессов.

Как уже отмечалось ранее, согласно принципу Онзагера (см. с. 186), временная эволюция флуктуационных процессов в равновесной системе в среднем описывается макроскопическими уравнениями вида (7.199). Следовательно, для усредненных флуктуационных переменных $\xi_i(t)$ (7.186) справедливы уравнения

$$\dot{\xi}_i = \frac{d\xi_i}{dt} = - \sum_{k=1}^n \beta_{ik} \xi_k, \quad (7.200)$$

где β_{ik} — те же макроскопические коэффициенты, которые фигурируют и в уравнениях (7.199). Уравнения (7.200) предполагаются справедливыми при произвольных значениях переменных $\xi_i(t)$.

Используя (7.186), получаем уравнения для временных корреляционных функций флуктуаций

$$\frac{d\varphi_{il}(t)}{dt} = - \sum_{k=1}^n \beta_{ik} \varphi_{kl}(t), \quad t > 0. \quad (7.201)$$

Уравнения (7.201) должны быть проинтегрированы с начальными условиями (7.188). При $t < 0$ корреляционные функции определяются на основании свойств симметрии (7.189) — (7.193).

Вернемся к уравнениям (7.199). Проведем преобразование правых частей этих уравнений, используя понятие о переменных Y_i , термодинамически сопряженных с y_i и определяемых выражениями (7.45),

$$Y_i = - \frac{\partial S}{\partial y_i} = \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} y_k. \quad (7.202)$$

В состоянии равновесия энтропия системы максимальна и $\{Y_i=0\}$. Постоянные коэффициенты λ_{ik} в (7.202) представляют собой взятые со знаком минус вторые производные от энтропии системы S по переменным $\{y_i\}$. Следовательно,

$$\lambda_{ik} = \lambda_{ki}, \quad \frac{\partial Y_i}{\partial y_k} = \frac{\partial Y_k}{\partial y_i}. \quad (7.203)$$

Разрешая (7.202) относительно $\{y_k\}$, находим

$$y_k = \sum_{l=1}^n \lambda_{kl}^{-1} Y_l. \quad (7.204)$$

Подставляя (7.204) в (7.199), получаем

$$J_i = \frac{dy_i}{dt} = \sum_{k=1}^n L_{ik} Y_k, \quad (7.205)$$

где

$$L_{ik} = - \sum_{l=1}^n \beta_{il} \lambda_{lk}^{-1} \quad (7.206)$$

новые постоянные. Величины L_{ik} называют кинетическими коэффициентами. Уравнения (7.205) представляют собой пример линейных уравнений неравновесной термодинамики, связывающих между собой термодинамические силы $\{Y_i\}$ и вызываемые ими термодинамические потоки $\{J_i = dy_i/dt\}$. Происхождение этих наимено-

ваний для величин J_i , Y_i следует из того факта, что в состоянии равновесия величины Y_i (силы) равны нулю и вследствие этого согласно (7.205) в системе отсутствуют временные изменения макроскопических переменных $J_i=0$ и, напротив, в отсутствие равновесия ($Y \neq 0$) в системе происходят изменения переменных, характеризующих ее состояние: $J \neq 0$.

Согласно принципу симметрии кинетических коэффициентов или принципу Онзагера²⁰

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (7.207)$$

Принцип Онзагера является основополагающим в термодинамике неравновесных процессов (гл. 8). Доказательство соотношений Онзагера (7.207) основано на отмеченном выше предположении о том, что макроскопическим уравнениям вида (7.199), (7.205) удовлетворяют величины, описывающие временную эволюцию флуктуаций в равновесных системах. Вводя средние значения флуктуирующих сил $\Xi(t)$ в момент времени t при условии, что в момент $t=0$ состояние системы характеризовалось значениями переменных $y=\{y_i\}$, при помощи соотношения

$$\Xi(t) = \int Y'_i \psi(y|y', t) dy', \quad (7.208)$$

где Y_i определяются выражениями (7.202), запишем уравнение (7.205) для флуктуирующих величин:

$$J_i = \frac{d\xi_i(t)}{dt} = \sum_{k=1}^n L_{ik} \Xi_k(t). \quad (7.209)$$

Воспользуемся теперь симметрией временных корреляционных функций флуктуаций (7.190), (7.191), являющейся следствием инвариантности уравнений механики по отношению к обращению времени. Используя определение величин $\xi_i(t)$ (7.186), (7.187), запишем их следующим образом:

$$\langle \xi_i(t) y_k \rangle = \langle y_i \xi_k(t) \rangle, \quad (7.210)$$

где усреднение проводится при помощи плотности вероятности и распределения флуктуаций в равновесной системе (7.37).

Дифференцируя (7.210) по времени и используя (7.209), получаем

$$\sum_{l=1}^n L_{il} \langle \Xi_l(t) y_k \rangle = \sum_{l=1}^n L_{kl} \langle y_i \Xi_l(t) \rangle. \quad (7.211)$$

При $t=0$, очевидно, $\Xi_l(0) = Y_l(0)$ и равенство (7.211) принимает вид

$$\sum_{l=1}^n L_{il} \langle Y_l y_k \rangle = \sum_{l=1}^n L_{kl} \langle y_i Y_l \rangle. \quad (7.212)$$

²⁰ Onsager L.//Phys. Rev. 1931. Vol. 37. P. 405; Vol. 38. P. 2265.

Используя выражения (7.48), $\langle y_i Y_l \rangle = k \delta_{il}$, получаем соотношения взаимности Онзагера (7.207).

Сделаем в заключение два замечания по отношению к полученному результату. Прежде всего, в выводе подразумевалось, что переменные y_i, y_k являются четными функциями импульсов частиц (см. (7.167)) и вследствие этого симметрия корреляционной функции этих переменных выражалась при помощи соотношения (7.210). Соотношения (7.210), а следовательно, и формула (7.207) остаются справедливыми и в случае, когда обе величины y_i, y_k меняют знак при преобразованиях (7.160). Если же одна из величин y_i, y_k является четной, другая нечетной (см. 7.169) функцией импульсов, то в этом случае симметрия корреляционных функций выражается соотношением

$$\langle \xi_i(t) y_k \rangle = -\langle y_i \xi_k(t) \rangle \quad (7.213)$$

и соотношения взаимности имеют вид

$$L_{ik} = -L_{ki}. \quad (7.214)$$

Указанная модификация соотношений Онзагера принадлежит Казимиру²¹.

Для системы, находящейся во внешнем поле или вращающейся как целое, соотношения взаимности Онзагера—Казимира имеют вид

$$L_{ik}(\mathbf{B}) = L_{ki}(-\mathbf{B}), \quad L_{ik}(\boldsymbol{\omega}) = L_{ki}(-\boldsymbol{\omega}), \quad (7.215)$$

если обе переменные являются одновременно четными или нечетными функциями импульсов частиц и

$$L_{ik}(\mathbf{B}) = -L_{ki}(-\mathbf{B}), \quad L_{ik}(\boldsymbol{\omega}) = -L_{ki}(-\boldsymbol{\omega}), \quad (7.216)$$

если одна из переменных является четной, а другая — нечетной функцией импульсов частиц.

Соотношения (7.205), как отмечалось, представляют собой пример уравнений линейного приближения термодинамики необратимых процессов и позволяют (при соответствующей детализации выражений для термодинамических сил и потоков) описывать химические реакции, диффузию, теплопроводность, вязкое течение, перекрестные необратимые явления, протекающие в системах, не слишком далеких от состояния равновесия.

Диагональные элементы матрицы кинетических коэффициентов $\|L_{ik}\|$, L_{ii} характеризуют влияние «силы» Y_i на «поток» J_i ; недиагональные элементы L_{ik} ($i \neq k$) описывают влияние «силы» Y_k на «поток» J_i . Отличие недиагональных элементов матрицы кинетических коэффициентов $\|L_{ik}\|$ от нуля обусловлено взаимодействием различных необратимых процессов; например, взаимосвязь процессов переноса массы (диффузия) и тепла (теплопроводность)

²¹ Casimir H. B. // Rev. Mod. Phys. 1945. Vol. 17. P. 343.

обуславливает появление перекрестного явления — термодиффузии и т. п. (см. гл. 8).

Отметим также, что линейный вариант термодинамики необратимых процессов является теоретической основой интенсивно развивающихся в последние годы релаксационных методов изучения динамики теплового движения в жидких системах и их строения [41, 66, 67, 86, 88, 93, 118, 128].

Мы рассмотрели некоторые вопросы теории флуктуаций вблизи состояния равновесия. В настоящее время происходит интенсивное развитие теории флуктуаций в сильнонеравновесных системах (см. [60, 91, 92, 129, 139, 140, 142—144]).

Глава 8

ОСНОВЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ¹

§ 8.1. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ

Как известно, изолированная термодинамическая система самопроизвольно стремится к некоторому конечному состоянию, которое называется состоянием равновесия. При отсутствии внешних полей оно характеризуется постоянством во времени и по пространственным координатам всех термодинамических параметров внутри каждой фазы. Иными словами, в состоянии равновесия в гомогенной среде нет градиентов, любой имевшийся градиент исчезнет вследствие теплового движения молекул. Так, например, если был градиент концентрации, то он исчезнет вследствие процесса диффузии, теплопроводность ликвидировывает градиент температуры, а вязкость среды — градиент скорости. Понятие «состояние равновесия» входит важной составной частью в определение равновесного процесса.

Процесс, протекающий в прямом и обратном направлениях через одни и те же стадии, бесконечно близкие к состоянию равновесия, называется равновесным процессом.

В термине «равновесный процесс» заключено некоторое противоречие. Действительно, равновесие характеризуется постоянством всех параметров, а процесс — их изменением. Тем не менее термин следует признать удачным, содержащееся в нем противоречие говорит лишь о том, что равновесные процессы — абстракция, реально их не существует. В крайнем случае можно сказать, что равновесные процессы — это предельный вариант реальных процессов, при которых различие между действующими и противодействующими силами бесконечно мало.

Таким образом, классическая термодинамика, оперируя понятием «равновесный процесс» и исследуя его свойства, фактически

¹ Рекомендуемая литература: [2, 8—11, 18, 30, 42, 49, 92, 113, 133].

может описать только последовательность равновесных состояний системы. В реальных неравновесных процессах термодинамические свойства системы изменяются во времени с конечной скоростью, и поэтому при их описании в качестве новой переменной величины появляется время.

Системы, в которых протекает некоторый процесс и которые не испытывают внешнего воздействия, как уже было сказано, приходят в состояния равновесия, не изменяющиеся во времени. Системы, в которых протекает неравновесный процесс при постоянстве градиентов действующих сил, также могут прийти в неизменяющееся во времени состояние, которое называется стационарным. Смысл этих терминов можно пояснить следующим образом. Пусть значение некоторой i -той переменной состояния f_i будет зависеть от пространственной координаты r и времени t , $f_i = f_i(r, t)$. Если выполняются равенства $\partial f_i / \partial r = 0$ ($i=1, 2, \dots, n$), то состояние системы называется однородным. Если $\partial f_i / \partial t = 0$, то состояние системы называется стационарным. Если одновременно выполняются соотношения $\partial f_i / \partial r = 0$, $\partial f_i / \partial t = 0$, то такое состояние является равновесным. Таким образом, равновесие можно рассматривать как частный случай стационарности (однородности), возникающий при наложении дополнительного условия однородности (стационарности).

Различие между равновесными и неравновесными процессами и особенности последних проявляются при сравнении работ обоих процессов. Рассмотрим при постоянной температуре два резервуара, наполненных газом и соединенных узкой трубкой, вдоль которой может двигаться поршень.

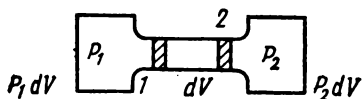


Рис. 8.1. Схема, поясняющая различие между работами равновесного и неравновесного расширений газа

Пусть давление в левом резервуаре больше, чем в правом, и поршень под действием разности давлений перемещается из положения 1 в положение 2, пройдя путь, соответствующий изменению объема dV . Давления в обоих резервуарах при этом вследствие малого объема трубки останутся постоянными. Совершенная работа δA_{12} , как известно, определяется количеством энергии, затраченной на преодоление сопротивления. В данном случае $\delta A_{12} = P_2 dV$ и не зависит от P_1 . Давление P_1 определяет максимальную возможную работу, которую в состоянии совершить газ левого сосуда. Чем меньше разность $\Delta P = P_1 - P_2$, тем полнее используется возможная работа, но одновременно уменьшается скорость движения поршня. Когда давление P_2 становится равным P_1 , то казалось бы, что достигнуто полное использование возможной работы газа левого сосуда, но поршень совсем не двигается, а система находится в равновесии. Итак

$$\delta A_{12} = P_2 dV, \quad (8.1)$$

а разность

$$\delta A_{\text{равн}} - \delta A_{\text{нер}} = \Delta P dV = \delta A^* \quad (8.2)$$

представляет собой некомпенсированную или потерянную вследствие неравновесности процесса работу.

Как уже было отмечено в гл. 7, термодинамическое описание неравновесных систем основано на постулате о наличии локального равновесия. Термодинамические параметры (температура, давление, энтропия и т. д.) в общем случае являются функциями пространственно-временных координат. С методической точки зрения целесообразно выделить два класса неравновесных систем: непрерывные и прерывные. В непрерывных системах интенсивные параметры состояния являются не только функциями времени, но также непрерывными функциями пространственных координат. В них протекают неравновесные процессы переноса теплоты (теплопроводность), импульса (вязкое течение), массы (различные виды диффузии) и химические реакции.

Прерывные системы состоят из конечного числа однородных областей, соединенных друг с другом с помощью устройства, которое предназначено для регулирования интенсивности взаимодействия между подсистемами. В общем случае такое устройство называется вентилем. В качестве вентиля могут быть использованы малые отверстия, капилляры, системы капилляров, пористые перегородки, сплошные мембраны, селективно проницаемые для компонентов, границы раздела фаз, например жидкости и пара, либо двух несмешивающихся жидкостей. Гомогенные части прерывной системы находятся во внутреннем тепловом и механическом равновесии при постоянном локальном составе, а при переходе через вентиль параметры состояния изменяются скачком. В прерывных системах протекают неравновесные процессы обмена теплотой, веществом, энергией (например, электрической). Естественно, вид законов сохранения, записанных для непрерывных и прерывных систем, различен.

§ 8.2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Запишем в дифференциальном виде первый закон термодинамики для закрытой системы, в которой протекает равновесный процесс:

$$d_i U = \delta_e Q + \sum_{k=1}^n P_k^{i=e} dq_k. \quad (8.3)$$

Выражение (8.3) означает, что изменение внутренней энергии термодинамической системы (индекс «*i*» от латинского internal — внутренний) происходит в результате теплообмена с окружающей средой (индекс «*e*» от латинского external — внешний) и соверше-

ния различного вида работ. Величина P_k — факторы интенсивности, причем равенство индексов $i=e$ соответствует равенству этих величин в системе и окружающей среде. Величины dq_k представляют собой изменения сопряженных с P_k факторов емкости (обобщенных координат). Из всех видов работ можно выделить, как это обычно делается, объемно-механическую работу, имеющую место в большинстве физико-химических процессов:

$$d_i U = \delta_e Q - P^{i=e} dV + \sum_{k=2}^n P_k^{i=e} dq_k. \quad (8.4)$$

Различие в знаках объемно-механической и остальных видов работ условно и определяется принятыми правилами. Согласно этим правилам в термодинамике объемно-механическая работа считается положительной в том случае, если в процессе ее совершения внутренняя энергия системы уменьшается (система совершает работу), а остальные виды работ положительны, если они увеличивают энергию системы.

