

АЛЕКСАНДР АКОПЯН

ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ К ТЕОРИИ СМЕСЕЙ

I. Введение.

§ 1. Цель и область исследования.

1° Посредством одних только измеримых величин выражаются очень немногие из общих закономерностей физической химии. Выражения большинства этих закономерностей содержат величины совершенно неизмеримые, как, например, химический потенциал. Последний находится в простой зависимости от температуры, давления и других измеримых величин только в случае идеальных газов и, отчасти, в случае некоторых других идеальных и предельных систем. В общем же случае при желании заменить химический потенциал или другие неизмеримые величины измеримыми приходится делать ряд допущений, вследствие которых общность теряется, зависимость становится приближенной.

Теперь, когда предельные и идеальные системы давно перестали быть основными объектами исследования и накоплен значительный экспериментальный материал по реальным системам, настоятельно необходимо установление общих зависимостей между измеримыми величинами.

Часто предъявляемое требование простоты формы общих зависимостей не носит принципиального характера: это—вопрос технического удобства. Измеримость же величин является принципиально важной.

Стремление к простой форме зависимостей полнее всего отразилось в системе термодинамики, разработанной G. N. Lewis-ом и получившей самое широкое распространение.

Введенные Льюисом новые величины подобраны так, что простая форма закономерностей сохраняется также и при переходе от идеальных и предельных систем к реальным.

Однако, метод Льюиса является компромиссным: навешанные таковыми простыми понятиями, как давление, концентрация, величины, введенные Льюисом, непосредственно неизмеримы и находятся в сложной зависимости от измеримых величин.

Основная цель настоящего исследования—несколько увеличить число общих соотношений между измеримыми величинами.

2°. В гетерогенных системах неодинаковость давлений на различные фазы иногда не исключает возможности равновесия, а иногда и необходима для этого. Последний случай имеет место при наличии полупроницаемых диафрагм между некоторыми из фаз системы.

В этой работе как раз рассмотрены такие системы любой степени сложности.

Основным результатом исследования является строго доказанная теорема: среди разнообразия систем с неодинаковыми на их части давлениями имеется большой класс (τ_+) таких, в которых (дифференциальная) зависимость между двумя неодинаковыми давлениями вполне определяется плотностями компонентов в различных фазах.

Самый вид этой зависимости определяется характером системы τ_+ , т. е. числами фаз, компонентов и полупроницаемых диафрагм.

Эти соотношения просты при малом числе фаз и компонентов; при увеличении числа фаз и компонентов соотношения усложняются.

Одним из факторов, определяющих значение какой-либо закономерности, является круг ее применений.

Область применения соотношений между давлениями и плотностями компонентов в системах τ_+ очень широка сама по себе и становится еще шире вследствие того, что гетерогенная система без полупроницаемых диафрагм и с одним только нормальным давлением на все фазы всегда может рассматриваться, как часть системы τ_+ (с полупроницаемыми диафрагмами и неодинаковыми давлениями).

Таким образом, основные соотношения легко могут быть применены к обычным гетерогенным системам.

Этим путем получены общие закономерности, из которых в качестве частных случаев вытекает группа важнейших теорем физической химии: законы Генри, вант Гоффа, Рауля, закон распределения Нернста, формула Дюгем-Маргулеса, теоремы Гиббса-Коновалова.

Из систем τ_+ некоторые рассмотрены подробно. Особо следует упомянуть общие соотношения теории многокомпонентных растворов и смесей: зависимость осмотического давления от свойств компонентов и некоторые общие закономерности, аналогичные законам совместной адсорбции. Эти закономерности устанавливают влияния одних компонентов на другие и могут быть названы законами совместного растворения.

Последняя глава работы посвящена адсорбции и является расширенной переработкой статьи¹, опубликованной в 1933 г. В ней были термодинамическим путем впервые выведены законы совмест-

¹ Все литературные ссылки—в конце статьи.

ной адсорбции, часть которых тогда рассматривалась в качестве эмпирических правил и только отчасти была обоснована молекулярно-кинетическими соображениями.

3°. Для планомерного изучения гетерогенных систем знание их вариантности необходимо. Между тем в термодинамике теория равновесия гетерогенных систем обстоятельно разработана только для тех из них, все части которых находятся под одним и тем же нормальным давлением.

Поэтому для целей настоящего исследования оказалось нужным дополнить обычно применяемую теорию равновесия и установить общие признаки равновесия систем τ , а затем и их вариантность.

Новое „правило фаз“, естественно, оказалось сложнее соответствующего „правила“ Гиббса.

Вариантность систем τ зависит от чисел фаз, неодинаковых давлений и от числа „областей изоляции компонентов“. (Областью изоляции компонента названа каждая группа фаз, в которой масса этого компонента постоянна). Число этих областей определяется числом компонентов, числом и характером полупроницаемых диафрагм.

§ 2. Обозначения.

λ_1 — любая система, все части которой подвержены одному и тому же нормальному давлению.

λ_r — произвольная система, давление на различные части которой неодинаковы; число различных давлений равно r .

t — температура, T — абсолютная температура.

p — однородное нормальное давление в системах λ_1 .

p_i — однородное нормальное давление на i -тую фазу системы λ_r .

r — число неодинаковых давлений в λ_r .

φ — число фаз.

c — число компонентов.

m_i^* — масса компонента A^* в i -той фазе.

$m_i = \sum_{s=1}^{s=c} m_i^s$ — масса i -той фазы.

$\sigma^* = \frac{m_i^*}{m_i}$ — весовая доля компонента A^* в i -той фазе.

U_i, S_i, H_i — внутренняя энергия, энтропия, термодинамический потенциал i -той фазы.

$U = \sum_{i=1}^{i=\varphi} U_i, \quad S = \sum_{i=1}^{i=\varphi} S_i, \quad H = \sum_{i=1}^{i=\varphi} H_i$ — внутренняя энергия, энтропия и термодинамический потенциал всей гетерогенной системы.

$\mu_i^* = \left(\frac{\partial H_i}{\partial m_i^*} \right)_{t, p_i, m_i^1, m_i^2, \dots, m_i^{s-1}, m_i^{s+1}, \dots, m_i^c}$ — химический потенциал компонента A^* в i -той фазе.

ν — вариантность системы.

§ 3. Физико-химические системы с несколькими обобщенными силами.

Это исследование целиком основано на очень простой, математически строгой зависимости:

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial X_2}\right)_{t, X_1, Y_3, Y_4, \dots, Y_n} = -\left(\frac{\partial X_2}{\partial X_1}\right)_{t, X_2, Y_3, Y_4, \dots, Y_n} \quad (1)$$

применимой ко всем системам, в которых не одна, а несколько обобщенных сил могут совершать работу.

Здесь $X_1, X_2, \dots, X_n$ — обобщенные силы, $x_1, x_2, \dots, x_n$ — соответствующие экстенсивности геометрического или негеометрического характера. $y_i = x_i$ или $y_i = X_i$ по нашему усмотрению; t — температура: индексы при производных указывают на постоянство соответствующих величин.

При $y_i = x_i \quad i=3, 4, \dots, n$, имеем

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial X_2}\right)_{t, X_1, X_3, X_4, \dots, X_n} = -\left(\frac{\partial X_2}{\partial X_1}\right)_{t, X_2, X_3, \dots, X_n} \quad (2)$$

Вывод (1) и (2) дан в § 13.

Мы привыкли к элементарным системам с одной обобщенной силой — равномерным нормальным давлением. Но если не пренебрегать поверхностным натяжением, то уже простейшие системы физической химии оказываются подверженными действию двух обобщенных сил: однородного нормального давления и поверхностного натяжения. А кроме того много систем, на различные части которых действуют различные давления. К ним относится, например, „ящик вант Гоффа“.

При применении к системам с неодинаковыми давлениями в левой части (2) окажется производная одного давления по другому; в ряде случаев удастся эту производную выразить посредством плотностей компонентов системы.

Аналогичные результаты получаются иногда и в отношении производной поверхностного натяжения по давлению.

Таким образом (2) приводит к математически строгим зависимостям, являющимся самыми общими законами физической химии.

Плотность, помимо экспериментальной измеримости, имеет преимущество одного из самых простых понятий физики. Поэтому только что упомянутые зависимости вполне отвечают цели, поставленной в настоящей работе.

Из этих зависимостей при некоторых дополнительных предположениях получаются законы и теоремы физической химии.

II. теория равновесия и вариантность гетерогенных систем при наличии полупроницаемых диафрагм и неодинаковости давлений на различные части.

§ 4. Результаты, к которым приводит (2), тесно связаны с вариантностью системы. Вариантность же может быть определена, когда известны общие признаки равновесия системы.

В этой главе разработаны основные положения теории равновесия гетерогенных систем, подверженных действию нормального, но не однородного (т. е. неодинакового в различных частях системы) давления.

В последующем системы с одним нормальным давлением называются „системы λ_1 “, а системы с g неодинаковыми нормальными давлениями — „ λ_r “.

В §§ 5, 6, 7 приведены примеры систем λ_r и указаны их некоторые особенности.

§ 5. Примеры систем λ_r

К системам λ_2 относятся:

1° Однокомпонентные двухфазные системы; например, жидкость и ее пар.

В этом случае одинаковость давлений на обе фазы не необходима для равновесия. Последнее возможно как при одинаковых давлениях, так и тогда, если давление на одну из фаз не равно давлению на другую.

2° Двухфазная неоднородная система, некоторые из компонентов которой содержатся только в одной фазе. Например, растворитель и раствор, отделенные друг от друга полупроницаемой перегородкой, не пропускающей растворенных веществ; или раствор и однородная смесь растворенных веществ.

При этом возможны два случая:

- а. Обе фазы — в одинаковом агрегатном состоянии; если в этом случае для равновесия необходима полупроницаемая диафрагма, то давление P на фазу с большим числом компонентов должно превышать давление p на другую фазу.
- б. Фазы — в различных агрегатных состояниях; равновесие возможно без полупроницаемой диафрагмы; давления на обе фазы могут быть и одинаковыми и неодинаковыми.

3° К системам λ_r с числом g неодинаковых давлений принадлежит, например, так называемый „ящик вант Гоффа“. В этой системе, фазы которой могут быть и в одинаковых и в различных агрегатных состояниях, сосуд B содержит смесь веществ $A^1, A^2, \dots, A^{g-1}, A^g$, причем A^g является химическим соединением некоторых из веществ $A^1, A^2, \dots, A^{g-1}$. Каждый из сосудов B_i ($i=1, 2, \dots, g-1$) содержит только вещество A^i и отделен от B полупроницаемой перегородкой, пропускающей A^i . Таким образом A^g находится только в сосуде B , а каждое из веществ A^i ($i=1, 2, \dots, g-1$) — в двух сосудах: B и B_i . Если давления на сосуды B_i и B обозначить соответственно через p_i и p , то в общем случае p и все p_i отличаются друг от друга; система имеет g фаз и g различных давлений.

§ 6. Характеристика разности давлений на соприкасающиеся фазы.

Давления на две соприкасающиеся фазы s_i и s_{i+1} обозначим соответственно через p_i и p_{i+1} . Предположим, что эти два давления неодинаковы. Пусть

$$p_{i+1} - p_i = \pi.$$

π можно охарактеризовать следующим образом.

Если (а): s_i и s_{i+1} — в различных агрегатных состояниях и (б): или вполне одинаковы по составу или же отличаются тем, что в s_{i+1} , кроме компонентов, образующих s_i , содержатся только такие, которые не стремятся перейти в s_i , то π — избыточное (Пойнтингово) давление.

При наличии условий (а) и (б) равновесие системы можно осуществить без полупроницаемых диафрагм, отделяющих s_i от s_{i+1} как при $p_{i+1} = p_i$, так и при $p_{i+1} > p_i$.

Короче это можно выразить так:

π — Пойнтингово давление, если

(а) s_i и s_{i+1} — в различных агрегатных состояниях,

(б) равновесие возможно без полупроницаемых диафрагм между s_i и s_{i+1}

Пример: s_{i+1} — раствор нелетучих солей в жидкости, s_i — пар этой жидкости.

Если вещества, содержащиеся в s_{i+1} , стремятся перейти в s_i и отсутствие некоторых компонентов в s_i может быть осуществлено только при помощи полупроницаемой диафрагмы, то

а. π — осмотическое давление, если агрегатные состояния s_i и s_{i+1} одинаковы.

б. π имеет одновременно свойства и осмотического и Пойнтингова давлений, если s_i и s_{i+1} — в различных агрегатных состояниях.

Пример: s_{i+1} — раствор летучих солей в жидкости, s_i — пар этой жидкости.

§ 7. „Области изоляции компонентов“

1° Системы λ , при наличии полупроницаемых диафрагм отличаются одной особенностью, с которой тесно связана вариантность. Первая ($i=1$) и последняя ($i=\varphi$) фазы соприкасаются с непроницаемой оболочкой, в которую заключена система.

Если между фазами α и $\alpha+1$, β и $\beta+1$, ... τ и $\tau+1$ ($1 \leq \alpha < \beta < \dots < \tau \leq \varphi-1$) имеются полупроницаемые диафрагмы, не пропускающие компонента A^* , то

$$\sum_{i=1}^{i=\alpha} m_i^* = \text{const}, \quad \sum_{i=\alpha+1}^{i=\beta} m_i^* = \text{const}, \dots, \quad \sum_{i=\tau+1}^{i=\varphi} m_i^* = \text{const}$$

или

$$\sum_{i=1}^{l=\alpha} dm_i^s = 0, \quad \sum_{i=\alpha+1}^{l=\beta} dm_i^s = 0, \dots, \quad \sum_{i=\tau+1}^{l=\varphi} dm_i^s = 0. \quad (3)$$

Пусть число полупроницаемых диафрагм не пропускающих компонента A^s , будет l^s . Легко убедиться, что число условий (3) для компонента A^s равно $l^s + 1$. В системах, не имеющих полупроницаемых диафрагм ($l^s = 0$), каждый компонент дает только одно условие типа (3), а именно:

$$\sum_{i=1}^{l=\varphi} dm_i^s = 0.$$

2°. В системе могут оказаться фазы, не содержащие вовсе компонента A^s . Обозначив через φ^s число фаз системы λ_r , содержащих A^s , имеем $\varphi^s \leq \varphi$.

Может также оказаться, что в какой-либо группе фаз, заключенных между двумя, не пропускающими компонент A^s , диафрагмами, этот компонент вовсе не содержится.

В каждой группе фаз, заключенных или между двумя диафрагмами, не пропускающими компонента A^s , или между оболочкой системы и такой диафрагмой, масса компонента A^s постоянна и отлична от 0.

Любую группу фаз, в которой это имеет место, назовем областью изоляции компонента A^s .

Пусть k^s — число областей изоляции.

Очевидно, $k^s \leq l^s + 1$.

Знак равенства относится к тому случаю, когда ни в одной из групп фаз (1, 2, ..., α), ($\alpha+1$, $\alpha+2$, ..., β) и т. д. масса A^s не равна 0.

В системах без полупроницаемых диафрагм $k^s = 1$ для любого компонента.

В качестве примера рассмотрим ящик вант Гоффа. Компонент A^s находится в двух сосудах В_а и В; общая масса A^s в этих двух сосудах постоянна: в других сосудах A^s вовсе нет.

Следовательно $\varphi^s = 2$, $k^s = 1$ для любого значения индекса s .

§ 8. Основные теоремы теории равновесия систем λ_1 .

Теория равновесия гетерогенных систем λ_1 может быть основана на следующем положении:

$$(4) \left[\begin{array}{l} \text{при } p = \text{const, } t = \text{const, } H = H_{\min} \\ \text{система } \lambda_1 \text{ находится в равновесии.} \end{array} \right.$$

Основными результатами теории являются две теоремы Гиббса:

$$(5) \left[\begin{array}{l} \mu_1^s = \mu_2^s = \dots = \mu_{\varphi}^s \\ \text{для любого компонента } A^s \end{array} \right.$$

и

$$v = c - \varphi + 2.$$

(6)

Теорема (6) называется правилом фаз.

(4), (5) и (6) справедливы только для систем λ_1 .

Нам надлежит выразить посредством термодинамического потенциала условия равновесия систем λ_r и на основе этих условий вывести аналоги теорем (5) и (6).

§ 9. Основное условие равновесия систем λ_r .

1°. В последующем выведены условия равновесия систем λ_r с произвольным числом φ фаз.

При этом поле земного тяготения во внимание не принимается и предполагается, что система расположена вне какого-либо другого силового поля.

В этих условиях нормальное давление в пределах каждой фазы постоянно. Изменения давления возможны только на поверхности раздела двух фаз. Отсюда следует, что число r различных давлений не может быть больше числа φ фаз:

$$r \leq \varphi$$

Если $r = \varphi$, то в системе не будет фаз с одинаковыми давлениями.

Если $r < \varphi$, то в системе должны оказаться фазы с одинаковыми на них давлениями.

Надо помнить, что в некоторых из систем λ_r равновесие возможно только при наличии полупроницаемых диафрагм.

Из сказанного ясно, что характер систем λ_r определяется числами φ , r , k^a .

2°. Если dQ и dW суть полученное системой извне количество теплоты и работа внешних давлений, то первое начало напишется так:

$$dU = dQ + dW.$$

Пусть в системе λ_r температура всюду одинакова, тогда

$$dQ = TdS - \Delta, \quad \Delta \geq 0.$$

Здесь $\Delta = 0$ в случае обратимых процессов и $\Delta > 0$, если процесс необратим.

Внешняя работа

$$dW = - \sum_{i=1}^{i=\varphi} f_i dv_i,$$

где f_i — внешнее давление на i -тую фазу, а v_i — ее объем.

Чтобы при выводе условий равновесия систем не отступать от требований строгости, следует отличать внешнее давление f_i на i -тую фазу от давления p_i i -той фазы; p_i — давление, испытываемое поверхностью i -той фазы с стороны этой фазы. Как известно, f_i может и не быть равно p_i . Равенство $f_i = p_i$ необходимо для обратимости процесса.

Таким образом,

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^{i=\varphi} f_i dv_i - \Delta.$$

Назовем внешним термодинамическим потенциалом i -той фазы

$$H'_i = U_i + p_i v_i - TS_i,$$

а

$$H' = \sum_{i=1}^{i=\varphi} H'_i$$

—внешним термодинамическим потенциалом системы.

Нетрудно, пользуясь обозначениями § 2, показать, что

$$dH' = - \sum_{i=1}^{i=\varphi} S_i dt + \sum_{i=1}^{i=\varphi} v_i df_i - \Delta.$$

Поэтому при постоянстве температуры и всех внешних давлений (т. е. $dt=0$, $df_1=df_2=\dots=df_\varphi=0$)

$$dH' = -\Delta. \quad (7)$$

Так как в необратимых процессах $\Delta > 0$, из (7) заключаем:

В системе λ , всякий необратимый процесс при постоянной температуре и постоянстве всех внешних давлений вызывает уменьшение внешнего термодинамического потенциала.

Если, постепенно уменьшаясь, H' достигнет минимума, то

$$\text{при } dt=0, \quad df_1=df_2=\dots=df_\varphi=0 \quad (8)$$

будем иметь $dH'=0$, т. е. по (7) $\Delta=0$.

Но $\Delta=0$ только в обратимых процессах; для обратимости же необходимо, чтобы

$$p_1=p_2=\dots=p_r=p.$$

А при этом условии

$$H'=H \quad \text{и} \quad dH'=dH.$$

Имея в виду, что обратимость процесса возможна только при наличии равновесия, можем (8) формулировать так:

$$(9) \left[\begin{array}{l} \text{при } dt=0, \quad dp_1=dp_2=\dots=dp_r=0 \text{ и } H=H_{\min} \\ \text{система находится в равновесии.} \end{array} \right.$$

Эта теорема является аналогом (4), справедливой только для системы λ_1 .