Если факторы интенсивности P_k в системе и в окружающей среде не равны $P_k^{i \neq e} \neq P_k^e$, то процесс является неравновесным, в нем все виды работ вследствие «внутреннего трения» уменьшаются на величину

$$\sum_{k=1}^n \Delta P_k dq_k = \delta A_{\text{пр}} - \delta A_{\text{тер}}. \quad (8.5)$$

Внутренняя энергия — функция состояния, изменение ее не зависит от того, является процесс равновесным или неравновесным. Поэтому согласно закону сохранения и превращения энергии уменьшение $d_i U$ в результате неравновесности процесса на величину

$\sum_{k=1}^n \Delta P_k dq_k$ должно компенсироваться превращением «потерянной» работы в другие формы энергии. Переход одной упорядоченной формы энергии в другие упорядоченные формы называется преобразованием энергии, а переход в неупорядоченную форму движения материи — теплоту — называется диссипацией, т. е. рассеиванием энергии. Величина диссипируемой энергии определяется соотношением

$$\sum_{k=1}^n \Delta P_k dq_k = \delta_i Q, \quad (8.6)$$

где величина $\delta_i Q$ равна «потерянной» работе.

Таким образом, для неравновесных процессов выражение (8.4) примет вид

$$d_i U = \delta_e Q + \delta_i Q - P^{i \neq e} dV + \sum_{k=2}^n P_k^{i \neq e} dq_k. \quad (8.7)$$

Некомпенсированная теплота $\delta_i Q$ всегда положительна, так как знаки величин ΔP_k и dq_k одинаковы. Например, для объемно-механической работы

$$\delta_i Q = \delta A_v^* = (P^i - P^e) dV. \quad (8.8)$$

Если $\Delta P > 0$, то происходит расширение и $dV > 0$, если $\Delta P < 0$, то происходит сжатие и $dV < 0$.

Возникновение некомпенсированной теплоты связано с дополнительным возрастанием энтропии. Можно написать

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (8.9)$$

причем

$$d_i S = \frac{\delta_i Q}{T} \geq 0. \quad (8.10)$$

Знак равенства в (8.10) относится к равновесному процессу, знак неравенства — к неравновесному самопроизвольному процессу. Соотношение (8.10) также представляет собой математическую формулировку второго закона термодинамики. Оно является общим критерием неравновесности процесса и говорит о том, что все многообразие наблюдаемых процессов можно истолковать изменением только одной функции — энтропии.

Продифференцируем (8.9) по времени

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}. \quad (8.11)$$

В стационарном состоянии $dS/dt = 0$, а так как согласно (8.10) $d_i S/dt > 0$, то из (8.11) следует, что $d_e S/dt < 0$. Следовательно, в стационарном состоянии постоянно возникающая в результате идущего неравновесного процесса энтропия не может больше оставаться в системе и «вытекает» из нее во внешнюю среду, увеличивая энтропию последней². С учетом сказанного условия равновесия и стационарности можно сформулировать следующим образом:

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} \geq 0, \quad (8.12)$$

где знак равенства относится к равновесному, знак неравенства — к стационарному состоянию.

Введем локальную функцию диссипации

$$\psi = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} \geq 0, \quad (8.13)$$

² Эту ситуацию можно также трактовать, что в систему «втекает» отрицательная энтропия (негоэнтропия). «Отрицательная энтропия — это то, чем организм питается» — фраза Э. Шредингера, ставшая знаменитой (Э. Шредингер. Что такое жизнь. М., 1972. С. 74).

представляющую собой скорость возникновения некомпенсированной теплоты в единице объема. Кроме функции диссипации используют также скорость возникновения энтропии

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} \geq 0. \quad (8.14)$$

Между величинами ψ и σ существует простая связь

$$\psi = T\sigma. \quad (8.15)$$

Подставляя в (8.13) значение $\delta_i Q$ из (8.5) при $\Delta P_k = \text{const}$, получим

$$\psi = \sum_{k=1}^n \Delta P_k \frac{1}{V} \frac{dq_k}{dt} \geq 0. \quad (8.16)$$

Сомножитель

$$\frac{1}{V} \frac{dq_k}{dt} = J_k \quad (8.17)$$

представляет собой плотность потока обобщенной координаты. Поток — это форма обмена открытой системы с внешней средой. Можно говорить о потоке вещества энергии, энтропии и т. д. Величина

$$\Delta P_k = Y_k \quad (8.18)$$

называется обобщенной термодинамической силой. С учетом (8.17) и (8.18) выражение (8.16) запишется в виде

$$\psi = \sum_{k=1}^n Y_k J_k \geq 0. \quad (8.19)$$

Соотношение (8.19) является следствием диссипации энергии в неравновесных процессах.

В неравенстве (8.19) содержится один важный результат: для протекания неравновесных процессов не требуется, чтобы каждый член суммы (8.19) был больше нуля; иными словами, отдельные члены могут быть отрицательными. Это означает, что при сопряжении процессов в принципе возможны ситуации, противоположные характерным для данного отдельного неравновесного процесса. Так, например, известно, что градиенты концентрации должны выравниваться, однако при сопряжении неравновесных процессов — диффузии и теплопроводности, как показывает опыт, они могут и создаваться.

Выводом соотношения (8.19) и нахождением обобщенных сил, собственно, исчерпываются возможности термодинамики при рассмотрении неравновесных процессов. Дальнейшее развитие теории связано с выходящими за пределы классической термодинамики

допущениями о характере зависимости потоков от действующих сил. Для выяснения этой зависимости учтем, что в состоянии равновесия согласно соотношению (8.19) функция диссипации равна нулю, так как все термодинамические силы и соответствующие им потоки также равны нулю.

В неравновесном состоянии отличные от нуля термодинамические силы возбуждают перенос обобщенной координаты, т. е. потоки. Поток называется самопроизвольным, если он совершается под действием сопряженной с ним термодинамической силы. Однако сила Y_k может вызвать не только сопряженный с ней поток J_k , но и вследствие так называемого эффекта «увлечения» одних обобщенных координат другими «чужой» поток J_j . Например, поток зарядов в виде ионов невозможен без потока их материальных носителей — массы, т. е. в данном случае $J_j = f(Y_k)$. Поток, вызванный не сопряженной с ним силой, называется вынужденным. Оба потока могут возбуждаться одновременно и иметь как одинаковые, так и разные направления. Взаимосвязь потоков дополнительно определяется также диссипативными эффектами, производимыми каждым из них. Таким образом, в общем случае каждый поток зависит от всех сил

$$J_i = f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n). \quad (8.20)$$

Влияние силы на поток J_i может быть значительным, либо незначительным, либо его вовсе может не быть. Уравнение (8.20) констатирует лишь то, что такое влияние в принципе возможно.

Разлагая функцию (8.20) в ряд в окрестности точки $Y_1=0, Y_2=0, \dots, Y_n=0$, получаем

$$J_i = J_i(0) + \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k + \frac{1}{2!} \sum_k \sum_n \frac{\partial^2 J_i}{\partial Y_k \partial Y_n} Y_k Y_n + \dots \quad (8.21)$$

В состоянии равновесия $J_i(0)=0$, и вблизи равновесия можно ограничиться первым не исчезающим членом ряда

$$J_i = \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial Y_k} Y_k = \sum_k L_{ik} Y_k. \quad (8.22)$$

Коэффициенты L_{ik} по физическому смыслу представляют собой потоки, возникающие при действии единичной силы, и называются феноменологическими (кинетическими) коэффициентами, или коэффициентами обобщенной проводимости. Аналогичным образом можно записать выражение для силы как функции величины потоков:

$$Y_i = \sum_k R_{ik} J_k, \quad (8.23)$$

где R_{ik} — коэффициенты обобщенного сопротивления, равные силам при единичных потоках.

Для самопроизвольных потоков уравнение (8.22) имеет вид

$$J_i = L_{ii} Y_i, \quad (8.24)$$

в котором коэффициенты L_{ii} называются собственными или прямыми, в отличие от взаимных или перекрестных коэффициентов L_{ik} .

Соотношения (8.22) — (8.24) выражают одно из положений теории Онзагера, представляющей собой линейный вариант термодинамики неравновесных процессов. Существенно, что уравнения (8.22) — (8.24) записаны для произвольного начального равновесного состояния. Поэтому величины L_{ik} и R_{ik} представляют собой функции параметров, характеризующих равновесное состояние системы. В рамках феноменологической теории явный вид коэффициентов L_{ik} и R_{ik} не расшифровывается, они вводятся формально как соответствующие коэффициенты пропорциональности в линейных соотношениях, связывающих потоки и силы. Они находятся из опыта, а их физический смысл можно выяснить в рамках молекулярно-кинетической либо статистической теории.

Ранее было отмечено, что взаимосвязи между силой Y_k и потоком J_i может и не быть. Ограничения взаимовлияния потоков и сил устанавливает принцип Кюри, согласно которому в изотропной системе потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом. Формально принцип Кюри можно понять из следующих рассуждений. В изотропной системе взаимосвязь между потоками и силами не должна изменяться при ортогональных преобразованиях координат. Но при указанных преобразованиях потоки и силы скалярного, векторного и тензорного типов преобразуются по-разному. Следовательно, инвариантность относительно ортогональных преобразований координат будет иметь место только для величин одинаковой тензорной размерности.

Дальнейшее уменьшение числа независимых феноменологических коэффициентов, необходимых для количественного описания неравновесных систем, достигается применением соотношений взаимности Онзагера (см. гл. 7)

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (8.25)$$

Соотношение (8.25) было обосновано Онзагером для неравновесных процессов с использованием принципа микроскопической обратимости, выражающего инвариантность уравнений движения частиц относительно операции обращения знака времени. Соотношение взаимности в виде (8.25) справедливо при отсутствии внешних магнитных полей и вращения системы как целого при условии, что обе рассматриваемые силы являются одновременно четными или нечетными функциями импульсов частиц (см. гл. 7).

Таким образом, протекающие в изотропных системах неравновесные процессы одинаковой тензорной размерности в общем случае взаимосвязаны; взаимосвязь процессов характеризуется неди-

агональными элементами матрицы феноменологических коэффициентов $L = \|L_{ik}\|$. Взаимодействующие необратимые процессы образуют группы термоэлектрических, термомеханических, механокалорических и других эффектов.

Приведем примеры некоторых наиболее известных перекрестных процессов.

Эффект Зеебека заключается в том, что при нагревании места спая двух металлических проводников на их концах появляется разность электрических потенциалов. Два спаянных металлических проводника образуют термодинамическую пару Зеебека, или просто термопару, которая широко используется при измерении температур.

Эффект Пельтье — в изотермических условиях и при фиксированном значении разности электрического потенциала на концах термодинамической пары в месте спая проводников выделяется либо поглощается теплота Пельтье.

Эффект Томсона состоит в том, что при прохождении электрического тока в термически неоднородной системе, кроме джоулева тепла, выделяется дополнительное количество теплоты — теплота Томсона.

Термодиффузия, или *эффект Соре*, — возникновение градиента концентраций компонентов под влиянием градиента температур. Эффект наблюдается для всех агрегатных состояний вещества.

Бародиффузия — возникновение диффузионного потока под влиянием градиента давления.

Эффект Дюфура, или *диффузионный термоэффект*, представляет собой процесс, обратный термодиффузии. При взаимной диффузии веществ, находившихся при постоянной и одинаковой температуре, в системе возникает градиент температуры. Можно показать, что эффект Дюфура представляет собой локальное проявление теплоты смешения. Последнюю, таким образом, можно рассматривать как усредненный по времени и концентрации диффузионный термоэффект.

Эффект Киркендалла — при изотермической диффузии в отсутствие внешних сил нарушается механическое равновесие и появляется гидродинамический поток, одинаковый для всех компонентов системы.

Эффект Риги—Ледюка — возникновение в кристаллах потока теплоты, не совпадающего по направлению с действующим градиентом температуры вследствие наличия магнитного поля.

Эффект Эттинггаузена — появление градиента температуры вдоль оси Y при пропускании тока вдоль оси « X » вследствие наличия магнитного поля вдоль оси « Z ».

Эффект Холла — возникновение градиента электрического потенциала вдоль оси Y при пропускании тока в направлении оси X при наличии поперечного магнитного поля.

Ток течения — появление электрического тока при нулевой разности потенциалов (при замкнутых накоротко электродах) вследствие продавливания жидкости через капилляр.

Потенциал течения — возникновение разности потенциалов на концах капилляра в результате течения жидкости при разомкнутых электродах.

Эффект термопластичности — появление дислокационного потока в кристаллическом теле под действием теплового потока.

Термоосмос — возникновение разности температур по обе стороны пористой перегородки при потоке через нее газа либо жидкости.

Перечисленными примерами далеко не исчерпывается список известных перекрестных явлений. С помощью теории Онзагера удастся понять внутренние связи между различными эффектами, предсказывать и открывать новые процессы.

§ 8.3. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИИ ДИССИПАЦИИ

Подставим в неравенство (8.19), выражающее диссипацию энергии как билинейную функцию потоков и обобщенных термодинамических сил, линейные соотношения (8.22). В результате имеем

$$\Psi = \sum_i \sum_k L_{ik} Y_i Y_k \geq 0, \quad (8.26)$$

при наличии двух сил и двух потоков соотношения (8.26) принимают вид

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} Y_1 + L_{12} Y_2 \\ J_2 &= L_{21} Y_1 + L_{22} Y_2. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Неравенство (8.26) в этом случае есть

$$\Psi = L_{11} Y_1^2 + (L_{12} + L_{21}) Y_1 Y_2 + L_{22} Y_2^2 \geq 0. \quad (8.28)$$

Квадратичная форма (8.28) должна быть положительной для произвольных значений переменных Y_1 и Y_2 , за исключением случая $Y_1 = Y_2 = 0$, отвечающего состоянию равновесия. Известно, что для выполнения этого требования необходимо выполнение следующих соотношений:

$$L_{11} > 0, \quad L_{22} > 0, \quad (L_{12} + L_{21})^2 \leq 4 L_{11} L_{22}. \quad (8.29)$$

Следовательно, прямые феноменологические коэффициенты должны быть положительными, а перекрестные в принципе могут иметь любой знак.

Выразим теперь с помощью системы уравнений (8.27) обобщенные силы как функции потоков

$$\begin{aligned} Y_1 &= a (L_{22} J_1 - L_{12} J_2), \\ Y_2 &= a (L_{11} J_2 - L_{21} J_1). \end{aligned} \quad (8.30)$$

где $a = (L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21})^{-1}$. Подставив (8.30) в (8.28), получим величину ψ как функцию потоков

$$\psi = a[L_{22}J_1^2 - (L_{12} + L_{21})J_1J_2 + L_{11}J_2^2]. \quad (8.31)$$

Вычислим производные

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial J_1}\right)_{J_2} = a[2L_{22}J_1 - (L_{12} + L_{21})J_2], \quad (8.32)$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial J_2}\right)_{J_1} = a[2L_{11}J_2 - (L_{12} + L_{21})J_1].$$

Если воспользоваться соотношением взаимности Онзагера и учесть (8.30), то уравнения (8.32) превратятся в

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial J_1}\right)_{J_2} = 2Y_1, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial J_2}\right)_{J_1} = 2Y_2, \quad (8.33)$$

или в общем случае

$$\left(\frac{\partial \psi/2}{\partial J_i}\right)_{J_k, k \neq i} = Y_i. \quad (8.34)$$

Таким образом, мы получили выражение, аналогичное известному в механике консервативных систем, в котором сила есть частная производная скалярного потенциала по смещению (в данном случае по потоку). Следовательно, величина $\psi/2$ играет роль потенциала силы рассеяния (диссипации) энергии.

Рассмотрим теперь, какую долю в изменение функции диссипации, соответственно скорости возрастания энтропии, вносят изменения обобщенных термодинамических сил и потоков.

Для этого продифференцируем выражение (8.19):

$$d\psi = \sum_i J_i dY_i + \sum_i Y_i dJ_i = d_Y \psi + d_J \psi. \quad (8.35)$$

Подставим в дифференциал функции диссипации, обусловленный изменением обобщенных термодинамических сил $d_Y \psi = \sum_i J_i dY_i$,

значение потока согласно (8.22) в предположении $L_{ik} = \text{const}$:

$$d_Y \psi = \sum_i \sum_k L_{ik} Y_k dY_i. \quad (8.36)$$

Используя соотношения взаимности Онзагера и линейные соотношения, имеем

$$d_Y \psi = \sum_k Y_k \sum_i L_{ki} dY_i. \quad (8.37)$$

Вторая сумма в (8.37) согласно (8.22) равна dJ_k . Следовательно,

$$d_Y\psi = \sum_i J_i dY_i = \sum_k Y_k dJ_k = d_J\psi = \frac{1}{2} d\psi. \quad (8.38)$$

Таким образом, доля, вносимая изменением обобщенных сил в приращение функции диссипации, равна доле, обусловленной изменением потоков, если феноменологические коэффициенты постоянны.

Изменение функции диссипации во времени в стационарном состоянии

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \sum_i \left(J_i \frac{\partial Y_i}{\partial t} + Y_i \frac{\partial J_i}{\partial t} \right) = 0, \quad (8.39)$$

так как силы постоянны, а потоки равны нулю; следовательно, функция диссипации в стационарном состоянии имеет экстремум. О виде экстремума можно судить на основе следующих рассуждений. При выключении градиентов, обеспечивающих стационарное состояние системы, в ней будет происходить процесс установления равновесия, который всегда связан с увеличением энтропии. Если это выключение производить медленно, то кривая, вдоль которой изменяется во времени функция диссипации при установлении равновесия, будет сколь угодно мало отличаться от кривой стационарного состояния. А так как $d_i S > 0$, то в начальном стационарном состоянии функция диссипации минимальна. В этом состоит теорема Гленсдорфа—Пригожина.

Краткая формулировка теоремы имеет вид: в стационарном состоянии функция диссипации (соответственно скорость возрастания энтропии) минимальна.

§ 8.4. УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА, ОБОБЩЕННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИЛЫ И ПОТОКИ

Формулировка и решение задачи в рамках линейной неравновесной термодинамики состоит в следующем. Необходимо написать уравнение (8.22) для плотности потока через измеряемые на опыте величины, решить его для условий стационарного или нестационарного течения процесса, проанализировать решение и получить вытекающие из него следствия. Для этого необходимо вычислить обобщенные термодинамические силы; определить, используя принцип Кюри, число перекрестных феноменологических коэффициентов, найти значение прямых и перекрестных коэффициентов. Существенную помощь при этом могут оказать свойства функции диссипации, рассмотренные выше.

Обобщенные термодинамические силы можно вычислить в рамках неравновесной термодинамики, а феноменологические коэффициенты, как уже было сказано, определить нельзя. Их берут либо

из опыта, проводя эксперимент при определенных ограничениях, либо из молекулярных теорий.

Для конкретного случая функцию диссипации (а из нее и термодинамические силы) можно найти по формуле (8.13), если в изучаемом процессе легко выделить некомпенсированную теплоту. Примеры этой процедуры будут приведены далее. В общем случае составляют уравнения баланса, из которых находят функцию диссипации.

Выведем для непрерывной системы дифференциальное уравнение переноса любой экстенсивной величины (обобщенной координаты), которую для краткости будем называть субстанцией. В качестве последней может быть масса, энергия, энтропия и т. п. Перенос любой субстанции происходит как кондуктивным, так и конвективным путями, имеющими разную физическую природу. Кондуктивный перенос осуществляется за счет хаотического молекулярного движения. Конвективный перенос происходит за счет макроскопического движения среды. Среднюю линейную скорость движения среды можно определить следующим образом:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\text{конв}} = \sum_k \rho_k \mathbf{v}_k / \sum_k \rho_k, \quad (8.40)$$

где ρ_k и \mathbf{v}_k — плотность и скорость движения компонента k , а их произведение ($\rho_k \mathbf{v}_k$) равно плотности потока компонента k . Скорость кондуктивного движения компонента k есть

$$\mathbf{v}_{k\text{конд}} = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}. \quad (8.41)$$

Умножая обе части уравнения (8.41) на ρ_k и выполняя суммирование по k , получаем

$$\mathbf{v}_{\text{конд}} \sum_k \rho_k = \sum_k \rho_k \mathbf{v}_k - \mathbf{v} \sum_k \rho_k. \quad (8.42)$$

Учитывая (8.40) и равенство $\sum_k \rho_k = \rho$, находим

$$\mathbf{v}_{\text{конд}} = \mathbf{v} - \mathbf{v} = 0. \quad (8.43)$$

Таким образом, диффузия не вносит какого-либо вклада в динамику системы.

Для движущейся среды необходимо ввести понятие полной, или субстанциональной, производной. Пусть некоторая скалярная субстанция A зависит от времени и пространственных координат. Полный дифференциал этой величины имеет вид

$$dA = \frac{\partial A}{\partial t} dt + \frac{\partial A}{\partial x} dx + \frac{\partial A}{\partial y} dy + \frac{\partial A}{\partial z} dz. \quad (8.44)$$

Поделим (8.44) на dt и учтем, что изменение координат по времени есть компоненты вектора скорости \mathbf{v} :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + v_x \frac{\partial A}{\partial x} + v_y \frac{\partial A}{\partial y} + v_z \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{v} \operatorname{grad} A. \quad (8.45)$$

Величина dA/dt называется полной, или субстанциональной, производной, а величина $\partial A/\partial t$ называется частной, или локальной, производной. Следовательно, полное изменение субстанции A в единицу времени происходит за счет локального изменения со временем $\partial A/\partial t$ (при постоянных координатах) и за счет конвективного переноса, определяемого соотношением $\mathbf{v} \operatorname{grad} A$.

Рассмотрим теперь произвольный объем, в единице которого количество субстанции равно C . В объеме могут находиться источники или стоки мощностью I_V , которая представляет собой количество субстанции, выделенное или поглощенное единицей объема за единицу времени. Во всем объеме в единицу времени будет образовываться

$$\int_V I_V dV$$

субстанции.

Поток субстанции через поверхность, ограничивающую объем V , равен

$$\oint_F (\mathbf{j} \delta_n) dF,$$

где δ_n — единичный вектор по нормали к поверхности, \mathbf{j} — плотность потока субстанции.

На основе закона сохранения субстанции имеем

$$\frac{d}{dt} \left(\int_V C dV \right) = - \oint_F (\mathbf{j} \delta_n) dF + \int_V I_V dV. \quad (8.46)$$

Применим формулу Лейбница для полной производной

$$\frac{d}{dt} \left(\int_V C dV \right) = \int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV + \oint_F C (\mathbf{v} \delta_n) dF. \quad (8.47)$$

Далее объединим (8.46) и (8.47)

$$\int_V \frac{\partial C}{\partial t} dV + \oint_F C (\mathbf{v} \delta_n) dF = - \oint_F (\mathbf{j} \delta_n) dF + \int_V I_V dV. \quad (8.48)$$

Затем, воспользовавшись теоремой Остроградского—Гаусса

$$\oint_F (\mathbf{v} \delta_n) dF = \int_V \operatorname{div} \mathbf{v} dV, \quad (8.49)$$

заменяем интегралы по поверхности на интегралы по объему.

В итоге получим

$$\int_V \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div} C\mathbf{v} + \operatorname{div} \mathbf{j} - I_V \right) dV = 0. \quad (8.50)$$

Вследствие произвольности объема подынтегральная функция равна нулю. В результате получаем

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div} C\mathbf{v} = -\operatorname{div} \mathbf{j} + I_V. \quad (8.51)$$

Левая часть уравнения (8.51) состоит из локального изменения концентрации субстанции и ее конвективного потока. Правая часть описывает диффузионный перенос и действие источников. Уравнение переноса (8.51) называют уравнением Умова, а вектор диффузионного (кондуктивного) потока — вектором Умова. При отсутствии конвекции уравнение (8.51) принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j} + I_V. \quad (8.52)$$

Выражения (8.51), (8.52) не раскрывают явный вид источников. Ими можно пользоваться, когда он известен, либо для субстанций, у которых источники отсутствуют, например массы, полной энергии, импульса. Центральная функция в термодинамике, характеризующая неравновесность любого процесса, — энтропия — имеет источник, связанный с теплотой диссипации.

Для нахождения явного выражения источника энтропии воспользуемся фундаментальным уравнением Гиббса в энтропийном представлении:

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dn_i. \quad (8.53)$$

Сначала запишем уравнение (8.53) в локальном виде, перейдя к плотностям экстенсивных переменных. Учитывая тождество

$$\frac{dB}{V} = d \frac{B}{V} + B \frac{dV}{V^2}, \quad (8.54)$$

перепишем (8.53) в виде

$$T \left(d \frac{S}{V} + S \frac{dV}{V^2} \right) = d \frac{U}{V} + U \frac{dV}{V^2} + PV \frac{dV}{V^2} - \sum_i \mu_i \left(d \frac{n_i}{V} + n_i \frac{dV}{V^2} \right). \quad (8.55)$$

Обозначим локальные величины соответствующими малыми буквами и преобразуем (8.55) следующим образом:

$$Tds = du - \sum_i \mu_i dc_i + \left(U + PV - TS - \sum_i \mu_i n_i \right) \frac{dV}{V^2}. \quad (8.56)$$

В уравнении (8.56) $c_i = n_i/V$ — мольно-объемная концентрация, а величина, стоящая в скобках, равна нулю, так как

$$U + PV - TS = G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (8.57)$$

Таким образом, фундаментальное уравнение Гиббса в локальной форме имеет вид

$$Tds = du - \sum_i \mu_i dc_i. \quad (8.58)$$

Следует обратить внимание, что в уравнении (8.58) отсутствует объем, несмотря на то что предположение о его постоянстве мы не принимали.

Продифференцируем (8.58) по времени. В предположении отсутствия конвективного переноса пространственные координаты элемента объема постоянны и согласно (8.45) субстанциональная производная равна локальной. Поэтому можно написать

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_i \mu_i \frac{\partial c_i}{\partial t}. \quad (8.59)$$

В отсутствие внешних полей и конвективного переноса внутренняя энергия равна полной энергии. Тогда согласно уравнению (8.52)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_q, \quad (8.60)$$

где \mathbf{J}_q — тепловой поток.

Для компонента i источником либо стоком является химическая реакция. Если последняя отсутствует, то уравнение баланса i -го компонента имеет вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_i, \quad (8.61)$$

где \mathbf{J}_i — плотность потока компонента i . Подставим выражения (8.60) и (8.61) в (8.59). В результате получим

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_q + \sum_i \frac{\mu_i}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_i. \quad (8.62)$$

Используя далее для преобразования уравнения (8.62) известное соотношение

$$a \operatorname{div} \mathbf{b} = \operatorname{div} (a\mathbf{b}) - \mathbf{b} \operatorname{grad} a, \quad (8.63)$$

придем к выражению

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{J}_q - \sum_i \mu_i \mathbf{J}_i}{T} \right) + \mathbf{J}_q \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}. \quad (8.64)$$

Формула (8.64) по своему виду аналогична уравнению Умова. В ней под знаком дивергенции стоит величина потока энтропии

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \left(\mathbf{J}_q - \sum_i \mu_i \mathbf{J}_i \right), \quad (8.65)$$

а остальные члены правой части представляют собой источник энтропии, то есть скорость ее возрастания в единице объема

$$\sigma = \frac{\Psi}{T} = \mathbf{J}_q \text{grad} \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \text{grad} \frac{\mu_i}{T}. \quad (8.66)$$

Используя тождество

$$\text{grad} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \text{grad} T, \quad (8.67)$$

из (8.66) и (8.67) получаем следующее окончательное выражение для функции диссипации энергии неравновесной системы, в которой имеют место процессы теплопроводности и диффузии:

$$\Psi = -\mathbf{J}_q \frac{\text{grad} T}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i T \text{grad} \frac{\mu_i}{T}. \quad (8.68)$$

В уравнении (8.68) первый член представляет собой функцию диссипации теплопроводности

$$\Psi_q = -\mathbf{J}_q \frac{\text{grad} T}{T} = \mathbf{J}_q \mathbf{Y}_q, \quad (8.69)$$

а второй — функцию диссипации неизотермической диффузии

$$\Psi_D = -\sum_i \mathbf{J}_i T \text{grad} \frac{\mu_i}{T} = \sum_i \mathbf{J}_i \mathbf{Y}_{Di}. \quad (8.70)$$

Таким образом, обобщенной силой процесса теплопроводности является сомножитель

$$\mathbf{Y}_q = -\frac{\text{grad} T}{T} = -\text{grad} \ln T, \quad (8.71)$$

а обобщенной силой неизотермической диффузии будет сомножитель

$$\mathbf{Y}_{Di} = -T \text{grad} \frac{\mu_i}{T}, \quad (8.72)$$

который в изотермических условиях равен

$$(\mathbf{Y}_{Di})_T = -\text{grad} \mu_i. \quad (8.73)$$

Величину $\text{grad}(\mu_i/T)$ можно написать в развернутом виде:

$$\text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \frac{1}{T} \text{grad} \mu_i - \frac{\mu_i}{T^2} \text{grad} T. \quad (8.74)$$

Подставляя (8.74) в (8.68), получим

$$\psi = -J_q \frac{\text{grad} T}{T} - \sum_i J_i \text{grad} \mu_i + \sum_i J_i \frac{\mu_i}{T} \text{grad} T. \quad (8.75)$$

Соотношение (8.75) означает, что

$$\psi = \psi_q + (\psi_D)_T + \psi_\Sigma. \quad (8.76)$$

Иными словами, взаимодействие двух необратимых процессов — теплопроводности и диффузии — приводит к появлению дополнительного источника диссипации энергии (роста энтропии)

$$\psi_\Sigma = \sum_i J_i \frac{\mu_i}{T} \text{grad} T. \quad (8.77)$$

Внешние силы, действующие на систему, приводят к дополнительному диффузионному переносу вещества. В этом случае обобщенная диффузионная сила содержит внешнюю силу \mathbf{F} и, например, уравнение (8.73) примет вид

$$(\mathbf{Y}_{Di})_T = -\text{grad} \mu_i + \mathbf{F}. \quad (8.78)$$

Если известна теплота диссипации, то выражение для обобщенной силы можно получить, не используя уравнение баланса, а непосредственно через выражение для функции диссипации (8.13). Например, теплота диссипации электрической энергии передается законом Джоуля—Ленца

$$\delta_i Q = i U dt, \quad (8.79)$$

где $\delta_i Q$ — количество теплоты, выделившееся за время dt в объеме проводника сечением f на расстоянии dx при прохождении тока силой i под напряжением U . По определению (см. (8.13))

$$\psi = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} = \frac{i E dx}{f dx} = J E. \quad (8.80)$$

При выводе уравнения (8.80) напряжение выразили через напряженность $U = E dx$, объем V заменили на $f dx$ и ввели плотность тока $J = i/f$. Из электростатики известно, что

$$\mathbf{E} = -\text{grad} \varphi, \quad (8.81)$$

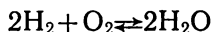
где φ — потенциал. Отсюда обобщенная электрическая сила \mathbf{Y}_e равна

$$\mathbf{Y}_e = -\text{grad} \varphi. \quad (8.82)$$

Рассмотрим теперь неравновесно-термодинамическое описание химических реакций, представляющих собой пример скалярных неравновесных процессов. Уравнение любой химической реакции можно записать в виде

$$\sum_i \nu_i M_i \xrightleftharpoons[k_1]{k_1} \sum_i \nu_i' M_i, \quad (8.83)$$

где M_i обозначает молекулу компонента i , ν_i и ν_i' — стехиометрические коэффициенты компонента i . Так, например, для реакции



имеем $M_1 = \text{H}_2$, $M_2 = \text{O}_2$, $M_3 = \text{H}_2\text{O}$, $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 0$, $\nu_1' = 0$, $\nu_2' = 0$, $\nu_3' = 2$.