§ 10. Аналог фундаментальной теоремы (5) Гиббса.

Чтобы найти для систем λ , теорему, соответствующую фундаментальной теореме (5) Гиббса, воспользуемся соотношением, относящимся к каждой фазе в отдельности:

$$\text{при } dt=0, \quad dp_i=0$$

$$dH_i = \sum_{s=1}^{s=c} \mu_i^s dm_i^s, \quad i=1, 2, 3, \dots, \varphi.$$

Так как

$$H = \sum_{i=1}^{i=\varphi} H_i,$$

Итак, при $dt=0$, $dp_1=dp_2=\dots=dp_r=0$ и наличии условий типа (12) для всех компонентов, термодинамический потенциал системы имеет минимальное значение и система должна быть в равновесии.

Резюмируя, имеем:

В системах λ_r при постоянной температуре, постоянстве всех давлений и наличии равновесия:

- (13) а. Химический потенциал одного и того же компонента одинаков во всех фазах, которые принадлежат одной области изоляции этого компонента и в которых масса компонента не 0 и может изменяться.
 б. Химические потенциалы одного и того же компонента в фазах, принадлежащих различным областям изоляции этого компонента, не одинаковы.
 в. О значении химического потенциала компонента в тех фазах, в которых его масса постоянна (и в частности равна постоянно 0), ничего сказать нельзя. Эти потенциалы мы условились называть неопределимыми.
 г. Если исключить „неопределимые“ химические потенциалы, то число различных значений химических потенциалов каждого компонента равно числу его областей изоляции.

§ 11. Вариантность систем λ_r .

Теперь уже не трудно установить вариантность (v) систем λ_r . Как известно, $\mu_i^s = \mu_i^s(t, p_i, \sigma_i^1, \sigma_i^2, \dots, \sigma_i^c)$, (14)

где σ_i^s — весовая доля A^s в i -той фазе.

Поэтому из условий (12) вытекает, что равновесие зависит от температуры, r различных давлений и всех весовых долей. От масс отдельных фаз равновесие не зависит.

Компонент A^s имеет φ^s весовых долей, отличных от 0.

Все компоненты дадут $\sum_{s=1}^{s=c} \varphi^s$ весовых долей, отличных от 0.

Таким образом, наибольшее число переменных величин, от которых зависит равновесие системы λ_r ,

$$l = \sum_{s=1}^{s=c} \varphi^s + r + 1. \quad (15)$$

Пусть ρ число зависимостей между этими величинами. Тогда

$$v = l - \rho;$$

ρ определяется следующим образом:

а. В каждой фазе $\sum_{s=1}^{s=c} \sigma_i^s = 1$.

Число таких условий равно числу φ фаз.

6. Пусть полупроницаемые диафрагмы, не пропускающие компонента A^s , расположены между фазами

$$\alpha \text{ и } \alpha+1, \quad \beta \text{ и } \beta+1, \dots \tau \text{ и } \tau+1,$$

причем $1 \leq \alpha < \beta < \dots < \tau < \varphi-1$, и пусть числа фаз, содержащих A^s , будут

α' — в первой области изоляции A^s ,

β' — во второй „ „ „ „

φ' — в последней „ „ „ „

.....

Очевидно, $\alpha' + \beta' + \dots + \varphi' = \varphi^s$.

Согласно (12) и (14), если фазы i и $i+1$ принадлежат одной области изоляции компонента A^s и обе содержат A^s , то

$$\mu_i^s(t, p_i, \sigma_i^1, \sigma_i^2, \dots, \sigma_i^c) = \mu_{i+1}^s(t, p_{i+1}, \sigma_{i+1}^1, \sigma_{i+1}^2, \dots, \sigma_{i+1}^c). \quad (16)$$

Числа таких зависимостей в первой, во второй, . . . в последней области изоляции компонента A^s соответственно будут:

$$\alpha' - 1, \quad \beta' - 1, \dots, \quad \varphi' - 1.$$

Следовательно, компонент A^s дает

$$(\alpha' - 1) + (\beta' - 1) + \dots + (\varphi' - 1)$$

зависимостей типа (16). Здесь число скобок равно числу k^s областей изоляции компонента A^s , поэтому эта сумма равна $\varphi^s - k^s$.

Все компоненты дадут

$$\sum_{s=1}^{s=c} (\varphi^s - k^s)$$

зависимостей типа (16).

Таким образом,

$$\rho = \varphi + \sum_{s=1}^{s=c} (\varphi^s - k^s).$$

Так как $\nu = 1 - \rho$, то пользуясь (15), получаем

$$\nu = \sum_{s=1}^{s=c} k^s - \varphi + r + 1. \quad (17)$$

§ 12. „Правило фаз“ для систем λ_r . Его некоторые применения.

Зависимость (17) можно назвать правилом фаз для систем λ_r . (17) значительно сложнее, чем правило фаз (6)

$$\nu = c - \varphi + 2 \quad \dots \dots \dots (6)$$

в системах λ_1 .

(17) и (6) содержат число φ фаз. В (17) сумма чисел давлений и температуры равна $r+1$ (r давлений, одна температура); в (6) эта сумма равна 2. Числу $\sum_{s=1}^{s=c} k^s$ в (17) соответствует в (6) число c .

Очевидно, в случаях, когда λ_r идентична с λ_1 , (7) должна перейти в (6). Это имеет место, когда в системе вовсе нет полупроницаемых диафрагм, а давление на все фазы одинаково. В этом случае $r=1$; для каждого компонента система сама является областью изоляции, т. е.

$$k^s=1, \sum_{s=1}^{s=c} k^s=c$$

и (17) действительно переходит в (6).

Интерес представляет тот частный случай систем λ_r , когда $r>1$, а полупроницаемые диафрагмы или вовсе отсутствуют, или же расположены так (напр. в ящике вант Гоффа), что каждый компонент имеет одну область изоляции.

При этих условиях $\sum_{s=1}^{s=c} k^s=c$ и (17) дает

$$v=c-\varphi+r+1. \quad \dots \dots \dots (18)$$

Так, например, в однокомпонентной системе, состоящей из двух фаз, давления на которые неодинаковы, $r=2$. В дальнейшем мы будем пользоваться одним из следствий (18).

(19) [Если число фаз системы λ_r превышает на единицу число компонентов и каждый компонент имеет одну область изоляции, то вариантность системы равна числу различных давлений.

Действительно, в этом случае $\sum_{s=1}^{s=c} k^s=c$, $\varphi=c+1$ и согласно (18) $v=r$. Одной из таких систем является ящик вант Гоффа.

III. Системы „ τ_r “. Основные соотношения.

§ 13. Вывод формул (1) и (2). Частные случаи.

1°. Основные математические соотношения (1) и (2) получают ся легко.

Рассмотрим систему, на которую действуют внешние обобщенные силы $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n$ и пусть соответствующие этим силам экстенсивные величины („обобщенные координаты“) будут

$$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n.$$

Приращения $dx_1, dx_2, \dots, dx_i, \dots, dx_n$ координат вызовут внешнюю работу

$$dW = \sum_{i=1}^{i=n} X_i dx_i.$$

В случае обратимого изотермического процесса

$$dW = dF,$$

где F —функция состояния, называемая свободной энергией.

Введем еще функцию состояния

$$\Phi = F - X_1 x_1 - \sum_k^s X_k x_k$$

$$k \geq 3, \quad s \leq n.$$

Имеем

$$d\Phi = X_1 dx_1 - x_2 dX_2 + X_3 dx_3 + \dots - \sum_k^s x_k dX_k + X_{s+1} dx_{s+1} + \dots + X_n dx_n.$$

Условия интегрируемости $d\Phi$ дадут соотношения типа

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial X_2} \right)_{x_1, x_3, x_4, \dots, x_k, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_n} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{X_2, X_3, X_4, \dots, X_k, \dots, X_s, X_{s+1}, \dots, X_n} \quad (20)$$

Другие возможные соотношения не выписываются, так как в последующем применяется только (20).

При $k=3, s=n$ (20) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial X_2} \right)_{x_1, X_3, X_4, \dots, X_n} = - \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{X_2, X_3, X_4, \dots, X_n} \quad (21)$$

2°. В этой и следующих двух главах будут исследованы системы λ_r , поэтому все обобщенные силы суть нормальные давления.

Положив $X_1 = p_1, \dots, X_i = p_i, \dots, X_r = p_r$,

имеем $x_1 = V_1, \dots, x_i = V_i, \dots, x_r = V_r$,

где V_i — объем i -той части системы, на которую действует давление p_i . Каждая такая часть может состоять из нескольких фаз. Если, например, часть, на которую действует давление p_i , содержит три фазы; первую, вторую и третью, то

$$V_i = v_1 + v_2 + v_3;$$

здесь v_1, v_2, v_3 суть соответственно объемы первой, второй и третьей фаз.

Применительно к системам λ_r (20) и (21) напишутся так:

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_{t, v_1, v_3, v_4, \dots, p_k, \dots, p_s, v_{s+1}, \dots, v_r} = \left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1} \right)_{t, p_2, v_3, \dots, p_k, \dots, p_s, v_{s+1}, \dots, v_r} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_{t, v_1, p_3, \dots, p_r} = - \left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1} \right)_{t, p_2, p_3, \dots, p_r} \quad (23)$$

§. 14. Системы „ τ_r “ и их основные свойства.

1°. Обычно производная одного объема по другому не имеет определенного смысла и поэтому (22) и (23) не всегда представляют интерес. Но в некоторых случаях производная в правой части (23) оказывается функцией одних только плотностей компонентов системы и тогда зависимость (23) становится важной.

Это имеет место, когда системы λ_r удовлетворяют двум условиям:

- (24) $\left[\begin{array}{l} \text{а. Каждый компонент имеет одну область изоляции,} \\ \text{б. Число фаз системы на единицу больше числа компонентов, т. е. } \varphi = c + 1. \end{array} \right.$

Условимся называть τ_r те из систем λ_r , в которых требования (24а) и (24б) выполнены.

2°. Отметим некоторые свойства систем τ_r .