Изменения мольно-объемных концентраций компонентов в результате протекания реакции связаны соотношениями

$$\frac{dc_1}{\Delta \nu_1} = \frac{dc_2}{\Delta \nu_2} = \dots = \frac{dc_k}{\Delta \nu_k} = d\xi, \quad (8.84)$$

где переменная ξ , введенная Де Донде, носит название степени полноты реакции, $\Delta \nu_i = \nu_i' - \nu_i$. Скорость реакции в единице объема (химический поток) есть

$$w = d\xi/dt. \quad (8.85)$$

Используя фундаментальное уравнение Гиббса, можно показать, что

$$\delta_i Q = - \sum_i \mu_i dn_i. \quad (8.86)$$

Тогда, учитывая (8.85) и (8.86), выражение для функции диссипации при протекании химической реакции примет вид

$$\psi_r = A w, \quad (8.87)$$

где величина

$$A = - \sum_i \Delta \nu_i \mu_i = Y_r \quad (8.88)$$

представляет собой термодинамическую силу, сопряженную с химическим потоком, и называется сродством реакции. Используя выражение

$$\mu_i = \mu_i^{\text{CT}} + RT \ln c_i,$$

несложно получить из (8.83) и (8.88) уравнение изотермы Вант-Гоффа

$$A = RT \left[\ln \frac{k_1}{k_1'} - \ln \prod_i c_i^{\Delta \nu_i} \right]. \quad (8.89)$$

Скорость реакции (8.83) равна

$$w = k_1 \prod_i c_i^{v_i} - k_1' \prod_i c_i^{v_i'} \quad (8.90)$$

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны

$$k_1 \prod_i \bar{c}_i^{v_i} = k_1' \prod_i \bar{c}_i^{v_i'}, \quad (8.91)$$

где \bar{c}_i , \bar{c}_i' — равновесные концентрации. Из (8.89), (8.91) следует

$$w = k_1 \prod_i \bar{c}_i^{v_i} \left[1 - \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \right]. \quad (8.92)$$

Соотношение (8.92) показывает, что линейная связь между химическим потоком и сродством в общем случае не имеет места.

Вблизи состояния равновесия $A/RT \ll 1$, разлагая экспоненту (8.92) в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами ряда, получаем

$$w = LA, \quad (8.93)$$

где

$$L = \frac{k_1}{RT} \prod_i \bar{c}_i^{v_i} = \frac{k_1'}{RT} \prod_i \bar{c}_i^{v_i'} \quad (8.94)$$

представляет собой феноменологический коэффициент Онзагера для химической реакции.

Следует отметить, что весьма широко распространенное мнение о неприменимости линейного варианта неравновесной термодинамики для описания химических процессов нельзя признать в достаточной степени обоснованным; по-видимому, указанное представление пригодно лишь для сильно разреженных газов. Действительно, в реальной системе протекает множество процессов, характеризующихся различными пространственно-временными масштабами, и, по сути дела, любая химическая реакция есть итог последовательности указанных процессов. Если для этих «промежуточных» стадий отклонения от состояния равновесия достаточно малы, т. е. реализуется квазиравновесие и выполняется неравенство

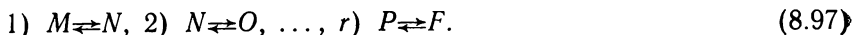
$$A/RT \ll 1, \quad (8.95)$$

то линейное соотношение для суммарного процесса может выполняться и при несоблюдении неравенства (8.95) [30, 42].

В качестве примера рассмотрим реакцию



протекающую через ряд промежуточных стадий:



Примем, что для каждой из промежуточных стадий выполняются неравенства (8.95). В этом случае для реакции i согласно (8.93)

$$w_i = L_{ii}A_i. \quad (8.98)$$

Для суммарного превращения (8.96) сродство реакции есть

$$A = \sum_i A_i. \quad (8.99)$$

Если промежуточные продукты являются нестойкими, то через достаточно короткий промежуток времени устанавливается стационарное состояние:

$$w_1 = w_2 = \dots = w_r = w, \quad (8.100)$$

где w — наблюдаемая скорость реакции (8.96). Из соотношений (8.98), (8.100) находим

$$w = L_{11}A_1 = L_{22}A_2 = \dots = L_{rr}A_r. \quad (8.101)$$

Тогда из (8.99) следует

$$A = \sum_i A_i = w \sum_i \frac{1}{L_{ii}}. \quad (8.102)$$

Вводя обозначение

$$\sum_i \frac{1}{L_{ii}} = \frac{1}{L}, \quad (8.103)$$

имеем

$$w = LA. \quad (8.104)$$

Таким образом, измеряемая скорость суммарной реакции w оказывается пропорциональной сродству A , и при этом существенно, что соотношение (8.95) может и не выполняться, если действительны условия (8.100).

Рассмотрим теперь более кратко прерывные системы. В них балансовые соотношения имеют более простой вид, так как исчезают члены, описывающие неоднородность подсистем, и отсутствует конвекция. В простейшем случае, когда прерывная система состоит из одной подсистемы, взаимодействующей с окружающей средой, уравнение баланса для скалярной экстенсивной величины B имеет вид

$$\frac{dB}{dt} = \frac{d_e B}{dt} + I_B. \quad (8.105)$$

Таким образом, скорость изменения величины B определяется обменом с окружающей средой ($d_e B/dt$) и наличием источников (I_B). Выражения для обобщенных термодинамических сил в прерывных системах аналогичны соответствующим выражениям для непрерывных систем с той лишь разницей, что дифференциальные выражения заменены на соответствующие разностные соотношения.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим процесс теплообмена в прерывных системах. Представим себе два резервуара с температурами T и $T' = T + \Delta T$, соединенные друг с другом капилляром. Теплота в каждый резервуар может поступать как извне, так и путем теплообмена через капилляр. Пусть общие количества теплоты, получаемые резервуарами за время dt , равны δQ и $\delta Q'$. Имеем

$$\begin{aligned}\delta Q &= \delta_e Q + \delta_i Q, \\ \delta Q' &= \delta_e Q' + \delta_i Q'.\end{aligned}\tag{8.106}$$

Изменение энтропии в этом процессе равно

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{\delta_e Q'}{T'} + \frac{\delta_e Q}{T} + \frac{\delta_i Q'}{T'} + \frac{\delta_i Q}{T}.\tag{8.107}$$

Следует обратить внимание, что знаки «внутренних» и «внешних» теплот различны. Так, если резервуар с более высокой температурой T' принимает теплоту извне, то резервуару с более низкой температурой он отдает «внутреннюю» теплоту. Таким образом,

$$\begin{aligned}\delta_e Q' &> 0, \quad \delta_i Q' < 0, \\ \delta_e Q &< 0, \quad \delta_i Q > 0.\end{aligned}\tag{8.108}$$

Кроме того, «внутренние теплоты» по абсолютной величине всегда равны друг другу. Значение «внешних теплот» произвольно, но в стационарном состоянии они также по абсолютной величине равны друг другу: $\delta_e Q' = -\delta_e Q$ и равны внутренним теплотам. Запишем изменения энтропии во времени в стационарном состоянии:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \frac{\delta_e Q'}{dt} - \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \frac{\delta_i Q}{dt}.\tag{8.109}$$

Отсюда следует (см. также (8.12)), что

$$\frac{d_e S}{dt} = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \frac{\delta_e Q'}{dt} < 0.\tag{8.110}$$

Отрицательная величина потока энтропии обусловлена тем, что теплота, полученная при более высокой температуре, возвращается окружающей среде при более низкой температуре, а одинаково

вое количество теплоты переносит тем больше энтропии, чем ниже температура. В соответствии с (8.12) возникновение энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = - \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \frac{\delta_i Q}{dt} > 0, \quad (8.111)$$

так как $T' > T$. Подставляя (8.111) в (8.15), получим

$$\psi_q = -J_q \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l}, \quad (8.112)$$

где J_q — поток теплоты в расчете на единицу площади, а $\Delta T = T - T' < 0$. При выводе (8.112) мы пренебрегаем величиной ΔT по сравнению с T . Следовательно,

$$Y_q = - \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l} \quad (8.113)$$

и отличается от выражения для тепловой силы в непрерывной системе (см. (8.71)) заменой градиента температуры на отношение разностных величин.

§ 8.5. РАВНОВЕСНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Неравновесная термодинамика в частном случае, когда обобщенные термодинамические силы равны нулю, включает равновесные соотношения. Выведем некоторые из них, используя полученные ранее выражения для термодинамических сил.

Термическое равновесие. В состоянии термического равновесия тепловые силы равны нулю

$$Y_q = - \frac{\text{grad } T}{T} = 0 \text{ — для непрерывных систем,} \quad (8.114)$$

$$Y_q = - \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l} = 0 \text{ для прерывных систем.}$$

Выполнение условий (8.114) возможно при

$$T = \text{const для непрерывных систем,} \quad (8.115)$$

$$\Delta T = 0 \quad T' = T \text{ для прерывных систем.}$$

Изотермическое равновесие в однокомпонентной однофазной системе при отсутствии внешних сил. Условие равновесия при $T = \text{const}$ имеет вид

$$Y = -\text{grad } \mu_T = 0. \quad (8.116)$$

В данном случае $\mu = f(P)$ и

$$\text{grad } \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \text{grad } P. \quad (8.117)$$

Принимая во внимание (1.67) и (8.116), преобразуем выражение (8.117) к виду

$$\mathbf{Y} = -\text{grad } \mu = -V \text{ grad } P = 0, \quad (8.118)$$

откуда следует, что при равновесии

$$T = \text{const}, \quad P = \text{const}. \quad (8.119)$$

Изотермическое равновесие в однофазной однокомпонентной системе в гравитационном поле. Условия равновесия в данном случае согласно (8.78) будут

$$\mathbf{Y} = \text{grad } \mu_T + \mathbf{F} = 0. \quad (8.120)$$

Учитывая (8.118) и соотношение $F = mg$, получим

$$dP/dz = \frac{m}{V} g = \rho g. \quad (8.121)$$

Конденсированные среды имеют малую сжимаемость, и поэтому при рассмотрении указанной задачи можно принять для них $\rho \neq f(P) = \text{const}$. Интегрируя от некоторой нулевой координаты, для которой $P = P_0$, до координаты $z = h$, находим

$$P = P_0 + \rho gh. \quad (8.122)$$

По формуле (8.122) можно, например, рассчитать давление морской воды на глубине h . Газовые среды в отличие от конденсированных легко сжимаемы. Для идеального газа

$$\rho = MP/RT. \quad (8.123)$$

Уравнение (8.121) в этом случае имеет вид

$$dP/dz = - \frac{MP}{RT} g. \quad (8.124)$$

Знак «минус» означает, что гравитационное поле убывает с ростом высоты. Интегрируя (8.124), придем к известной барометрической формуле

$$P = P_0 \exp \left(- \frac{Mgh}{RT} \right). \quad (8.125)$$

Если в (8.124) заменить ускорение свободного падения на центробежное ускорение $\omega^2 r$, то получим распределение давлений в газовой центрифуге:

$$P = P_0 \exp \left(\frac{M\omega^2 r^2}{2RT} \right), \quad (8.126)$$

где P_0 — давление на оси вращения, ω — угловая скорость, r — расстояние от оси вращения.

Изотермическое равновесие в однофазной многокомпонентной системе.

В отсутствие внешних полей на каждую частицу сорта i в изотермических условиях действует сила

$$Y_i = -\text{grad } \mu_i. \quad (8.127)$$

Условием равновесия будет равенство нулю полной силы F , действующей на все частицы единицы объема

$$F = - \sum_i c_i \text{grad } \mu_i = 0, \quad (8.128)$$

где c_i — число частиц в единице объема. Уравнение (8.128) эквивалентно уравнению Гиббса—Дюгема.

Таким образом, обобщенную диффузионную силу можно рассматривать как обусловленную межмолекулярным взаимодействием «внешнюю» силу, приложенную к компонентам раствора. Эта сила является причиной диффузии. Кроме диффузионной силы, на частицы среды действуют вязкие силы, препятствующие движению. Равенство диффузионной и вязкой сил в стационарном состоянии приводит к постоянству скорости диффузии. Оценим величину диффузионных сил. Для идеальных систем имеем

$$Y_i = -\text{grad } \mu_i \simeq RT \frac{\Delta c_i}{c_i} \cdot \frac{1}{\Delta r},$$

где Δc_i — перепад концентрации на расстоянии Δr . Пусть $\Delta r = 1$ см, а $\Delta c_i/c_i = 1$. Тогда при $T = 300$ К получаем

$$Y_i = 0,848 \frac{\text{кгс} \cdot \text{м}}{\text{К моль}} 300 \text{ К} \cdot 10^2 \text{ м}^{-1} = 25,4 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Оценим теперь время, в течение которого устанавливается стационарная скорость диффузии. По закону Ньютона

$$Y_i + f_i = M_i \frac{dv_i}{dt}, \quad (8.129)$$

где f_i — сила трения компонента i о среду, v_i — скорость частиц компонента i . Сила трения связана со скоростью соотношением

$$v_i = -B_i f_i, \quad (8.130)$$

где B_i — подвижность. Подставляя (8.130) в (8.129) и интегрируя при начальном условии $t=0$, $v_i=0$, находим

$$v_i = Y_i B_i \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{B_i M_i} \right) \right]. \quad (8.131)$$

При $t \rightarrow 0$, разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами, получим

$$v_i = \frac{Y_i}{M_i} t, \quad (8.132)$$

т. е. при малых временах движение равноускоренное; при $t \rightarrow \infty$, очевидно,

$$v_i = B_i Y_i, \quad (8.133)$$

т. е. движение равномерное. Оценим теперь время, за которое скорость станет равной 99% своего стационарного значения. Это значит, что $v_i/B_i = 0,99 Y_i$, подставляя это значение в (8.131), имеем

$$t = M_i B_i \ln 10^2.$$

Далее будет показано, что

$$D = BRT, \quad (8.134)$$

где D — коэффициент диффузии. Если принять $D \sim 10^{-5}$ см²/с, $M_i \sim 10^2$ г/моль, $T = 300$ К, то

$$t = \frac{100 \cdot 10^{-5}}{8,3 \cdot 10^7 \cdot 300} \ln 10^2 \simeq 10^{-12} \text{ с.}$$

Следовательно, стационарная скорость движения частиц под действием диффузионной силы устанавливается практически мгновенно.

Мы рассмотрели условия механического и теплового равновесий и показали, что при этом может происходить диффузионный перенос компонентов с постоянной скоростью. Общее условие равновесия в k -компонентной нереагирующей системе следует из условия

$$Y_i = -\text{grad } \mu_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \text{grad } P + \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \text{grad } T + \sum_k \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \text{grad } x_k \right) = 0. \quad (8.135)$$

Учитывая условия механического и термического равновесий, находим, что общие условия термодинамического равновесия имеют вид

$$P = \text{const}, \quad T = \text{const}, \quad x_i = \text{const}. \quad (8.136)$$

При наличии внешних полей условие концентрационной однородности системы не будет соблюдаться. Например, для бинарной газовой системы в центрифуге в формуле (8.126) надо ставить парциальные давления. Если применить закон Дальтона, (8.126) примет вид

$$P_1 x = P_{01} x_0 \exp \left(\frac{M_1 \omega^2}{2RT} r^2 \right), \quad (8.137)$$

$$P_2 (1-x) = P_{02} (1-x_0) \exp \left(\frac{M_2 \omega^2}{2RT} r^2 \right), \quad (8.138)$$

где индексы у давления и массы означают номер компонента, x_0 —

мольная доля на оси вращения, x — мольная доля того же компонента на расстоянии r от оси вращения. Поделив (8.137) на (8.138), получим

$$\alpha = \frac{x}{1-x} \bigg/ \frac{x_0}{1-x_0} = \exp\left(\frac{\Delta M \omega^2}{2RT} r^2\right). \quad (8.139)$$

Величина α называется коэффициентом разделения (см. также (2.36)). Он равен единице при $\omega=0$, то есть когда центрифуга не вращается.

Химическое равновесие. Условие равновесия химической реакции согласно (8.88) имеет вид

$$A = - \sum_i \Delta \nu_i \mu_i = 0. \quad (8.140)$$

Пусть в системе протекает реакция типа



Подставляя в (8.140) выражения для химических потенциалов, получаем

$$\sum_i \Delta \nu_i \mu_{i0}(T, P) = -RT \prod_i \bar{a}_i^{\Delta \nu_i}, \quad (8.142)$$

где \bar{a}_i — активности компонентов в состоянии равновесия. Величина

$$K_a(T, P) = \prod_i \bar{a}_i^{\Delta \nu_i} \quad (8.143)$$

есть константа равновесия, а соотношение (8.143) носит название закона действующих масс.

В равновесных прерывных системах равенство нулю обобщенных термодинамических сил означает равенство химических потенциалов данного компонента в сосуществующих фазах.

Вывод равновесных соотношений при этих условиях дан в предыдущих главах.

§ 3.6. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРЕРЫВНЫХ СИСТЕМАХ

Приведем несколько примеров описания неравновесных процессов в прерывных системах. Рассмотрим мембрану толщиной l , по обе стороны которой находится однокомпонентный идеальный газ при различных значениях температуры и давления. В этом случае на мембране реализуются перепады давления ΔP и темпе-

ратуры ΔT , вызывающие поток вещества J_1 и поток теплоты J_q . Уравнения переноса будут иметь вид

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} Y_1 + L_{12} Y_2, \\ J_q &= L_{21} Y_1 + L_{22} Y_2. \end{aligned} \quad (8.144)$$

Обобщенные термодинамические силы в соответствии с (8.72) и (8.113) равны

$$Y_1 = -T \Delta \frac{\mu}{T} \frac{1}{l} \quad Y_q = -\frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l}. \quad (8.145)$$

Выразим диффузионную силу через параметры, характеризующие условия эксперимента (температуру и давление). Для этого запишем полный дифференциал переменной величины μ/T :

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T}\right)_P dT + \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\mu}{T}\right)_T dP. \quad (8.146)$$

Согласно (1.65)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}, \quad (8.147)$$

где H — мольная энтальпия газа.

Второй член уравнения (8.146) равен

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\mu}{T}\right)_T dP = R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T dP = R \frac{dP}{P}. \quad (8.148)$$

Таким образом,

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{H}{T^2} dT + R \frac{dP}{P}, \quad (8.149)$$

а выражение для диффузионной силы имеет вид

$$Y_1 = H \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l} - \frac{RT}{P} \frac{\Delta P}{l}. \quad (8.150)$$

Подставляя значения обобщенных сил в уравнения (8.144), получаем

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} \left(H \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l} - \frac{RT}{P} \frac{\Delta P}{l} \right) - L_{12} \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l}, \\ J_q &= L_{21} \left(\frac{H}{T} \frac{\Delta T}{l} - \frac{RT}{P} \frac{\Delta P}{l} \right) - L_{22} \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l}. \end{aligned} \quad (8.151)$$

Рассмотрим частные случаи системы уравнений (8.151).

1. **Поток компонента в изотермических условиях.** В данном случае из (8.151) следует

$$J_1 = -L_{11} \frac{RT}{P} \frac{\Delta P}{l} = -\Pi \frac{\Delta P}{l}, \quad (8.152)$$

где $\Pi = L_{11} \frac{RT}{P} = L_{11}V$ — коэффициент проницаемости мембраны. Коэффициент проницаемости мембраны можно определить экспериментально и по его величине найти значение феноменологического коэффициента L_{11} . Если задаться определенной моделью процесса, то коэффициент проницаемости Π , соответственно и феноменологический коэффициент L_{11} можно выразить через параметры модели. Простейшей моделью сплошных (непористых) мембран является последовательное протекание процессов сорбции, диффузии и десорбции. Мембраны, осуществляющие массоперенос по этой модели, называются растворяющими. В стационарном состоянии поток через растворяющую мембрану подчиняется закону Фика:

$$J_1 = -D \frac{\Delta c}{l}, \quad (8.153)$$

где D — коэффициент диффузии, Δc — разность концентраций на поверхности по обе стороны мембраны. Концентрация на поверхности в простейшем случае связана с давлением по закону Генри: $c = KP$ (см. 3.2). Следовательно,

$$J_1 = -DK \frac{\Delta P}{l} = -\Pi \frac{\Delta P}{l} \quad (8.154)$$

и

$$L_{11} = DK/V. \quad (8.155)$$

Если мы имеем пористую мембрану с размерами пор, меньшими, чем длина свободного пробега молекул, то трансмембранный перенос осуществляется по механизму эффузии (кнудсеновского течения). Молекулярно-кинетическая теория для эффузионного механизма дает следующее выражение для потока газа:

$$J_1 = -\frac{8}{3} \frac{\pi r^3}{\sqrt{2\pi MRT}} \frac{\Delta P}{l} = -\Pi \frac{\Delta P}{l}, \quad (8.156)$$

где r — радиус пор. Значение коэффициента L_{11} для этой модели имеет вид

$$L_{11} = \frac{8}{3} \frac{\pi r^3}{V \sqrt{2\pi MRT}}. \quad (8.157)$$

Привлекая к рассмотрению процесса модель растворяющей мембраны, мы фактически одну феноменологию заменили на другую, более детальную (ср. уравнения (8.152) и (8.155)), так как коэффициент диффузии и константу Генри так же, как и величину Π , надо находить экспериментально. Молекулярно-кинетическое рассмотрение позволяет выразить феноменологический коэффициент L_{11} через свойства газа (молекулярную массу и мольный объем), характеристику мембраны (радиус пор) и параметр процесса (температуру).

Введем теперь теплоту переноса Q , которая представляет собой количество энергии, переносимое одним молекул газа при изотермическом переходе его через мембрану. По определению

$$Q = (J_q/J_1)_T. \quad (8.158)$$

Подставляя в (8.158) значения J_q и J_1 , из (8.151) получим

$$Q = \frac{L_{21}}{L_{11}} = \frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (8.159)$$

Следовательно, если известна теплота переноса, можно найти значения перекрестных коэффициентов.

2. Стационарное состояние. В стационарном состоянии $J_1=0$ и из первого уравнения (8.151) имеем

$$-\frac{L_{12}}{L_{11}} = -Q = -H + RT^2 \frac{\Delta P}{P\Delta T}. \quad (8.160)$$

Введем приведенную теплоту переноса

$$\bar{Q} = Q - H, \quad (8.161)$$

которая представляет собой количество перенесенной теплоты за вычетом собственной энтальпии газа. Тогда (8.160) примет вид

$$\frac{\Delta P}{P\Delta T} = -\frac{\bar{Q}}{RT^2}. \quad (8.162)$$

Запишем (8.162) в дифференциальном виде:

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{\bar{Q}}{RT^2}. \quad (8.163)$$

Для интегрирования (8.163) надо знать приведенную теплоту переноса, а для этого, в свою очередь, нужно задать определенную модель переноса. Например, для растворяющих мембран при сорбции выделяется теплота растворения, а при переходе молекул в газовую фазу с другой стороны мембраны (десорбции) она поглощается из окружающей среды, т. е. поток теплоты и вещества направлены в разные стороны. Поэтому можно написать

$$-\bar{Q} = \Delta H_{\text{раств}} \quad (8.164)$$

и соответственно

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{раств}}}{RT^2}. \quad (8.165)$$

При определении прерывных систем мы отмечали, что вентилем может быть граница раздела двух фаз. Для этого случая уравнение (8.165) называется уравнением Клаузуруса—Клапейрона и описывает равновесные фазовые переходы (испарение, сублимацию) в однокомпонентных системах.

При переносе молекул через мембрану по эффузионному механизму молекула, как показывает кинетическая теория, при входе в пору теряет, а при выходе из нее восстанавливает одну поступательную степень свободы. Поэтому

$$\bar{Q} = -\frac{1}{2}RT. \quad (8.166)$$

Подставляя (8.166) в (8.163) и интегрируя, получим

$$P_2/P_1 = \sqrt{T_2/T_1}. \quad (8.167)$$

Таким образом, разность температур по обе стороны мембраны приводит к разности давлений. Это явление носит название тепловой транспирации, а связано оно с тем, что газ в условиях кнудсеновского течения по поре не ведет себя как сплошная среда, в частности нарушается закон Паскаля.

Если же в порах реализуется пуазейлевское течение газа, т. е. молекулы сталкиваются друг с другом, то теплота переноса Q будет включать в себя не только внутреннюю энергию U , но и работу расширения, равную PV . Поэтому

$$\bar{Q} = U + PV - H = 0. \quad (8.168)$$

Следовательно,

$$\frac{d \ln P}{dT} = 0 \text{ и } P_2 = P_1, \quad (8.169)$$

т. е. давление по обе стороны мембраны будет одинаковым.

3. Тепловой поток в стационарном состоянии.

Для стационарного состояния из первого уравнения системы (8.151) находим

$$H \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l} - \frac{RT}{P} \frac{\Delta P}{l} = Q \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l}, \quad (8.170)$$

подставим это выражение во второе уравнение системы (8.151)

$$J_q^\infty = L_{21}Q \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l} - L_{22} \frac{1}{T} \frac{\Delta T}{l} = -\frac{1}{T} (L_{22} - L_{21}Q) \frac{\Delta T}{l}. \quad (8.171)$$

Величина

$$\lambda_\infty = \frac{1}{T} (L_{22} - L_{21}Q) \quad (8.172)$$

называется коэффициентом теплопроводности, а уравнение (8.171) представляет собой закон Фурье.

4. Тепловой поток в изобарических условиях. Такой поток реализуется при отсутствии мембраны либо при наличии мембраны

с относительно широкими порами. Он также подчиняется закону Фурье:

$$J_q(P = \text{const}) = - \frac{L_{22}}{T} \frac{\Delta T}{l}, \quad (8.173)$$

но с иным значением коэффициента теплопроводности

$$\lambda_0 = \frac{L_{22}}{T}. \quad (8.174)$$

Таким образом, накладывая определенные ограничения на условия проведения эксперимента, удается получить все феноменологические коэффициенты. С их помощью можно найти связь между характеристиками различных экспериментов:

$$\lambda_0 - \lambda_\infty = \frac{L_{12}Q}{T} = L_{11} \frac{Q^2}{T} = \frac{\Pi}{V} \frac{Q^2}{T}. \quad (8.175)$$

Выяснение взаимосвязи различных процессов — отличительное свойство неравновесно-термодинамического метода, связанное с его наиболее общим подходом к изучаемым явлениям.

Используя понятие о теплоте переноса, можно получить более наглядное, чем (8.65), выражение для потока энтропии. Представим поток теплоты в виде двух членов: потока за счет теплопроводности и диффузионного переноса

$$J_q = J_\lambda + \sum_i J_i Q_i \quad (8.176)$$

и подставим это выражение в уравнение потока энтропии (8.65). Тогда, используя (8.161), получим

$$J_s = \frac{1}{T} J_\lambda + \sum_i J_i \left(\frac{\bar{Q}_i}{T} + s_i \right). \quad (8.177)$$

В уравнении (8.177) первое слагаемое представляет собой вклад теплопроводности, а второе — вклад, связанный с наличием потоков вещества. Величина

$$\tilde{s}_i = s_i + \frac{\bar{Q}_i}{T} \quad (8.178)$$

есть энтропия i -го движущегося компонента. Она состоит из термодинамической s_i и кинетической энтропии \bar{Q}_i/T (энтропия переноса).

Рассмотрим теперь изотермический массоперенос в бинарной системе. Выражения для обобщенных термодинамических сил,

определяющих потоки первого и второго компонентов, имеют вид

$$Y_1 = -\frac{\Delta\mu_1}{l} = -\frac{1}{l}(\Delta\mu_{10} + RT\Delta \ln a_1), \quad (8.179)$$

$$Y_2 = -\frac{\Delta\mu_2}{l} = -\frac{1}{l}(\Delta\mu_{20} + RT\Delta \ln a_2),$$

где l — толщина вентиля. Феноменологические уравнения Онзагера в данном случае аналогичны уравнениям (8.144) и с учетом (8.179) для вентиля единичной толщины могут быть записаны следующим образом:

$$J_1 = -L_{11}(\Delta\mu_{10} + RT\Delta \ln a_1) - L_{12}(\Delta\mu_{20} + RT\Delta \ln a_2), \quad (8.180)$$

$$J_2 = -L_{21}(\Delta\mu_{10} + RT\Delta \ln a_1) - L_{22}(\Delta\mu_{20} + RT\Delta \ln a_2).$$

Если потоки взаимно независимы, т. е. отсутствует их сопряжение, то $L_{12} = L_{21} = 0$ и соотношение (8.180) преобразуется к виду

$$J_1 = -L_{11}(\Delta\mu_{10} + RT\Delta \ln a_1), \quad (8.181)$$

$$J_2 = -L_{22}(\Delta\mu_{20} + RT\Delta \ln a_2).$$

В равновесном состоянии $J_1 = J_2 = 0$. Отсюда следует

$$\frac{\bar{a}_1^I}{\bar{a}_1^{II}} = K_1^0 = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{10}}{RT}\right), \quad (8.182)$$

$$\frac{\bar{a}_2^I}{\bar{a}_2^{II}} = K_2^0 = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{20}}{RT}\right),$$

где верхние индексы у активности означают номера подсистем, разграниченных вентилем. Если подсистемы представляют собой две несмешивающиеся жидкие фазы, а вентилем служит их естественная граница раздела, то уравнения (8.182) называются законом распределения Нернста. Если потоки взаимно независимы $L_{12} = L_{21} = 0$, то в состоянии равновесия из (8.180) можно получить соотношения между феноменологическими коэффициентами

$$L_{12}^2 = L_{11}L_{22}, \quad (8.183)$$

что находится в согласии с (8.29).

Рассмотрим далее особый случай стационарного состояния³, когда $J_1 = \text{const}$, а $J_2 = 0$. При этих условиях из второго уравнения (8.180) получаем

$$\Delta\mu_{20} + RT\Delta \ln a_2 = -\frac{L_{21}}{L_{22}}(\Delta\mu_{10} + RT\Delta \ln a_1). \quad (8.184)$$

³ Так называемое стационарное состояние второго рода [133].

Подставляя (8.184) в первое уравнение (8.180), находим

$$J_1 = - \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}}{L_{22}} (\Delta\mu_{10} + RT\Delta \ln a_1). \quad (8.185)$$

Уравнение (8.185) в отличие от (8.181) учитывает сопряжение потоков. Оба уравнения становятся эквивалентными друг другу при $L_{12}=0$. Из (8.182) и (8.185) следует

$$K_1 = K_1^0 \exp \left[- \frac{J_1}{RT} \frac{L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2} \right]. \quad (8.186)$$

Таким образом, если имеет место постоянный поток первого компонента $J_1 = \text{const}$, то коэффициент распределения K_1 не равен его равновесному значению K_1^0 . Уравнение (8.186) можно рассматривать как обобщение закона распределения Нернста на стационарные состояния. Проводя аналогичные выкладки, получим для коэффициента распределения второго компонента следующее выражение:

$$K_2 = K_2^0 \exp \left[\frac{J_1}{RT} \frac{L_{12}}{L_{11}L_{12} - L_{12}^2} \right]. \quad (8.187)$$

Из уравнения (8.187) следует, что даже при отсутствии потока данного компонента его коэффициент распределения не равен равновесному, если $L_{12} \neq 0$, т. е. имеет место сопряжение потоков.