(24) и (19) дают

$$v - r \dots \dots \dots (25)$$

(25) показывает, что при $r=1$ τ_1 является обыкновенной моновариантной системой.

Из (25) следует, что за параметры, определяющие те свойства, от которых зависит равновесие систем τ_r , могут быть приняты или давлений или температура и какие-нибудь $(r-1)$ давлений.

Выберем в качестве этих параметров

$$t, p_2, p_3, \dots, p_r;$$

тогда давление p_1 и плотности всех компонентов во всех фазах будут зависеть от указанных параметров, т. е.

$$p_1 = f_1(t, p_2, p_3, \dots, p_r), \quad (26)$$

$$\left. \begin{array}{l} \delta_i^s = \phi_i^s(t, p_2, p_3, \dots, p_r) \\ s=1, 2, \dots, c, i=1, 2, \dots, c+1, \end{array} \right\} \dots \dots \dots (27)$$

где δ_i^s плотность компонента A^s в i -той фазе.

(26) показывает, что при

$$dt=0, dp_2=dp_3=\dots=dp_r=0. \quad (28)$$

p_1 зависит только от p_2 и вовсе не зависит от объемов отдельных частей системы, в частности от v_1 .

Поэтому индекс v_1 при производной в левой части (23) может быть отброшен, т. е.

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_{t, v_1, p_3, p_4, \dots, p_r} = \left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_{t, p_3, p_4, \dots, p_r}. \quad (29)$$

Таким образом для систем τ_r левая часть (23) оказывается более простой, чем для систем λ_r .

3°. Еще больше упрощается правая часть (23), в которой производная берется при условии, что

$$dt=0, dp_2=dp_3=\dots=dp_r=0 \quad (30)$$

в этом упрощении существенную роль играет (27).



(34) устанавливает связь между давлениями на различные части системы τ_r и плотностями компонентов.

Вид функции $f(3)$ определяется характером системы τ_r .

§ 15. Другой вид соотношения (23).

В случае систем (23) может быть приведена и к другому виду, удобному для приложений.

В самом деле по (26) имеем

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_{t, p_3, p_4, \dots, p_r} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial p_2}\right)_{t, p_3, p_4, \dots, p_r} \equiv \omega(t, p_2, p_3, p_4, \dots, p_r).$$

Теперь (23) может быть переписано так:

$$dV_2 = -\omega(t, p_2, p_3, p_4, \dots, p_r) dV_1.$$

Ввиду того, что в процессах, удовлетворяющих (30), значение функции $\omega(t, p_2, \dots, p_r)$ постоянно, интегрирование последнего равенства дает

$$\Delta V_2 = -\omega(t, p_2, p_3, \dots, p_r) \Delta V_1$$

или

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_{t, p_3, p_4, \dots, p_r} = \frac{\Delta V_2}{\Delta V_1}. \quad (35)$$

Здесь ΔV_1 и ΔV_2 — приращения объемов V_1 и V_2 , вызванные конечным процессом, удовлетворяющим (30). Мы видим, что в таком процессе ΔV_1 и ΔV_2 пропорциональны друг другу, их отношение определяется значениями величин $t, p_2, p_3, \dots, p_r$, остающихся постоянными, и несколько не зависит от начальных и конечных значений параметров, изменяющихся в этом процессе.

§ 16. Обобщение формулы Клапейрона.

1°. Прием, которым мы только что воспользовались, применим и для определения в системах τ_r частной производной

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{v_1, p_2, p_3, \dots, p_r}.$$

Согласно (26) имеем

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{v_1, p_2, p_3, \dots, p_r} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{p_2, p_3, \dots, p_r} = \psi_1(t, p_2, \dots, p_r). \quad (36)$$

Следовательно, эта производная от v_1 не зависит и индекс v_1 можно отбросить.

Введем функцию состояния

$$\Phi = F + \sum_{i=2}^{i=r} p_i V_i,$$

где F —свободная энергия. Обозначив энтропию системы через S , имеем в случае произвольного обратимого процесса:

$$dF = -Sdt + dW,$$

$$dW = -\sum_{i=1}^{i=r} p_i dV_i,$$

$$d\Phi = -Sdt - p_1 dV_1 + \sum_{i=2}^{i=r} V_i dp_i.$$

Ввиду того, что $d\Phi$ —полный дифференциал, имеем

$$\left(\frac{dS}{dV_1}\right)_{t, p_2, p_3, \dots, p_r} = \left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{V_1, p_2, p_3, \dots, p_r}. \quad (37)$$

Из (37) и (36) получается зависимость:

$$\frac{\Delta S}{\Delta V_1} = \psi_1(t, p_2, p_3, \dots, p_r) = \left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_2, p_3, \dots, p_r} \quad (38)$$

таким же путем, который привел к (35).

Пусть $L_{p_2, p_3, \dots, p_r}$ —скрытая теплота процесса (30), приведшего к приращению ΔV_1 объема той части системы, давление на которую равно p_1 . Тогда

$$\Delta S = \frac{L_{p_2, p_3, \dots, p_r}}{T}$$

и (38) дает

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_2, p_3, \dots, p_r} = \frac{L_{p_2, p_3, \dots, p_r}}{T \Delta V_1} \quad (39)$$

Обратим внимание на то, что в силу (26) в процессе (30) также постоянно давление p_1 .

Аналогично отношению $\frac{\Delta V_2}{\Delta V_1}$ в (35) отношение $\frac{L_{p_2, p_3, \dots, p_r}}{T \Delta V_1}$ в (39) зависит от значений параметров $t, p_2, p_3, \dots, p_r$, которые остаются постоянными в процессе (30), и совершенно не зависит от начальных и конечных значений тех параметров, которые изменяются в течение этого процесса.

2°. Зависимость (39) интересно сопоставить с другими, тоже связывающими скрытую теплоту с производной давления по температуре.

Легко убедиться, что (39) является обобщением формулы Клапейрона

$$\frac{dp}{dt} = \frac{L}{T \Delta V}, \quad (40)$$

справедливой только для моновариантных систем λ_1 (или τ_1). Действительно, в (40) ΔV —приращение объема всей системы в изобарно—

изотермическом процессе. Но в системах λ_1 имеется только одно давление, $p=f(t)$, поэтому в этом частном случае левая часть (39) переходит в левую часть (40) а L_{p_2} , $p_2, \dots p_r$ и ΔV_1 в (39) совпадают с L и ΔV в (40).

(39) является также обобщением формулы

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_2} = \frac{L_{p_2}}{Tv_1}, \quad (41)$$

выведенной Льюисом для однокомпонентных двухфазных систем с неодинаковыми давлениями на фазы².

В этой формуле v_1 означает удельный объем фазы 1, находящейся под давлением p_1 , а L_{p_2} —скрытую теплоту изотермического перехода единицы массы из фазы 2 под давлением $p_2=\text{const}$ в фазу 1.

Для многокомпонентных однородных негидрообразных смесей Washburn получил формулу³.

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial t}\right)_{N,p} = \frac{\bar{L}_A}{v_A T}, \quad (42)$$

которой p_A означает то парциальное давление, которое имел бы пар компонента A, если бы такая паровая фаза возникла над однородной смесью, v_A —молярный объем этого пара; $\bar{L}_A$ парциальная молярная скрытая теплота образования пара компонента A из смеси. Индексы N и p означают постоянство состава смеси и постоянство давления p на смесь.

Формула Washburn-а³, внешне сходная с (39), не может быть одинаковой с нею, т. к. рассматриваемая Washburn-ом система не является системой τ , к которой только и применима (39).

IV. Основные соотношения теории смесей.

§ 17. Формула Пойнтинга и ее обобщение.

1°. Двухфазная система чистого вещества с неодинаковыми давлениями p_1 и p_2 на фазы 1 и 2 является наипростейшей из тех, к которым применима теорема (34).

При наличии только двух давлений (23) и (31) напишутся так:

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_t = - \left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1}\right)_t, p_2, \quad (43)$$

$$\delta_1 dV_1 + \delta_2 dV_2 = 0. \quad (44)$$

из (43) и (44) получаем:

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_t = \frac{\delta_1}{\delta_2}. \quad (45)$$

Если исключить критическую точку, то в двухфазной системе чистого вещества плотности не могут быть одинаковы, $\delta_1 \neq \delta_2$.

Пусть $p_1 > p_2$. Тогда $p_1 - p_2 \equiv \pi$ есть избыточное давление Пойнтинга; (45) может быть переписана так:

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial \pi}\right)_t = \frac{\delta_2}{\delta_1 - \delta_2}. \quad (46)$$

(45) и (46) суть общеизвестные формулы Пойнтинга.

Обычно предполагают, что

при $p_1 > p_2$, также $\delta_1 > \delta_2$

и тогда левая часть (46) положительна.

Однако, возможны и такие системы, в которых $\delta_1 < \delta_2$ при $p_1 > p_2$, тогда левая часть (46) отрицательна.

2° Не останавливаясь на формулах Пойнтинга, выведем аналогичные зависимости для ящика вант Гоффа (см. § 4).

Здесь, в отличие от § 4, мы рассмотрим пока случаи, когда в смеси реакция между компонентами не происходит. Таким образом, в сосуде В находится смесь компонентов $A^1, A^2, \dots, A^s$; в сосудах $B_1, B_2, \dots, B_s$ содержится соответственно по одному компоненту $A^1, A^2, \dots, A^s$; сосуд В отделен от В полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только A^1 . Агрегатные состояния фаз могут быть любыми, одинаковыми и неодинаковыми. Давления на фазы $B_1, B_2, \dots, B_s$, В обозначены соответственно через $p_1, p_2, \dots, p_s, p$.

Величины без нижнего индекса относятся к фазе В;

например δ^s — плотность A^s в В,

а δ_s^s — плотность A^s в B_s .