§ 8.7. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕПРЕРЫВНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим примеры неравновесно-термодинамического описания необратимых процессов в непрерывных системах, в которых не протекают химические превращения и отсутствуют внешние силы.

Выведем уравнение стационарной изотермической диффузии. Диффузионная сила в этом случае равна

$$(\mathbf{Y}_{Di})_T = -\text{grad}_T \mu_i = -RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial \mathbf{r}}, \quad (8.188)$$

где \mathbf{r} — координата.

Преобразуем (8.188) следующим образом:

$$(\mathbf{Y}_{Di})_T = -RT \left(\frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \mathbf{r}} \right) = -\frac{RT}{c_i} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \text{grad } c_i. \quad (8.189)$$

Используя (8.133), получим

$$\mathbf{j}_i = -B_i RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \text{grad } c_i = -D_i \text{grad } c_i, \quad (8.190)$$

где

$$D_i = B_i RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \quad (8.191)$$

коэффициент диффузии. Для идеальных систем

$$D_i^0 = B_i RT. \quad (8.192)$$

Уравнение (8.190) называется уравнением стационарной изотермической диффузии в форме Фика⁴. Термодинамическую поправку в коэффициент диффузии (см. (8.191)) ввел Эйнштейн. Уравнение (8.190) можно также записать, выразив концентрацию через мольную долю x_i . В этом случае

$$J_i = -n D_i \text{grad } x_i, \quad (8.193)$$

где n — мольная плотность.

Полезно проследить за выводом уравнения Фика другим путем, связанным с преобразованием термодинамических сил. Учитывая, что $\sum_i J_i = 0$, запишем уравнение (8.70) для бинарной системы в виде

$$(J_D)_T = -J_1 (\text{grad } \mu_1 - \text{grad } \mu_2) = -J_1 \text{grad } \Delta \mu_{12}. \quad (8.194)$$

Таким образом, мы преобразовали выражение для силы, введя

$$(Y'_D)_T = -\text{grad } \Delta \mu_{12} \quad (8.195)$$

вместо (8.93). Займемся расшифровкой члена

$$\text{grad } \Delta \mu_{12} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \text{grad } x_1 - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \text{grad } x_2. \quad (8.196)$$

Так как в бинарном растворе $dx_1 = -dx_2$, то и $\text{grad } x_1 = -\text{grad } x_2$. Используя эту связь, а также уравнение Гиббса—Дюгема (1.55) получим

$$\text{grad } \Delta \mu_{12} = \left(1 + \frac{x_1}{x_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \text{grad } x_1 = \frac{1}{x_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \text{grad } x_1. \quad (8.197)$$

Беря производную от химического потенциала по мольной доле, имеем

$$(Y'_D)_T = -\text{grad}_T \Delta \mu_{12} = -\frac{RT}{x_1 x_2} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad } x_1. \quad (8.198)$$

Отсюда следует феноменологическое уравнение для плотности диффузионного потока

$$J_1 = -L_{11} \frac{RT}{x_1 x_2} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad } x_1. \quad (8.199)$$

⁴ Существует еще запись уравнения диффузии в форме Стефана, в которой вместо плотности потока компонента фигурирует разность скоростей диффузии компонентов. Обе формы можно преобразовать друг в друга.

Сравнивая (8.193) и (8.199), находим

$$nD_1 = L_{11} \frac{RT}{x_1 x_2} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (8.200)$$

Решение уравнения (8.190) при $J_i = \text{const}$ и $D_i = \text{const}$ имеет вид

$$c_i = \text{const} - \frac{J_i}{D_i} r, \quad (8.201)$$

т. е. в стационарном состоянии концентрация линейно зависит от координаты.

Уравнение нестационарной диффузии получают подстановкой (8.190) в уравнение баланса (8.61)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div} (D_i \text{grad } c_i) = D_i \text{div grad } c_i + \text{grad } D_i \text{grad } c_i. \quad (8.202)$$

В изотермических условиях $D_i = f(P, c_i)$. Тогда

$$\text{grad } D_i = \frac{\partial D_i}{\partial P} \text{grad } P + \frac{\partial D_i}{\partial c_i} \text{grad } c_i. \quad (8.203)$$

Если добавить к этому еще условие $P = \text{const}$, то уравнение (8.202) с учетом (8.203) будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \text{div grad } c_i + \frac{\partial D_i}{\partial c_i} (\text{grad } c_i)^2. \quad (8.204)$$

Таким образом, концентрационная зависимость коэффициента диффузии приводит к появлению нелинейных членов в уравнении баланса (8.204).

Для одномерного процесса с постоянным коэффициентом диффузии уравнение (8.204) примет вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial r} (\text{grad } c_i) = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2}. \quad (8.205)$$

Соотношение (8.205) означает, что в данной точке изменение концентрации диффундирующего компонента во времени определяется изменением градиента концентрации по координате.

Решение уравнения (8.205) позволяет определить функциональную зависимость $c_i = f(r, t)$. Для ее определения запишем $c_i = f(r, t)$ в виде произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одной переменной

$$c(r, t) = v(r) w(t). \quad (8.206)^5$$

Подставляя (8.206) в (8.205), получим

$$\frac{d \ln w}{dt} = \frac{D}{v} \frac{d^2 v}{dr^2}. \quad (8.207)$$

⁵ В соотношениях (8.206) — (8.220) для упрощения индекс «i», обозначающий компонент, опущен.

Левая часть уравнения (8.207) есть функция только одной независимой переменной — времени, а правая часть есть функция только другой независимой переменной — координаты. Такая ситуация возможна, если обе части (8.207) равны константе. Обозначая последнюю λ^2 , придем к двум отдельным дифференциальным уравнениям

$$\frac{d \ln w}{dt} = -\lambda^2 D, \quad (8.208)$$

$$\frac{1}{v} \frac{d^2 v}{dr^2} = -\lambda^2. \quad (8.209)$$

Решения этих дифференциальных уравнений имеют вид

$$w = w_0 \exp(-\lambda^2 D t), \quad (8.210)$$

$$v = A \sin \lambda r + B \cos \lambda r, \quad (8.211)$$

где w_0 , A , B — константы интегрирования. В соответствии с (8.206) решением уравнения (8.205) будет

$$c = (A' \sin \lambda r + B' \cos \lambda r) \exp(-\lambda^2 D t), \quad (8.212)$$

где $A' = A w_0$, $B' = B w_0$.

Общее решение (8.205) будет линейной комбинацией бесконечного числа решений типа (8.212)

$$c = \sum_{j=1}^{\infty} (A'_j \sin \lambda_j r + B'_j \cos \lambda_j r) \exp(-\lambda_j^2 D t). \quad (8.213)$$

Напомним, что решение (8.213) получено для одномерной задачи в предположении постоянства температуры, давления, коэффициента диффузии при отсутствии химических реакций и конвекционных потоков.

Для того чтобы из общего решения (8.213) получить частные, нужно задать начальные и граничные условия, из которых можно будет найти значения констант A'_j ; B'_j , λ_j .

В качестве простого примера рассмотрим следующую задачу. Пусть имеется тонкая металлическая пластинка (например, из палладия), насыщенная водородом. Требуется найти пространственно-временное распределение концентрации водорода в пластинке, помещенной в пространство, в котором за счет непрерывной откачки поддерживается вакуум.

На начальном этапе решения следует учесть, что толщина пластинки много меньше ее ширины и длины. Поэтому задачу можно считать одномерной и использовать решение (8.213).

Начальным условием будет равномерное насыщение пластинки водородом:

$$c = c_0 = \text{const для } 0 \leq r \leq l \text{ при } t = 0. \quad (8.214)$$

Граничные условия — равенство нулю концентрации водорода на поверхности вследствие непрерывной откачки:

$$c=0 \text{ для } r=0, r=l \text{ при } t>0. \quad (8.215)$$

Если ввести граничные условия в общее решение, то получим значение констант B_j' и λ_j :

$$B_j' = 0, \quad \lambda_j = \frac{j\pi}{l}, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (8.216)$$

Соотношения (8.216) и начальные условия, если их ввести в общее решение, дадут

$$c_0 = \sum_{j=1}^{\infty} A_j' \sin \frac{j\pi r}{l}, \quad 0 < r < l. \quad (8.217)$$

Чтобы рассчитать константу A_j' из (9.217), используем следующее соотношение:

$$\int_0^l \sin \frac{p\pi r}{l} \sin \frac{j\pi r}{l} dr = \begin{cases} 0, & j \neq p, \\ \frac{1}{2} l, & j = p. \end{cases} \quad (8.218)$$

Умножая обе части (8.217) на $\sin(p\pi r/l)$ и интегрируя от 0 до l , найдем значения констант A_j' :

$$A_j' = \frac{4c_0}{j\pi}, \quad j = 1, 3, 5, \dots, \quad (8.219)$$

$$A_j' = 0, \quad j = 2, 4, 6, \dots$$

Подставляя значение констант в общее решение (8.213), получим уравнение, удовлетворяющее начальным и граничным условиям:

$$c = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \pi (2n+1) \frac{r}{l} \exp \left[-\frac{D (2n+1)^2 \pi^2}{l^2} t \right]. \quad (8.220)$$

Таким образом, решение уравнений, описывающих нестационарные неравновесные процессы, сводится к типичным задачам математической физики.

Рассмотрим теперь неизотермическую диффузию бинарных растворов неэлектролитов при постоянном давлении и отсутствии внешних сил. Используя условие $\sum_i \mathbf{J}_i = 0$, уравнение (8.75) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$\psi = -\mathbf{J}_1 \text{ grad } \Delta \mu_{12} - (\mathbf{J}_q - \mathbf{J}_1 \Delta \mu_{12}) \text{ grad } \ln T. \quad (8.221)$$

Выражение (8.221) означает, что сопряжение процессов диффузии и теплопроводности сохраняет обобщенные термодинамические

силы, но изменяет тепловой поток по сравнению со случаем, когда имеется только одна теплопроводность. Феноменологические уравнения Онзагера в этом случае имеют вид

$$J_1 = -L_{11} \text{grad } \Delta\mu_{12} - L_{1q} \text{grad } \ln T, \quad (8.222)$$

$$J_q = -L_{q1} \text{grad } \Delta\mu_{12} - L_{qq} \text{grad } \ln T.$$

Аналогично (8.158) и (8.159) введем теплоту переноса

$$L_{1q} = L_{11} Q. \quad (8.223)$$

Учитывая (8.223), запишем поток компонента в виде

$$J_1 = -L_{11} \text{grad } \Delta\mu_{12} - L_{11} Q \text{grad } \ln T. \quad (8.224)$$

Первый член уравнения (8.224) известен из соотношений (8.198) — (8.200). Введем коэффициент термодиффузии

$$-L_{11} Q = nD_T. \quad (8.225)$$

Тогда уравнение (8.224) принимает вид

$$J_1 = -nD \text{grad } x_1 + nD_T \text{grad } \ln T. \quad (8.226)$$

Перепишем уравнение (8.226) следующим образом:

$$J_1 = -nD (\text{grad } x_1 + K_T \text{grad } \ln T), \quad (8.227)$$

где величина

$$K_T = D_T/D \quad (8.228)$$

называется термодиффузионным отношением.

Из молекулярно-кинетической теории [46] известно, что величина K_T является сложной функцией концентрации и наряду с другими сомножителями, зависящими от состава раствора, содержит сомножитель, равный произведению концентрации. Поэтому для ослабления концентрационной зависимости характеристики процесса вводят новую величину — термодиффузионный фактор α_T :

$$\alpha_T = K_T/x_1 x_2. \quad (8.229)$$

Исторически сложилось так, что при описании процесса в жидкостях часто используют еще одну величину — коэффициент Соре s_T :

$$s_T = \alpha_T/T. \quad (8.230)$$

Подставляя значение термодиффузионного фактора (8.229) в (8.227), получим уравнение

$$J_1 = -nD (\text{grad } x_1 + \alpha_T x_1 x_2 \text{grad } \ln T), \quad (8.231)$$

которое наиболее часто используется при описании неизотермической диффузии.

Выражения (8.227) и (8.231) имеют в основе следующую физическую картину. Если в однородном бинарном растворе создать разность температур, то возникает поток компонента (вторые слагаемые уравнений), в результате которого появится градиент концентраций. Последний, в свою очередь, вызовет противоположно направленный фиковский поток (первые слагаемые уравнений), который будет стремиться ликвидировать градиент концентраций. Следовательно, перенос данного компонента определится суммой фиковского и термодиффузионного потоков. Никаких ограничений при этом на раствор не накладывается. Он может быть бинарным или многокомпонентным, находиться в любом агрегатном состоянии.

Используя приведенные выше соотношения, выразим термодиффузионный фактор α_T через кинетические и термодинамические величины.

Из (8.200), (8.225), (8.228) и (8.229) следует

$$\alpha_T = \frac{Q}{RT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)}. \quad (8.232)$$

Расчет значений α_T по формуле (8.232) затруднен, так как обычно не известна теплота переноса.

Л. С. Котоусову [18] удалось получить выражение для термодиффузионного фактора, не содержащее теплоту переноса:

$$y = \alpha_T \kappa y_1, \quad (8.233)$$

$$y = \frac{\partial^2 H}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 H^E}{\partial x_1^2}, \quad (8.234)$$

$$y_1 = x_1 x_2 \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} = RT + x_1 x_2 \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} = RT + y_1^E, \quad (8.235)$$

$$\kappa = \frac{nD}{\lambda} \left(\frac{\Delta M}{\bar{M}} C_P + \frac{\partial C_P}{\partial x_1} \right), \quad (8.236)$$

где H — мольная энтальпия, G — мольная энергия Гиббса, κ — безразмерный критерий, включающий в себя: n — мольную плотность, λ — коэффициент теплопроводности, ΔM — разность молекулярных масс, \bar{M} — среднюю молекулярную массу, C_P — теплоемкость. Подставляя значение термодиффузионного фактора, выраженного через термодинамические и кинетические величины по формулам (8.233) — (8.236), в уравнение (8.231) и, выделяя термодиффузионный поток, получим

$$J_{\text{терм}} = - \frac{\lambda \frac{\partial^2 H}{\partial x_1^2} \bigg/ \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}}{\left(\frac{\Delta M}{\bar{M}} C_P - \frac{\partial C_P}{\partial x_1} \right)} \text{grad } \ln T. \quad (8.237)$$

Таким образом, термодиффузионный поток компонента связан с коэффициентом теплопроводности, а не диффузии. Знак коэффициентов, характеризующих термодиффузию D_T , K_T , α_T , σ_T , условен. Обычно если компонент, обозначенный первым, концентрируется в более горячей области, то соответствующий коэффициент считается положительным. Направление термодиффузионного переноса вдали от критической точки в существенной степени будет определяться знаком производной $\partial^2 H / \partial x_1^2$, т. е. тепловыми эффектами взаимодействия. Для систем, содержащих компоненты с близкими молекулярными массами, $|\Delta M / \bar{M}| \ll 1$, и тогда знак производной $\partial C_P / \partial x_1$ может также определить направление переноса. Абсолютное значение второй производной $\partial^2 H / \partial x_1^2$ при прочих равных условиях характеризует термодиффузионный фактор и термодиффузионный поток. Следовательно, при значительных тепловых эффектах смешения и ярко выраженной их концентрационной зависимости можно ожидать высоких коэффициентов разделения при термодиффузии.

Для чистых компонентов ($x_1=0$ или $x_1=1$) функция y_1 равна RT . Поэтому при малых концентрациях компонентов

$$y/RT \simeq \alpha_T \kappa. \quad (8.238)$$

Для расчета избыточной энтальпии нужно, следовательно, знать зависимость $y=f(x)$.

Важным следствием соотношений (8.233)—(8.236) является то, что в идеальных системах термодиффузия отсутствует ($\alpha_T=0$), так как для них теплоты смешения равны нулю. Значит, термодиффузия — эффект, который в полной мере определяется неидеальностью систем. Характеристикой неидеальности может быть производная $\partial^2 G^E / \partial x_a^2$, которая, как было показано в гл. 4 (см. (4.172)—(4.173)), не зависит от способа выбора стандартного состояния, либо определенные из концентрационной зависимости G^E коэффициенты активности. В частности, для симметричной системы сравнения (см. также (4.150))

$$RT \ln \gamma_1 = \mu_1^E = G^E + (1-x_1) \frac{\partial G^E}{\partial x_1}. \quad (8.239)$$

Л. С. Котоусовым [18] из термодиффузионных данных с привлечением аппарата неравновесной термодинамики разработана методика расчета вторых производных избыточных потенциалов. Для их расчета, а следовательно, и для вычисления коэффициентов активности необходимо иметь концентрационные зависимости термодиффузионного фактора, коэффициентов диффузии и теплопроводности, а также теплоемкости. В наиболее полном объеме такие данные имеются для бинарных систем простых газов. На рис. 8.2—8.5 приведены заимствованные из работ Л. С. Котоусова концентрационные зависимости величин G^E/RT , H^E/RT , y_1/RT и коэффициентов активности. На рис. 8.4 для сравнения приведены также значения $\ln \gamma_{1,2}$, вычисленные в предположении постоянства

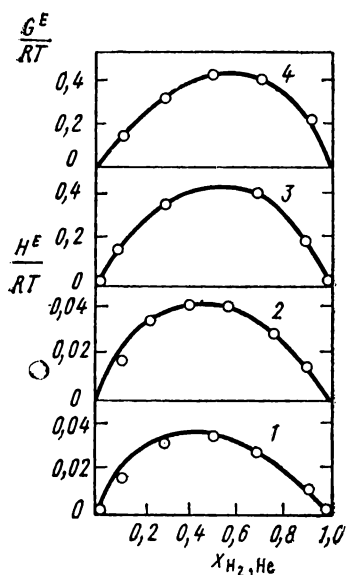


Рис. 8.2. Зависимость функций G^E и H^E от состава систем He—Ar, H₂—Ar при 295 К, $P=1$ атм: 1, 3 — система H₂—Ar; 2, 4 — система He—Ar

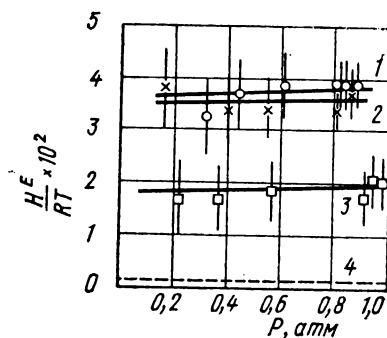


Рис. 8.3. Зависимость мольной избыточной энтальпии от давления при 295 К для эквимольных составов: 1 — система He—Ar, 2 — система H₂—CO₂, 3 — система H₂—Ar, 4 — система H₂—Ar, рассчитано с использованием второго вириального коэффициента

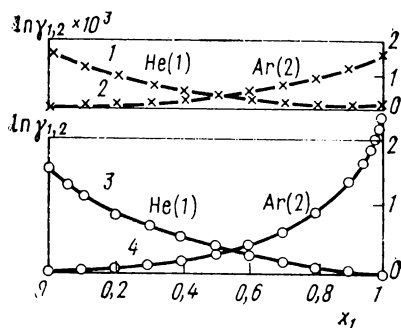


Рис. 8.4. Коэффициенты активности компонентов системы He—Ar при 295 К и $P=1$ атм: 1, 2 — рассчитано по формуле (8.239); 3, 4 — по формуле (8.240)

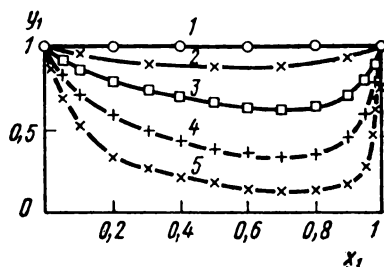


Рис. 8.5. Зависимость величины y_1 от состава:
1 — система $^{36}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$, 295 К;
2 — система Ar—Kr, 297 К;
3 — система He—Ne, 297 К;
4 — система He—Ar, 296 К;
5 — система He—Xe, 395 К

избыточных объемов через вторые вириальные коэффициенты B_{ik} по формуле

$$RT \ln \gamma_1 = P(1-x_1)^2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}). \quad (8.240)$$

При уменьшении давления величины $\ln \gamma_{1,2}$, определенные из (8.239), практически остаются постоянными, в то время как выражение (8.240) предполагает не только их уменьшение, но и равенство нулю для разреженных газов. Кроме того, абсолютные значения коэффициентов активности, полученных методом неравновесной термодинамики с использованием термодиффузионных данных, оказались существенно больше коэффициентов, рассчитанных по соотношению (8.240). Подтверждением достоверности полученных результатов могло бы быть прямое калориметрическое определение теплот смешения и сравнения их с предсказанными теорией. Такое определение было выполнено [18] и, как следует из сравнения рис. 8.2 и 8.5, рассчитанные и экспериментальные теплоты смешения совпадают.

Появляющаяся в формулах неравновесной термодинамики функция y_1 , пожалуй, более наглядно, чем коэффициенты активности, характеризует неидеальность систем. Это проявляется не только в том, что величина y_1 не зависит от способа выбора стандартного состояния, но и в особенностях зависимости $y_1 = f(x_1)$: существенная асимметрия относительно точки $x_1 = 0,5$, сильные изменения при малых концентрациях, большие отклонения от соответствующих значений для идеальных систем.

Следует отметить, что соотношение (8.233) получено в предположении локального равновесия на основе линейных феноменологических уравнений, содержащих переменные коэффициенты, и поэтому является общим для любых изотропных сред, в том числе и плотных, например для жидкостей и сильно сжатых газов. Однако в последних случаях при расчете избыточных функций и коэффициентов активности необходимо быть уверенным в том, что правильно измерен термодиффузионный фактор, значение которого может сильно искажаться даже очень слабой конвекцией в разделительной ячейке. С учетом этого обстоятельства расчет избыточных функций плотных сред целесообразно проводить на основе данных для умеренно разреженных систем. Если известны объемные свойства и равновесные давления пара над жидкостью, то соответствующая экстраполяция не вызывает больших сложностей.

Применение термодиффузии для расчета равновесных термодинамических свойств — новое направление, возникшее в течение последних лет в результате развития неравновесной термодинамики. Ранее термодиффузию использовали в основном как метод разделения жидкостей и газов. О величине эффекта разделения можно получить представление, решив уравнение (8.231) для стационарного состояния, когда $J_1 = 0$.

В этом случае

$$-\text{grad } x_1 = \alpha_T x_1 x_2 \text{ grad } \ln T. \quad (8.241)$$

Термодиффузионный фактор α_T является функцией концентрации и температуры, но обычно эта функциональная зависимость слабая, поэтому при небольших величинах градиентов температур соответствующий ему градиент концентрации будет мал и в хорошем приближении можно считать $\alpha_T = \text{const}$. Интегрируя (8.241), получим

$$\alpha = \frac{x_1}{1 - x_1} \left/ \frac{x_1'}{1 - x_1'} \right. = \alpha_T \ln (T'/T), \quad (8.242)$$

где α — коэффициент разделения, x_1' — концентрация компонента в области с более высокой температурой T' . Уравнение (8.242) служит основным исходным соотношением при экспериментальном определении величины α_T . Значения α_T некоторых систем приведены в табл. 12. При разности температур $\Delta T \sim 100^\circ$ разность кон-

Таблица 12

Экспериментальные значения термодиффузионного фактора некоторых систем [49]

Газовые системы	α_T	Жидкие системы	α_T
$^3\text{He} - ^4\text{He}$	0,05	$^{235}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6$	0,01
$^{20}\text{Ne} - ^{22}\text{Ne}$	0,03	$\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$	0,02
$^{36}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$	0,014	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{D}_6$	0,2
$\text{H}_2 - \text{CO}_2$	0,27	$\text{C}_6\text{H}_{14} - \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4$	0,5
$\text{Ar} - \text{Kr}$	0,055	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_{14}$	1 — 2
$\text{He} - \text{Rn}$	0,64	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CCl}_4$	4 — 7

центраций не превышает нескольких процентов. Естественно, что такое разделение не может иметь практического значения.

Практическое значение термодиффузия приобрела в результате работ Клузиуса и Диккеля, которые предложили усилить разделительный эффект конвекционными потоками. Влияние конвекции можно понять из следующих рассуждений. Пусть мы имеем параллелепипед высотой l , шириной δ и толщиной B , заполненный бинарным раствором с мольной долей более легкого компонента x , который должен концентрироваться в более нагретой области с температурой T' (рис. 8.6).

В случае *a* конвекционные потоки отсутствуют и реализуется одноступенчатый процесс термодиффузии. При перемене направления температурного градиента (рис. 8.6, б) в системе возникают конвекционные потоки, направленные вверх от горячей поверхности и вниз от холодной, что приводит к ухудшению разделения. Усиление разделительного эффекта достигается созданием в системе поперечного температурного градиента (рис. 8.6, в). Следу-

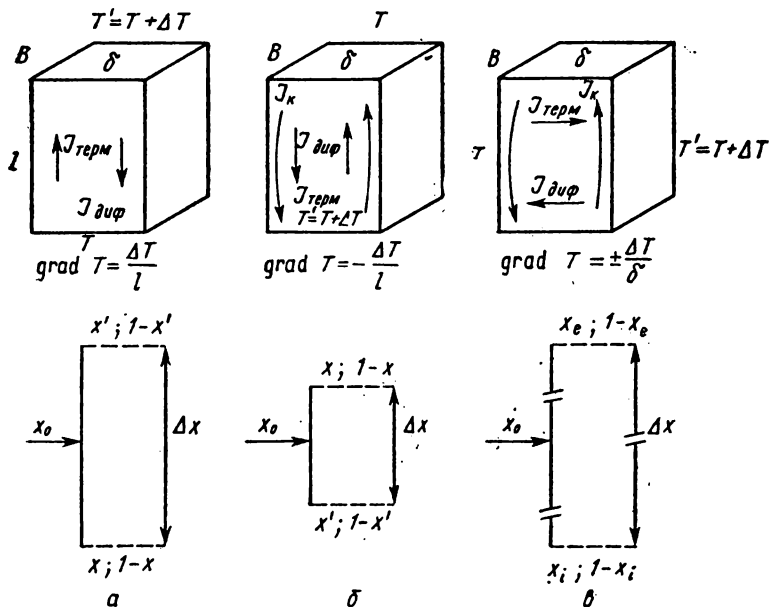


Рис. 8.6. Схемы термодиффузионного разделения: а) без конвекции; б) при наличии конвекционных потоков, параллельных основным; в) при наличии конвекционных потоков, перпендикулярных основным

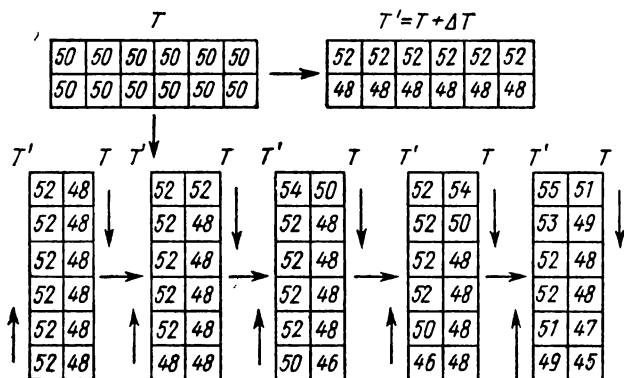


Рис. 8.7. Схема, поясняющая принцип работы термогравитационной колонны

ющее описание дает представление о происходящем процессе. Пусть смесь находится в замкнутом пространстве прямоугольного сечения (рис. 8.7) и более легкие молекулы диффундируют по направлению к горячей стенке, а затем конвекцией перемещаются вверх. Допустим, что можно выделить два потока, в каждом из которых скорость постоянна по сечению, а в выделенных в потоках элементах объема сохраняется постоянным состав. Предположим, что диффузия и конвекция протекают не одновременно, а как бы чередуясь. Первоначальный состав смеси пусть будет равен 50 мол. % ($x=0,5$), а однократное термодиффузионное разделение не зависит от состава и равно 4%. После конвективного переноса происходит замена элементов объема, в результате в верхней и нижней частях колонны оказывается смесь одинаковой концентрации у горячей и у холодной поверхностей. Следовательно, снова должен возникнуть термодиффузионный поток, пока сдвиг концентраций не станет равным 4%. Результатом такого периодически повторяющегося процесса является накопление более тяжелых молекул у основания и более легких у верха аппарата, причем разница в составе между верхними и нижними элементами объема много больше, разделения, вызываемого одноступенчатой термодиффузией.

Например, для жидких систем, имеющих значение $\alpha_T \sim 1$, на колонне длиной $\sim 0,5$ м коэффициенты разделения могут быть $\sim 10^4$ — 10^5 , что обеспечивает получение веществ высокой чистоты даже из равных начальных концентраций. В стационарном состоянии разделительный эффект термодиффузии уравновешен перемещающим действием концентрационной диффузии и конвекции.

В рассмотренном принципе работы термогравитационной колонны Клузиуса и Диккеля характерной особенностью является наличие двух противоположно направленных потоков (противотока), между которыми происходит тепло- и массообмен и переход на концах аппарата одного потока в другой, так называемое обращение фаз. Такой же принцип действия лежит в основе работы всех многоступенчатых противоточных разделительных колонн, например ректификационных, кристаллизационных ионообменных и других.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Единицы измерения некоторых физических величин, используемых в книге

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими применяемыми единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^{10} \text{ А}$
Площадь	(метр) ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	(метр) ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Сила	ньютон (Н)	$1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин} = 0,102 \text{ кгс}$
Давление	паскаль (Па) $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$	$1 \text{ Па} = 10^{-5} \text{ бар} = 0,987 \cdot 10^{-5} \text{ атм} = 0,750 \times 10^{-2} \text{ мм рт. ст.} = 0,102 \text{ кгс/м}^2$ $1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ $1 \text{ мм рт. ст.} = 133 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж} = 10^7 \text{ эрг}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$
Сжимаемость	(паскаль) ⁻¹ (Па) ⁻¹	$1 \text{ Па}^{-1} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ атм}^{-1}$

2. Значения некоторых физических постоянных, используемых в книге

Постоянная	Символ	Значение в единицах СИ
Число Авогадро	N_A	$6,02252 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Больцмана	k	$1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Газовая постоянная	R	$8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

3. Значения газовой постоянной в различных единицах

Единицы	Дж/моль·К	эрг/моль·К	л·атм/моль·К	кал/моль·К	кгс·м/моль·К
R	8,3143	$8,3143 \cdot 10^7$	0,082057	1,98725	0,8478

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И. П. Термодинамика. 2-е изд. М., 1975. 447 с.
2. Белашенко Д. К. Термодинамика необратимых процессов. // Физико-химические основы металлургических процессов. М., 1973. С. 147—199.
3. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Т. 1. 2-е изд. М., 1969. 624 с.
4. Герасимов Я. И., Гейдериx В. А. Термодинамика растворов. М., 1980. 184 с.
5. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М., 1982. 584 с.
6. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961. 929 с.
7. Глазов В. М. Основы физической химии. М., 1981. 456 с.
8. Де Гроот С. Термодинамика необратимых процессов. М., 1956. 280 с.
9. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., 1964. 456 с.
10. Гуров Е. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М., 1978. 128 с.
11. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М., 1974. 304 с.
12. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971. 415 с.
13. Льюис Г. Н., Рендалл М. Химическая термодинамика. М., 1936. 532 с.
14. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. 3-е изд. М., 1975. 584 с.
15. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э. Термодинамика растворов. 2-е изд. М., 1980. 287 с.
16. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М., 1982. 608 с.
17. Коган В. Б. Гетерогенные равновесия. Л., 1968. 432 с.
18. Котоусов Л. С. Термодиффузия — метод исследования неидеальных систем. Л., 1973. 199 с.
19. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1973. 302 с.
20. Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. 2-е изд. М.; Л., 1952.
21. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. 2-е изд. М., 1970. 438 с.
22. Кричевский И. Р. Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов. М., 1975. 120 с.
23. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М., 1978. 400 с.
24. Кубо Р. Термодинамика. М., 1970. 304 с.
25. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976. 584 с.
26. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М., 1983. 416 с.
27. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М. и др. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л., 1982. 241 с.

28. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М., 1971. 293 с.
29. Полтораки О. М. Лекции по химической термодинамике. М., 1971. 256 с.
30. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М., 1960. 128 с.
31. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 510 с.
32. Сирота Н. Н. Термодинамика и статистическая физика. Минск, 1969. 470 с.
33. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М., 1972. 312 с.
34. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. 2-е изд. М., 1982. 457 с.
35. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973. 419 с.
36. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2. Л., 1967. 448 с.; ч. 3. Л., 1969. 187 с.
37. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
38. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, 1969. 217 с.
39. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., 1973. 376 с.
40. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М., 1961. 280 с.
41. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. 3-е изд. Л., 1975. 524 с.
42. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., 1967. 544 с.
43. Хазанова Н. Е. Системы с азеотропизмом при высоких давлениях. М., 1978. 216 с.
44. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М., 1962. 438 с.
45. Хуанг К. Статистическая механика. М., 1966. 520 с.
46. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., 1960. 510 с.
47. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956. 507 с.
48. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М., 1976. 296 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

49. Агеев Е. П. Термодиффузия и перспективы ее применения//Химия нашими глазами. М., 1981. С. 272—288.
50. Анисимов М. А. Исследования критических явлений в жидкостях//Усп. физ. наук. 1974. Т. 114, вып. 2. С. 249—294.
51. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., 1970. 253 с.
52. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981. 264 с.
53. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. 265 с.
54. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1946. 119 с.
55. Булатов Н. К., Лундин А. В. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М., 1984. 334 с.
56. Веденов А. А. Физика растворов. М., 1984. 110 с.
57. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул. М., 1980. 117 с.
58. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., 1977. 320 с.
59. Воронин Г. Ф. Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах//Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М., 1984. С. 112—143.
60. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., 1973. 280 с.
61. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. 398 с.

62. Дорош А. К. Структура конденсированных систем. Львов, 1980. 175 с.
63. Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз. М., 1965. 455 с.
64. Дуров В. А. К термодинамической теории флуктуаций и рэлеевского рассеяния света в растворах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1987, Т. 28, № 1. С. 54—61.
65. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамика растворов неэлектролитов. Сборник задач (Методическое пособие). М., 1984. 40 с.
66. Дуров В. А. Теория статической диэлектрической проницаемости ассоциированных жидких систем и новые возможности изучения их молекулярной структуры // Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. М., 1986. С. 35—67.
67. Дуров В. А. О некоторых проблемах изучения строения и динамики теплового движения в жидкостях методами релаксационной спектроскопии // Современные проблемы теории растворов. Иваново, 1987.
68. Евсеев А. М., Френкель М. Я., Шинкарев А. Н. Молекулярно-механическое моделирование в теории жидкостей // Физика и физико-химия жидкостей. М., 1971. Вып. 1. С. 125—150.
69. Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л., 1975. 240 с.
70. Зломанов В. П. P — T — x -диаграммы двухкомпонентных систем. М., 1980. 151 с.
71. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., 1971. 271 с.
72. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982. 312 с.
73. Комаров Е. В., Копырин Е. В., Прояев В. В. Теоретические основы экстракции ассоциированными реагентами. М., 1984. 128 с.
74. Коган В. Г., Коган В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром. Ч. 1, 2. М., 1966. 1280 с.
75. Крестов Г. А. Современное состояние и проблемы химии неводных растворов // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1984. Т. 29, вып. 5. С. 482—489.
76. Кунн Ф. М. Статистическая физика и термодинамика. М., 1981. 352 с.
77. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Механика. 2-е изд. М., 1965. 204 с.
78. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1974. 752 с.
79. Маленков Г. Г. Структура воды // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я. М. Колотыркина. М., 1984. С. 44—76.
80. Марч Н., Тоси М. М. Движение атомов жидкости. М., 1980. 296 с.
81. Математические проблемы химической термодинамики / Под ред. В. А. Михайлова, Г. А. Коковина. Новосибирск, 1980. 120 с.
82. Математические методы химической термодинамики / Под ред. Г. А. Коковина. Новосибирск, 1982. 120 с.
83. Математические вопросы химической термодинамики / Под ред. И. К. Карпова, Г. А. Коковина. Новосибирск, 1984. 120 с.
84. Математические задачи химической термодинамики / Под ред. Г. А. Коковина. Новосибирск, 1985. 243 с.
85. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вирialное уравнение состояния. М., 1972. 280 с.
86. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Г. Хеммиса. М., 1977. 716 с.
87. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. М., 1968. 247 с.
88. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М., 1964. 514 с.
89. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд. Л., 1976. 328 с.
90. Морачевский А. Г., Соколова Е. П. Термодинамика жидкокристаллических систем // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я. М. Колотыркина. М., 1984. С. 77—143.

91. Николаев Л. А. Основы физической химии биологических процессов. М., 1976. 261 с.
92. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. 512 с.
93. Ноздрев В. Ф., Федорищенко Н. В. Молекулярная акустика. М., 1974. 288 с.
94. Основы жидкостной экстракции/Под ред. Г. А. Ягодина. М., 1981. 400 с.
95. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд. М., 1982. 382 с.
96. Петров Н., Бранков И. Современные проблемы термодинамики. М., 1986. 286 с.
97. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. М., 1964. 314 с.
98. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория газов и жидкостей. М., 1980. 424 с.
99. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., 1965. 564 с.
100. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М., 1979. 280 с.
101. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967. 388 с.
102. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов. М.; Л., 1957. 182 с.
103. Свентославский В. Азеотропия и полиазеотропия. М., 1968. 244 с.
104. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. 2-е изд. М., 1966. 396 с.
105. Синюков В. В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М., 1976. 256 с.
106. Скрипов В. П., Синицын Е. Н., Павлов П. А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М., 1980. 208 с.
107. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М., 1984. 232 с.
108. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. 2-е изд. М., 1980. 328 с.
109. Смирнова Н. А. Статистические теории ассоциированных растворов//Химия и термодинамика растворов. Вып. 2. Л., 1968. С. 3—42.
110. Смирнова Н. А. Решеточные модели жидкостей и растворов//Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М., 1984. С. 6—40.
111. Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М., 1976. 361 с.
112. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М., 1981. 196 с.
113. Термодинамика необратимых процессов/Пер. с англ. Под ред. Д. Н. Зубарева. М., 1962. 426 с.
114. Уравнения состояния газов и жидкостей/Под ред. И. И. Новикова. М., 1975. 262 с.
115. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., 1965. 512 с.
116. Физика простых жидкостей. Статистическая теория/Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. М., 1971. 308 с.
117. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования/Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. М., 1973. 400 с.
118. Физическая акустика. Свойства газов и жидкостей/Под ред. У. Мэзона. М., 1968. Т. 2, ч. А. 488 с.
119. Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М., 1980. 256 с.
120. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960. 250 с.
121. Френсис А. Равновесие жидкость—жидкость. М., 1969. 239 с.
122. Хартли Ф., Бёргес К., Олкок Р. Равновесия в растворах. М., 1983. 360 с.
123. Тер Хаар Д. Основы гамильтоновой механики. М., 1974. 224 с.
124. Химия и термодинамика растворов/Под ред. А. Г. Морачевского, Л. С. Лича. Л., 1968. Вып. 2. 240 с.; 1973. Вып. 3. 232 с.; 1977. Вып. 4. 216 с.; 1982. Вып. 5. 204 с.

125. Циклис Д. С. Расслоение газовых смесей. Фазовые равновесия в двойных системах при сверхкритических параметрах. М., 1969. 160 с.
126. Шахпаронов М. И. Об основных вопросах теории и практики рэлеевского рассеяния света в жидкостях//Современные проблемы физической химии. М., 1970. Т. 5. С. 3—80.
127. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М., 1963. 282 с.
128. Шахпаронов М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М., 1980. 352 с.
129. Эбелинг В. Образование структур в неравновесных системах. М., 1980. 280 с.
130. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975. 280 с.
131. Эрден-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М., 1976. 595 с.
132. Юхновский И. Р., Головкин М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, 1980. 373 с.
133. Вагальовски В. Nichtgleichgewichts — Thermodynamik in der physikalischen chemie. Leipzig, 1975. 211 p.
134. Guggenheim E. A. Mixtures. Oxford, 1952. 272 p.
135. Hildebrandt J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L. Regular and related solutions. Amsterdam, 1970. 228 p.
136. Prigogine I. The molecular theory of solutions. Amsterdam, 1957. 448 p.
137. Rowlinson J. Ch. Liquids and liquids mixtures. N. Y.; L., 1969. 372 p.
138. Van Ness H. C. Classical thermodynamics of non-electrolyte solutions. Oxford; London; New York; Paris, 1964. 224 p.
139. Пригожин И. От существующего к возникающему. М., 1985. 328 с.
140. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М., 1986. 432 с.
141. Современные проблемы химии растворов./Крестов Г. А., Виноградов В. И., Кесслер Ю. М. и др. М., 1986. 264 с.
142. Стратонович Р. Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М., 1985. 480 с.
143. Термодинамика биологических процессов./Под ред. А. И. Зотина. М., 1976. 280 с.
144. Термодинамика и кинетика биологических процессов./Под ред. А. И. Зотина. М., 1980. 400 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Термодинамические соотношения, используемые в теории растворов	7
§ 1.1. Характеристические функции. Фундаментальное уравнение Гиббса	7
§ 1.2. Экстенсивные и интенсивные величины	12
§ 1.3. Химический потенциал газа. Активность, коэффициент активности	19
Глава 2. Термодинамическая теория идеальных растворов	28
§ 2.1. Определение и термодинамические свойства идеальных растворов	28
§ 2.2. Равновесие идеальный раствор—пар	32
§ 2.3. Равновесие идеальный раствор—твердая фаза	41
§ 2.4. Температура кипения идеальных растворов	46
§ 2.5. Осмотическое равновесие в идеальных растворах	48
§ 2.6. Классификация идеальных растворов	51
Глава 3. Термодинамическая теория бесконечно разбавленных растворов	54
§ 3.1. Общая характеристика разбавленных растворов	54
§ 3.2. Вывод основных уравнений термодинамической теории бесконечно разбавленных растворов	54
§ 3.3. Равновесие жидкость—пар в бесконечно разбавленных растворах	62
§ 3.4. Температура кипения, температура замерзания и осмотическое равновесие в бесконечно разбавленных растворах	64
§ 3.5. Бесконечно разбавленные и идеальные растворы	67
Глава 4. Термодинамическая теория неидеальных растворов	70
§ 4.1. Термодинамическое определение понятия «неидеальный раствор»	70
§ 4.2. Классификация бинарных жидких систем по типу фазовых диаграмм	71
§ 4.3. Термодинамические функции неидеальных растворов	82
§ 4.4. Описание термодинамических функций неидеальных растворов с помощью активностей и коэффициентов активности	84
§ 4.5. Концентрационная зависимость коэффициентов активности, определенных в несимметричной системе сравнения	90
§ 4.6. Концентрационная зависимость коэффициентов активности, определенных в симметричной системе сравнения	96
§ 4.7. Методы определения активностей и коэффициентов активности	99
§ 4.8. Описание термодинамических свойств растворов при помощи избыточных термодинамических функций	116
Глава 5. Термодинамические свойства регулярных и атермических растворов	125
§ 5.1. Регулярные растворы	125
§ 5.2. Атермические растворы	129
Глава 6. Влияние внешних условий на равновесие сосуществующих фаз	130
§ 6.1. Уравнения, описывающие равновесие в двухкомпонентных двухфазных системах	131

§ 6.2. Равновесие жидкость—пар в двухкомпонентных двухфазных системах. Законы Гиббса—Коновалова. Законы Вревского . . .	139
Глава 7. Флуктуации термодинамических величин	144
§ 7.1. Элементы статистической механики. Понятие о флуктуациях . . .	144
§ 7.2. Вероятность флуктуаций параметров в изолированной системе . . .	150
§ 7.3. Вероятность флуктуаций параметров состояния в открытой системе	156
§ 7.4. Флуктуации и термодинамическая устойчивость систем по отношению к непрерывным изменениям параметров состояния . . .	160
§ 7.5. Флуктуации температуры, давления, объема, плотности, энергии, концентрации	164
§ 7.6. О некоторых границах применимости термодинамической теории флуктуаций	173
§ 7.7. Флуктуации и симметрия кинетических коэффициентов неравновесной термодинамики	180
Глава 8. Основы неравновесной термодинамики	193
§ 8.1. Равновесные и неравновесные системы	193
§ 8.2. Основные положения термодинамики неравновесных процессов . . .	195
§ 8.3. Некоторые свойства функции диссипации	202
§ 8.4. Уравнения баланса, обобщенные термодинамические силы и потоки	204
§ 8.5. Равновесные соотношения	215
§ 8.6. Неравновесные процессы в прерывных системах	219
§ 8.7. Неравновесные процессы в непрерывных системах	226
Приложение	239
Л и т е р а т у р а	240

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**Владимир Алексеевич Дуров,
Евгений Петрович Агеев**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ,
РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Зав. редакцией Н. М. Глазкова
Редактор Н. Г. Комлева
Художник В. А. Пузанков
Художественный редактор Б. С. Вехтер
Технический редактор Г. Д. Колоскова
Корректоры Л. А. Айдарбекова, С. Ф. Будаева

ИБ № 2752

Сдано в набор 04.02.87.
Подписано в печать 14.09.87.
Л-63346 Формат 60×90/16 Бумага тип. № 2
Гарнитура литературная. Высокая печать
Усл. печ. л. 15,5 Уч.-изд. л. 15,54
Тираж 2650 экз. Заказ 41 Изд. № 4313 Цена 70 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство
Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Ленинские горы

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
В 1988 ГОДУ
ВЫПУСТИТ КНИГУ**

**Евсеев А. М., Николаева Л. С. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ.
12 л.**

В монографии излагается общий формализованный подход к математическому моделированию сложных химических равновесий любого состава и механизма. Впервые физико-химические и математико-статистические аспекты проблемы равновесий представлены в системном целенаправленном объединении, рассматриваются оригинальные теоретические выводы и практические результаты, полученные авторами. Монография дает возможность читателю практически полностью овладеть арсеналом средств математического моделирования химических равновесий с использованием современных ЭВМ.

Для химиков широкого профиля, аспирантов и студентов.

Темплан 1988 г., № 110

Уважаемые читатели!

Предварительные заказы на книги Издательства Московского университета Вы можете оформить в местных книжных магазинах или магазинах-опорных пунктах Издательства по адресам:

117296, Москва, Ломоносовский просп., 18, магазин № 110 «Университетская книжная лавка» (для москвичей);

252001, Киев, Крещатик, 44, магазин № 12 «Книги»;

630090, Новосибирск, ул. Ильича, 6, магазин № 2;

117168, Москва, ул. Кржижановского, 14, магазин № 93 «Книга — почтой».

Заказы оформляются на специальных почтовых открытках. Не забывайте, пожалуйста, указывать издательство и номер позиции по темплану.

70к