В случае ящика вант Гоффа условия (24а), (24б) выполняются: каждый компонент имеет одну область изоляции, а число фаз на единицу превышает число компонентов. Следовательно, ящик вант Гоффа является системой τ , в которой область изоляции компонента A^s служат совокупность двух фаз В и B_s . На основании (31) для любого значения индекса (s) имеем

$$\delta^s dV + \delta_s^s dV_s.$$

Пользуясь этим равенством, из (23) получаем

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p}\right)_t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p = \frac{\delta_s^s}{\delta^s}; \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p_k}\right)_t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p = -\frac{\delta_s^s \delta_k^k}{\delta^s \delta_k^k}. \quad (48)$$

В левых частях (47) и (48) кроме давлений, входящих в каждую производную, все остальные давления постоянны; p — давление смеси в В.

(48) может быть получена и из (47), если воспользоваться зависимостью

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial p_k}\right) \left(\frac{\partial p_k}{\partial p_s}\right) = -1.$$

§ 18. Сравнение ф. ф. (47) и (48) с аналогичными другими.

(47) по виду не отличается от формулы (45) Пойнтинга. Тем не менее разница есть.

В формуле (45) предполагается, что система однокомпонентна и, следовательно, обе фазы содержат один и тот же компонент; в (47) фаза В₁ образована компонентом А¹, а В представляет смесь компонентов А¹, А²,... А^с.

В формуле Пойнтинга фазы 1 и 2—в различных агрегатных состояниях, а в (47) агрегатные состояния фаз могут быть какими угодно.

Таким образом (47) общее (45) и применима к гораздо большему разнообразию систем, чем (45).

(48) отличается от (45) и (47), но может рассматриваться, как следствие (47).

Зависимостей, сходных с (47), известно несколько. Например, формула Планка⁴, которую—для придания большего сходства с (47)—можно написать так:

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1}\right)_t = \left(\frac{\partial m_2^1}{\partial v_2}\right)_t, p_2 : \delta_2^1. \quad (49)$$

Здесь p_1 и p_2 — давления на растворитель и раствор, которые оба в жидком состоянии и отделены друг от друга полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только растворитель;

m_2^1 —масса растворителя в растворе, $\left(\frac{\partial m_2^1}{\partial v_2}\right)_t, p_2$ — парциальная плотность растворителя в растворе, вообще не равная плотности $\delta_2^1 = \frac{m_2^1}{v_2}$.

Наличие „парциальной плотности“ вместо плотности δ_2^1 и отличает в основном формулу Планка от (45). Неодинаковость этих двух зависимостей—ф.ф. (49) и (45)—неизбежна, т. к. система, рассматриваемая Планком, имеет не меньше двух компонентов и всего две фазы, следовательно, не принадлежит к типу систем τ . (47) же справедлива только в случае систем τ .

§ 19. Некоторые применения зависимостей (47) и (48).

1°. Так как плотности всегда положительны, (47) показывает, что в системах τ

- (50) При изотермическом изменении давления на однокомпонентную фазу давление на фазу, образованную этим же компонентом в другом агрегатном состоянии, или являющуюся смесью, содержащей этот компонент, изменяется в том же направлении, если давления на все остальные однокомпонентные фазы постоянны.

Из (48) следует, что

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p_k}\right)_{t, p_1, \dots, p_s, p} < 0, \quad \text{т. е.}$$

- (51) Если в системах τ изменяются только давления на две однокомпонентные фазы (B_s и B_k), а температура и давление на другие однокомпонентные фазы и на смесь постоянны, то изменения давлений (p_s и p_k) должны быть разных знаков.

2°. В ящике вант Гоффа число различных давлений равно числу всех фаз. Приняв за независимые переменные температуру и давления $p_1, \dots, p_s$ на однокомпонентные фазы, имеем: давление на смесь $p = f(t, p_1, \dots, p_s)$.

При $t = \text{const}$,

$$dp = \sum_{s=1}^{s=c} \left(\frac{\partial p}{\partial p_s}\right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_s} dp_s$$

Согласно (47)

$$dp = \sum_{s=1}^{s=c} \frac{\delta^s}{\delta^s} dp_s. \quad (52)$$

Пусть все однокомпонентные фазы — идеальные газы и смесь является также идеальным газом.

Тогда по закону Дальтона

$$p = \sum_{s=1}^{s=c} p_s, \quad dp = \sum_{s=1}^{s=c} dp_s. \quad (53)$$

при всех значениях давлений p_s .

Ввиду независимости давлений друг от друга из сравнения (52) и (53) следует:

$$\frac{\delta^s}{\delta^s} = 1, \quad \delta^s = \delta^s. \quad (54)$$

Очевидно, равенства

$$p = \sum_{s=1}^{s=c} p_s \quad \text{и} \quad \delta^s = \delta^s$$

имеют место одновременно.

(54) означает, что

(55) [Если смесь идеальных газов отделена от одного из них (A^s) полупроницаемой диафрагмой, пропускающей A^s , то плотность этого газа по обе стороны диафрагмы одна и та же.

Наоборот, приняв (54), получим (53)—т. е. закон Дальтона.

3°. В случае, когда в ящике вант Гоффа не все фазы идеальные газы, (53) не имеет места: $p \neq \sum_{s=1}^{s=c} p_s$.

Пусть смесь—жидкая, а компонент A^s в фазе B_s —газ.

Приняв за независимые переменные

$$t, p_1, \dots, p_s, \dots, p_c,$$

имеем

$$p = f(t, p_1, \dots, p_s, \dots, p_c).$$

Допустим, все независимые величины постоянны, кроме p_s .

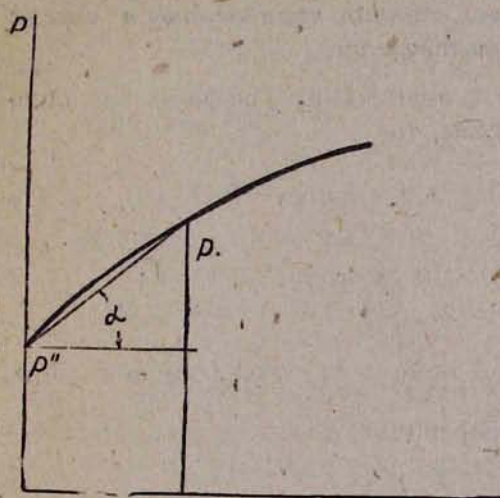
Тогда $p = \varphi(p_s)$.

Если значению $p_s = 0$ соответствует $p = p'$, а при произвольном малом значении p_s давление $p = p''$, то положить

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{p'' - p'}{p_s}$$

значит заменить малую дугу кривой $p = \varphi(p_s)$ ее хордой (рис. 1).

Но $\frac{p'' - p'}{p_s} = \operatorname{tg} \alpha = \psi(t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c).$



Поэтому, согласно (47) для малых значений p_s получаем

$$\frac{\delta^s}{\delta p_s} = \psi(t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c). \quad (56)$$

Это—закон Генри.

4°. В случае, если в ящике вант Гоффа смесь (фаза B) и компонент A^s (фаза B_s) находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то разность

$$p - p_s = \pi_s$$

есть осмотическое давление смеси, отделенной от A^s полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только A^s .

(47) дает

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial p_s} \right)_{t, p, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{\delta^s - \delta_s^s}{\delta p_s}; \quad (57)$$

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial p} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{\delta^s - \delta_s^s}{\delta p}. \quad (58)$$

(57) и (58) означают следующее.

Если агрегатные состояния смеси и компонента A^* одинаковы, то при постоянной температуре и постоянных давлениях $p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c$ производная осмотического давления по давлению на компонент A^* имеет тот же знак, что и производная осмотического давления по давлению на смесь.

Если плотность компонента A^* в смеси больше его же плотности в однокомпонентной фазе, то обе производные положительны и первая производная (по давлению на компонент) больше второй (по давлению на смесь).

Если же плотность компонента A^* в смеси меньше его плотности в однокомпонентной фазе, обе производные отрицательны и абсолютное значение первой производной меньше абсолютного значения второй.

Как известно, закон осмотического давления, установленный вант Гоффом, отводил „растворителю“ роль пустого пространства, в котором после растворения равномерно распределяются молекулы „растворенных“ веществ.

На необходимость зависимости осмотического давления от свойств растворителя давно было указано многими. Точный вид зависимости был установлен Портером⁵. Однако Портер выразил установленные им закономерности в недостаточно удобной форме. (57) и (58) соединяют в себе математическую строгость с простотой.

§ 20. Общие законы взаимного влияния компонентов в смесях („законы совместного растворения“)

Уже было указано, что если в ящике вант Гоффа не все однокомпонентные фазы—идеальные газы, то

$$p \neq \sum_{s=1}^{s=c} p_s$$

и, согласно (52),

$$dp = \sum_{s=1}^{s=c} \frac{\partial^s}{\partial p_s} dp_s.$$

Коэффициенты $\frac{\partial^s}{\partial p_s}$ при dp_s в общем случае будут величинами переменными. Т. к. dp —полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial \frac{\partial^s}{\partial p_s}}{\partial p_k} \right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_c} = \left(\frac{\partial \frac{\partial^k}{\partial p_k}}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} \quad (59)$$

Так как плотность каждой однокомпонентной фазы зависит в общем случае только от температуры и давления, то имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^s}{\partial p_s} &= \text{const при } t = \text{const и } p_s = \text{const}; \\ \frac{\partial^k}{\partial p_k} &= \text{const при } t = \text{const и } p_k = \text{const}; \end{aligned}$$

Поэтому (59) упростится:

$$\frac{1}{\delta_s^s} \left(\frac{\partial \delta^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_s} = \frac{1}{\delta_k^k} \left(\frac{\partial \delta^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_s} \quad (60)$$

Это — „закон взаимности“, очень важный в общей теории смесей. Приведем некоторые из его непосредственных следствий.

1°. Так как δ_s^s и δ_k^k положительны, то производные

$$\left(\frac{\partial \delta^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_s} \text{ и } \left(\frac{\partial \delta^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_s}$$

должны иметь один и тот же знак, т. е.

Изотермическое увеличение p_s при постоянстве всех остальных давлений вызывает такого же знака изменение плотности δ^k компонента A^k в смеси, каков знак изменения плотности δ^s компонента A^s в смеси при изотермическом изменении p_k , когда все другие давления постоянны.

В частности, если, например, введение нового газа A^s уменьшает плотность δ^k в смеси, то введение нового газа A^k должно уменьшить плотность δ^s .

2°. Присутствие газообразного компонента, вовсе не поглощаемого смесью, или изменения давления такого компонента не влияют на плотность компонентов, образующих смесь.

В самом деле, если компонент A^k не содержится в смеси, то

$$\delta^k = 0 = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial \delta^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_s} = 0$$

и согласно (60) $\left(\frac{\partial \delta^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_s} = 0$, $s=1, 2, \dots, k-1$, $k+1, \dots, c$.

3°. При $t = \text{const}$ и постоянстве всех давлений кроме p_s , δ^k является функцией только p_s , т. е. $\delta^k = \psi_k(p_s)$.

Таким же образом при постоянной температуре и постоянстве всех давлений, кроме p_k , δ^s будет функцией только p_k :

$$\delta^s = \psi_s(p_k).$$

Предположим, функция $\psi_k(p_s)$ имеет экстремум; (60) не дает возможности установить или предвидеть существование этого экстремума, выяснить его характер. Но на основании (60) можно утверждать, что если функция $\psi_k(p_s)$ имеет экстремум, то и функция $\psi_s(p_k)$ тоже имеет экстремум, причем extrema обеих функций наступают одновременно.

Действительно, δ_s^s и δ_k^k не могут стать бесконечно большими. Поэтому при обращении одной из производных

$$\left(\frac{\partial \delta^s}{\partial p_k} \right), \quad \left(\frac{\partial \delta^k}{\partial p_s} \right)$$

в 0, другая тоже должна обратиться в 0.

Если δ^k достигла экстремума, то

$$\left(\frac{\partial \delta^k}{\partial p_s}\right) = 0, \quad s=1, 2, \dots, k-1, k+1, \dots, c,$$

и поэтому $\left(\frac{\partial \delta^s}{\partial p_k}\right) = 0, \quad s=1, 2, \dots, k-1, k+1, \dots, c.$

4°. Перепишем (60) так;

$$\left(\frac{\partial \delta^k}{\partial p_s}\right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} : \left(\frac{\partial \delta^s}{\partial p_k}\right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_c} = \frac{\delta_k^k}{\delta_s^s}. \quad (61)$$

Очевидно, отношение производных в левой части (61) вполне определяется отношением плотностей газов.

Из (61) следует, что при $\delta_s^s = 0$ (практически при очень малой δ_s^s)

или $\left(\frac{\partial \delta^k}{\partial p_s}\right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \infty,$

или $\left(\frac{\partial \delta^s}{\partial p_k}\right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_c} = 0.$

Первое предположение означает, что в момент изотермического образования новой газообразной фазы A^s при постоянстве всех других давлений, в смеси происходит резкое изменение плотностей тех компонентов, плотности δ_k^k которых в газовых однокомпонентных фазах не очень малы.

Смысл же второго предположения таков.

Изотермическое введение в газовую фазу нового количества компонента A^k , плотность δ_k^k которого не очень мала, почти не изменяет в смеси плотностей тех компонентов, плотности δ_s^s которых в газовых фазах очень малы, если, кроме давления p_k , все другие давления и температура остаются постоянными.

V. Двухкомпонентные системы. Простейшая трехкомпонентная система

§ 21. Дополнение системы новыми фазами.

На примере ящика вант Гоффа легко убедиться в том, как просты общие соотношения в системах τ . Но большинство систем физической химии не относится к классу τ . Так, в системах

раствор, над ним пар растворителя;

раствор, над ним смесь растворенных газов;

бинарная система, обе фазы которой представляют смеси одних и тех же двух компонентов.

$\varphi < c+1$, следовательно, условие (24) принадлежности к классу τ не выполнено.

Когда число фаз рассматриваемой „первичной“ системы не на

много меньше требуемого условием (24), часто оказывается целесообразным, не нарушая равновесия и не вводя новых компонентов, присовокупить несколько фаз, довести их общее число до требуемого условием (24) и таким образом получить систему τ_r .

При этом может оказаться, что равновесие „дополненной“ системы возможно только при условии, что давление на новые фазы отличается от давлений, под которыми находятся различные части первичной системы; например, если первичная система состоит из раствора и пара растворителя, то новой фазой может быть чистый растворитель в том же агрегатном состоянии, что и раствор. В этом случае новая фаза должна быть отделена полупроницаемой диафрагмой от раствора, давление же на нее будет меньше давления на раствор на величину, равную осмотическому давлению.

Если в первичной системе существовало несколько различных давлений ($p_1, p_2, \dots, p_r$), то „дополнив“ эту систему, мы сумеем выразить производную типа $\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_t, p_3, p_4, \dots, p_r$ посредством плотностей, в числе коих могут оказаться и плотности компонентов в новых фазах.

Этот прием—„дополнение новыми фазами“—иногда приводит к очень простым общим зависимостям (как, например, ниже выведенная „формула тонометрии“) и положен в основу при рассмотрении дву- и трехкомпонентных систем.

§ 22. Общие соотношения для двухкомпонентных трехфазных систем.

Пусть трехфазная система τ_r образована двумя компонентами A^1 и A^2 . Отметим фазы в порядке их расположения индексами 1, 2, 3.

В системе предполагаются два различных давления и поэтому ее вариантность равна двум ($v=2$).

Интерес представляют два случая.

1°. Под меньшим давлением p_{13} находятся крайние фазы 1 и 3, а под большим давлением p_2 —средняя фаза 2.

Объемы частей, находящихся соответственно под давлением p_{13} и p_2 , суть

$$V_{13}=v_1+v_3, \quad V_2=v_2,$$

причем v_1, v_2, v_3 —это объемы фаз, а объем всей системы $V=v_1+v_2+v_3$.

Таким образом

$$\left(\frac{\partial V_{13}}{\partial V_2}\right) = \frac{\partial(v_1+v_3)}{\partial v_2}, \quad \frac{\partial V}{\partial v_2} = 1 + \frac{\partial(v_1+v_3)}{\partial v_2}, \quad (62)$$

и поэтому, аналогично (23),

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_{13}}\right)_t = - \left(\frac{\partial(v_1+v_3)}{\partial v_2}\right)_t, \quad p_{13} \quad (63)$$

2°. Под бóльшим давлением p_{23} находятся соседние фазы 2, 3; а под меньшим давлением p_1 — крайняя фаза 1.

Теперь

$$V_1 = v_1, \quad V_{23} = v_2 + v_3, \quad V = v_1 + v_2 + v_3,$$

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial V_{23}} \right) = \frac{\partial v_1}{\partial (v_2 + v_3)}, \quad \frac{\partial V}{\partial V_{23}} = 1 + \frac{\partial v_1}{\partial (v_2 + v_3)}, \quad (64)$$

и, аналогично (63),

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1} \right)_t = - \left(\frac{\partial v_1}{\partial (v_2 + v_3)} \right)_{t, p_1}. \quad (65)$$

Правые части (63) и (65) легко определяются из условий постоянства масс компонентов:

$$\left. \begin{aligned} m^1 &= \delta_1^1 v_1 + \delta_2^1 v_2 + \delta_3^1 v_3 = \text{const} \\ m^2 &= \delta_1^2 v_1 + \delta_2^2 v_2 + \delta_3^2 v_3 = \text{const} \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

Действительно, при постоянстве температуры и одного из давлений плотности во всех фазах — вследствие бивариантности — должны быть постоянными, поэтому (66) дает

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial (v_1 + v_3)}{\partial v_2} \right)_{t, p_{13}} &= \frac{\delta_2^2 (\delta_3^1 - \delta_1^1) - \delta_2^1 (\delta_3^2 - \delta_1^2)}{\delta_1^2 \delta_3^1 - \delta_1^1 \delta_3^2} \\ \left(\frac{\partial v_1}{\partial (v_2 + v_3)} \right)_{t, p_1} &= - \frac{\delta_3^1 \delta_2^2 - \delta_3^2 \delta_2^1}{\delta_1^2 (\delta_3^1 - \delta_2^1) - \delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}. \end{aligned}$$

(63) и (65) окончательно напишутся так

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p_2}{\partial p_{13}} \right)_t &= \frac{\delta_2^2 (\delta_3^1 - \delta_1^1) - \delta_2^1 (\delta_3^2 - \delta_1^2)}{\delta_1^2 \delta_3^1 - \delta_1^1 \delta_3^2}, \\ \left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}} \right) &= \frac{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2) + \delta_2^1 (\delta_1^2 - \delta_3^2) + \delta_3^1 (\delta_2^2 - \delta_1^2)}{\delta_1^2 \delta_3^1 - \delta_1^1 \delta_3^2} \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

$$\pi = p_2 - p_{13}.$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1} \right)_t &= \frac{\delta_2^2 \delta_3^1 - \delta_2^1 \delta_3^2}{\delta_1^2 (\delta_3^1 - \delta_2^1) - \delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}, \\ \left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1} \right)_t &= \frac{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2) + \delta_2^1 (\delta_1^2 - \delta_3^2) + \delta_3^1 (\delta_2^2 - \delta_1^2)}{\delta_1^2 (\delta_3^1 - \delta_2^1) - \delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)} \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

$$\pi = p_{23} - p_1.$$

Если какая-нибудь из фаз 1, 2, 3 однокомпонентна, то в (67) и (68) нужно положить равной 0 плотность отсутствующего компонента.

§ 23. Частные случаи. Плотности газообразного вещества в чистой фазе и в смеси.

1° Предположим, фаза 1 образована компонентом A^1 , фаза 3 — компонентом A^2 , а фаза 2 представляет смесь компонентов A^1 и A^2 .

Тогда $\delta_1^2=0$, $\delta_3^1=0$; (67.) и (68) значительно упростятся и соответственно примут вид

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_{13}}\right)_t = \frac{\delta_2^1}{\delta_1^1} + \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2}, \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t = \frac{\delta_2^1}{\delta_1^1} + \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} - 1 \quad (70)$$

$$\pi = p_2 - p_{13},$$

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1}\right)_t = \frac{\delta_2^1 \delta_3^2}{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}, \quad (71)$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1}\right)_t = - \frac{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2) + \delta_3^1 \delta_2^2 - \delta_2^1 \delta_3^2}{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)} \quad (72)$$

$$\pi = p_{23} - p_1.$$

Эта система, очевидно, представляет частный случай ящика вант Гоффа, когда давления на две фазы (1, 3 или 2, 3) одинаковы.

2° (70) дает возможность сделать некоторые заключения о том, одинаковы ли плотности компонента в фазах 1 и 2, если A^1 и смесь $A^1 A^2$ — реальные газы.

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим предельные случаи, когда или A^1 и смесь $A^1 A^2$ — идеальные газы или A^1 и $A^1 A^2$ — несжимаемые жидкости.

В первом случае плотности газа A^1 в фазах 1 и 2 вполне одинаковы, согласно (55); поэтому по (70)

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t = \frac{\delta_2^1}{\delta_1^1} + \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} - 1 = +1. \quad (73)$$

Во втором случае (когда A^1 и смесь $A^1 A^2$ — несжимаемые жидкости) должна иметь место аддитивность объемов, т. е.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial V_2}\right)_{t, p_{13}} = 0.$$

поэтому, согласно (63),

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t = - \left(\frac{\partial V}{\partial V_2}\right)_{t, p_{13}} = 0$$

и по (70),

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t = \frac{\delta_2^1}{\delta_1^1} + \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} - 1 = 0. \quad (73)$$

При $t = \text{const}$ сжимаемость уменьшается с увеличением давления и стремится к 0 при беспредельном увеличении давления. Допустим, что при (вызванном изотермическим увеличением давления) переходе

от состояния идеального газа к состоянию несжимаемой жидкости производная $\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t$ изменяется монотонно.

Тогда, если A^1 , A^2 и A^1A^2 —реальные газы, производная $\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t$ должна иметь значение, промежуточное между (73) и (73'), т. е.

$$0 < \left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t < 1$$

или

$$0 < \left(\frac{\delta_2^1}{\delta_1^1} + \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} - 1\right) < 1.$$

Этот результат будет обеспечен только при условии, что

$$\frac{\delta_2^1}{\delta_1^1} < 1, \quad \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} < 1, \text{ т. е.}$$

(74) { Если смесь реальных газов (или паров) отделена полупроницаемой диафрагмой от одного из компонентов, то плотность этого газа в смеси меньше его же плотности в чистой фазе.

Нужно еще раз подчеркнуть, что этот результат зиждется на двух предположениях:

уменьшение отклонения от аддитивности объемов при смешении с уменьшением сжимаемости;

монотонность изменения производной $\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t$.

§ 24. Законы Генри и вант Гоффа.

Рассмотренный в предыдущем параграфе ящик Вант—Гоффа приводит к другим существенным результатам, если предположить, что агрегатные состояния фаз неодинаковы.

Пусть, как фаза 1, образованная компонентом A^1 , так и фаза 2, представляющая смесь A^1A^2 , находятся в жидком состоянии, а фаза 3, образованная компонентом A^2 —в газообразном. В этом случае $\delta_3^1=0$, $\delta_1^2=0$ и зависимости (69)—(73) остаются в силе.

выпишем снова (70) и (73):

$$\pi = p_2 - p_{13}; \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}}\right)_t = \frac{\delta_2^1}{\delta_1^1} + \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} - 1; \quad (75)$$

$$\pi = p_{23} - p_1; \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{23}}\right) = 1 - \frac{\delta_1^1(\delta_3^2 - \delta_2^2)}{\delta_2^1 \cdot \delta_3^2}. \quad (76)$$

Остановимся на одной из этих формул, напр. на (76).

Здесь π — осмотическое давление жидкой смеси A^1A^2 , отделенной от жидкости A^1 полупроницаемой диафрагмой. Следовательно, если система находится в равновесии и $p_{23} < \pi$, то давление p_1 на жидкость A^1 должно быть отрицательным.

Как известно, каждая жидкость выдерживает отрицательное давление, если только абсолютная величина последнего не превосходит некоторого предельного значения. В этом случае равновесие рассматриваемой трехфазной системы имеет место и потому все величины, входящие в (76), экспериментально определимы.

Если же абсолютная величина отрицательного давления p_1 превосходит указанный предел, тогда при данных t и p_{23} может находиться в равновесии только „первичная“ система, состоящая из фаз 2 и 3. Система же, „дополненная“ фазой 1, уже не будет в равновесии и ни π , ни δ_1^1 не могут быть экспериментально определены. Тем не менее (76) сохраняет смысл и может быть применима, если каким-нибудь образом будет задано значение π или значение δ_1^1 (например, в предположении, что жидкости несжимаемы, δ_1^1 будет зависеть только от температуры и может считаться известной при данной температуре).

Вариантность системы, к которой относится (76)

$$v = r = 2.$$

Поэтому можем написать, считая температуру постоянной,

$$\pi = f_{23}(t = \text{const}, p_{23}).$$

Будем иметь в виду, что в нашей системе осмотическое давление π обращается в 0 одновременно с давлением пара p_{23} , т. е. что кривая проходит через начало координат. Тогда, ограничиваясь рассмотрением только небольшого начального участка кривой, получим (см. рис. 2)

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{23}} \right)_t = \frac{\pi}{p_{23}} = \varphi_{23}(t).$$

Аналогичным образом из (75) получим для малых значений π

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{13}} \right)_t = \frac{\pi}{p_{13}} = \varphi_{13}(t).$$

Рис. 2

Внеся эти значения производных в (75) и (76), приходим к следующим выражениям:

$$\frac{\pi}{p_{12}} = \varphi_{12}(t) = \frac{\delta_2^1 \delta_3^2 + \delta_1^1 \delta_3^2}{\delta_1^1 \delta_3^2} - 1; \quad (77)$$

$$\frac{\pi}{p_{23}} = \varphi_{23}(t) = 1 - \frac{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}{\delta_2^1 \delta_3^2}. \quad (78)$$

Допустим, что при малых плотностях δ_2^2 компонента A^2 в смеси $A^1 A^2$ плотности δ_2^1 и δ_2^2 компонента A^1 в фазах 1 и 2 одинаковы, т. е. $\delta_1^1 = \delta_2^1$ (это означает, что растворение не изменяет объема растворителя).

Тогда (77) и (78) дадут

$$\frac{\pi}{p_{12}} = \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} = \varphi_{12}(t); \quad (79)$$

$$\frac{\pi}{p_{23}} = \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} = \varphi_{23}(t). \quad (80)$$

Как (79), так и (80) представляют закон Генри: (79)—в том случае, когда к раствору, кроме давления пара, приложено еще давление π , равное осмотическому; (80)—в том случае, когда давление на раствор равно давлению паровой фазы.

(79) и (80) можно представить в следующем виде:

$$\frac{\pi}{\delta_2^2} = \frac{p_{12}}{\delta_3^2}, \quad (81)$$

$$\frac{\pi}{\delta_2^2} = \frac{p_{23}}{\delta_3^2}. \quad (82)$$

(81) и (82) суть законы осмотического давления в несколько более общем виде, чем это было предложено вант Гоффом.

Здесь предполагается, что растворенное вещество A^2 летучее. Считая все вещества в той или иной мере летучими, мы видим, что (81) и (82) справедливы для всех растворов, удовлетворяющих условию $\delta_1^1 = \delta_2^1$.

§ 25. Законы Генри и вант Гоффа (продолжение).

На полученных результатах стоит несколько остановиться.

1°. В формулы (79)—(82) входят плотности. Обычно же принято законы Генри и вант Гоффа выражать через объемные концентрации или через молярные доли.

Об этом—в § 31.

2°. Хорошо известно, что эти законы термодинамически выводятся один из другого (напр. при помощи цикла лорда Rayleigh, из уравнения Гиббса—Дюгема⁶ и т. д.).

Однако ни в одном из существующих различных выводов связь между обоими законами не оказывается столь непосредственной, как здесь. Действительно (79), (81) (80) и (82) суть различные выражения одной и той же зависимости.

3°. Наконец, еще одна деталь. Предположим, что в паровой фазе давление пара A^2 пропорционально его плотности:

$$p_{23} = \delta_3^2 \psi(t).$$

Тогда из (82) следует, что

$$\pi = \delta_2^2 \psi(t).$$

Это означает, что в той области давлений и температур, в которой давление пара растворенного вещества пропорционально его плотности, осмотическое давление пропорционально плотности растворенного вещества в растворе, причем коэффициент пропорциональности один и тот же.

§ 26. Формула тонометрии

Чтобы получить формулу тонометрии, рассмотрим систему, в которой фаза 1—жидкость A^1 , фаза 2—жидкая смесь A^1 и A^2 , фаза 3—пар A^1 (вещество A^2 „нелетуче“). Фаза 1 отделяется от фазы 2 полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только A^1 .

Фазы 2 и 3 находятся под давлением p_{23} (иначе говоря, раствор находится под давлением пара растворителя), фаза 1—под давлением p_1 , могущим принимать и отрицательные значения; $p_{23} - p_1 = \pi$, где π —осмотическое давление раствора.

В нашей системе $\delta_1^2 = 0$, $\delta_2^3 = 0$. Внеся эти значения в (68), получаем

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1} \right)_t = \frac{\delta_3^1}{\delta_1^1}, \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1} \right)_t = \frac{\delta_3^1 - \delta_1^1}{\delta_1^1}.$$

Разделив первое из этих равенств на второе, имеем:

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial \pi} \right)_t = \frac{\delta_3^1}{\delta_3^1 - \delta_1^1} = - \frac{\delta_3^1}{\delta_1^1 - \delta_3^1}. \quad (83)$$

Здесь δ_1^1 —плотность чистой жидкости, находящейся не под давлением p_{23} пара, а под давлением $p_1 = p_{23} - \pi$, могущим принимать также и отрицательные значения.

(83) и есть основная формула тонометрии. Переход от (83) к приближенным формулам, выраженным в концентрациях, очевиден. Обратим внимание на то, что задачей тонометрии обычно является установление связи между упругостью пара растворителя над раствором и концентрацией или осмотическим давлением раствора. Поэтому за первичную систему должна быть принята совокупность раствора

и пара растворителя. Но в такой системе производная $\frac{\partial p_{23}}{\partial \pi}$ не может быть выражена посредством одних только плотностей, см. § 21, стр. 28—29.

Дополнив первичную систему фазой, состоящей из чистой жидкости А под давлением $p_1 = p_{23} - \pi$, мы приходим к очень простой и замечательной этой формуле (83).

§ 27. Двойные смеси.

1°. Назовем—для краткости—двойной смесью двухкомпонентную двухфазную систему, каждая из фаз которой содержит оба компонента.

Рассмотрим трехфазную систему, фаза 1 которой образована чистым веществом A^1 в том же агрегатном состоянии, как и смесь A^1A^2 , составляющая фазу 2. Фаза 3—тоже смесь A^1 и A^2 . Ее агрегатное состояние может быть каким угодно, а отношение

$$\sigma_3 = \frac{m_3^2}{m_3^1} = \frac{\delta_3^2}{\delta_3^1} \text{ отличается от отношения } \sigma_2 = \frac{m_2^2}{m_2^1} = \frac{\delta_2^2}{\delta_2^1} \text{ в фазе 2.}$$

Очевидно, для равновесия необходимо, чтобы фазы 1 и 2 были отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой и давление p_2 на фазу 2 было больше давления p_1 на фазу 1. Давление же на фазу 3 может быть по нашему усмотрению принято равным p_2 или p_1 . В этой системе фазы 2 и 3 образуют вместе двойную смесь, фаза же 1—дополнительная.

Рассмотрим случай, когда давление на фазы 2 и 3 одинаково и равно p_{23} . Положив (68) $\delta_1^2 = 0$, получаем

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1} \right)_t = \frac{\delta_3^2 \delta_2^1 - \delta_3^1 \delta_2^2}{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}; \quad (84)$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1} \right)_t = \frac{\delta_3^2 (\delta_2^1 - \delta_1^1) - \delta_2^2 (\delta_3^1 - \delta_1^1)}{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}; \quad (85)$$

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial \pi} \right)_t = \frac{\delta_3^2 \delta_2^1 - \delta_3^1 \delta_2^2}{\delta_3^2 (\delta_2^1 - \delta_1^1) - \delta_2^2 (\delta_3^1 - \delta_1^1)}. \quad (86)$$

Агрегатное состояние фаз 1 и 2 нами принято одинаковым; поэтому π —осмотическое давление фазы 2, отделенной от фазы 1 (чистое вещество A^1) полупроницаемой перегородкой. Если при этом фазы 1 и 2 в состоянии идеальных газов, то осмотическое давление π равно парциальному давлению газа A^2 в фазе 2, p_1 —парциальное давление газа A^1 в той же фазе, а $p_{23} = \pi + p_1$ —общее давление этих газов.

Как видим, в произвольных двойных смесях зависимость (85) между осмотическим давлением и внешним давлением выражается той же формулой, как и зависимость между парциальными давле-

ниями газов A^1 и A^2 в такой системе, фаза 2 которой является смесью этих газов.

2°. Приступая к применению формул (84)–(86), заметим, что при идентичности фаз 2 и 3, они, ничем не отделенные, слились бы в одну фазу. Рассмотрение такой системы привело бы к формулам (45), (46) Пойнтинга; положив, например, в (85) $\delta_2^1 = \delta_3^1$, $\delta_2^2 = -\delta_3^2$, получим

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1}\right)_t = -\frac{\delta_2^1 - \delta_1^1}{\delta_1^1},$$

т. е. (46).

Поэтому в дальнейшем случай идентичности фаз 2 и 3 исключается. Если эти фазы в одинаковом агрегатном состоянии, они должны иметь различные составы.

Если же составы фаз одинаковы, то фазы должны быть в различных агрегатных состояниях. Таким образом, равенства $\delta_2^1 = \delta_3^1$, $\delta_2^2 = -\delta_3^2$ не будут иметь место одновременно.

Введя отношения

$$\sigma_2 = \frac{m_2^2}{m_2^1} = \frac{\delta_2^2}{\delta_2^1}, \quad \sigma_3 = -\frac{m_3^2}{m_3^1} = -\frac{\delta_3^2}{\delta_3^1},$$

можно (84) переписать так:

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1}\right)_t = \frac{\delta_2^1 \delta_3^1}{\delta_1^1} \frac{\sigma_3 - \sigma_2}{\delta_3^1 - \delta_2^1}. \quad (87)$$

Из (87) непосредственно следует, что

$$(88) \quad \left[\begin{array}{l} \text{при } t = \text{const и } \delta_3^1 \neq \delta_2^1 \text{ в двойной смеси} \\ dp_{23} \text{ и } (\sigma_3 - \sigma_2) \\ \text{обращаются в 0—одновременно.} \end{array} \right.$$

Это—одна из теорем Гиббса-Коновалова.

Доказательства других теорем Гиббса-Коновалова тоже могут быть получены из ф.ф. (84)–(87). Эти доказательства здесь не приводятся, т. к. имеется очень простой их вывод из законов смещения равновесия.

В предположении, что возможны такие двойные смеси, в которых $\delta_2^1 = \delta_3^1$, а $\delta_2^2 \neq \delta_3^2$, (84) приводит к результату:

Каковы бы ни были численные значения неравных плотностей δ_2^2 и δ_3^2

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1}\right)_t = \frac{\delta_2^1}{\delta_1^1}.$$

Эта зависимость совпадает с одной из формул (45) Пойнтинга.

3°. Перейдем к системам, в которых фаза 2 представляет смесь идеальных газов A^1 и A^2 , фаза 3—смесь A^1 и A^2 в жидком или твердом состоянии.

Т. е. согласно условию в начале этого параграфа, фазы 1 и 2 должны быть в одинаковом агрегатном состоянии; то в фазе 1 вещество A^1 тоже должно быть в состоянии идеального газа, и по (55), стр. 25, плотности δ_1^1 и δ_2^1 должны быть равны друг другу.

Поэтому (85) переходит в формулу

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1}\right)_t = -\frac{\delta_3^1 - \delta_2^1}{\delta_2^1} \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2 - \delta_2^2}, \quad (89)$$

симметричность которой вполне соответствует одинаковости ролей веществ A^1 и A^2 как в фазе 2, так и в фазе 3.

Из (89) следует, что знак производной $\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1}\right)_t$ вполне определяется знаком отношения $\frac{\delta_3^1 - \delta_2^1}{\delta_3^2 - \delta_2^2}$.

Таким образом, во всяком изотермическом изменении составов фаз двойной смеси

1) парциальные давления газов A^1 и A^2 изменяются в противоположных направлениях, если разности $\delta_3^1 - \delta_2^1$ и $\delta_3^2 - \delta_2^2$ имеют один и тот же знак;

2) парциальные давления изменяются в одинаковых направлениях, если эти разности имеют противоположные знаки.

Предположим, что плотность каждого из веществ A^1 и A^2 в жидкой фазе больше, чем в газовой смеси: $\delta_3^1 > \delta_2^1$, $\delta_3^2 > \delta_2^2$. Тогда $\delta_3^1 - \delta_2^1 > 0$, $\delta_3^2 - \delta_2^2 > 0$, так что эти разности имеют один и тот же знак. Следовательно, при этом предположении возможность изменения парциальных давлений газов A^1 и A^2 в одном направлении отпадает и мы приходим к общепринятому положению:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1}\right)_t < 0.$$

Что же касается знака производной $\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1}\right)_t$, где p_{23} полное давление в газовой смеси фазы 2, то, приняв $\delta_3^2 - \delta_2^2 > 0$, видим из (87), что $\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1}\right)_t$ и $\sigma_3 - \sigma_2$ имеют один и тот же знак.

4°. Из (89) легко получается формула Дюгема обычно называемая формулой Дюгема-Маргулеса

В самом деле предположим, что фаза 2—смесь газов и не только $\delta_3^1 > \delta_2^1$, $\delta_3^2 > \delta_2^2$, но $\delta_3^1 \gg \delta_2^1$, $\delta_3^2 \gg \delta_2^2$. Тогда (89) переписывается так:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_1}\right)_t = -\frac{\delta_3^1 \delta_2^2}{\delta_2^1 \delta_3^2}. \quad (90)$$

Пусть M_2^1 и M_3^1 молекулярные веса компонента A^1 в фазах 2 и 3; а

M_2^1 и M_2^2 — молекулярные веса A^2 в тех же фазах. Тогда объемные концентрации A^1 и A^2 в газовой смеси фазы 2 будут

$$\frac{\delta_2^1}{M_2^1} \quad \text{и} \quad \frac{\delta_2^2}{M_2^2}$$

и поэтому
$$p_1 = \frac{\delta_2^1 RT}{M_2^1}, \quad \pi = \frac{\delta_2^2 RT}{M_2^2},$$

а (90) дает
$$\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial \ln p} \right)_t = - \frac{\delta_2^1 M_2^2}{M_2^1 \delta_2^2}.$$

Выразив δ_2^1 и δ_2^2 через соответствующие объемные концентрации β_2^1 и β_2^2 , получим:

$$\left(\frac{\partial \ln \pi}{\partial \ln p} \right)_t = - \frac{M_2^1 \beta_2^1 M_2^2}{M_2^1 \beta_2^2 M_2^2}$$

или
$$M_2^1 \beta_2^2 M_2^2 d \ln \pi + M_2^1 \beta_2^1 M_2^2 d \ln p = 0. \quad (91)$$

При дополнительном условии, что молекулярные веса каждого из веществ одинаковы в обоих фазах, т. е. $M_2^1 = M_2^2$, $M_2^2 = M_2^1$, получаем из (91) обычное выражение формулы

$$\beta_2^2 d \ln \pi + \beta_2^1 d \ln p = 0. \quad (92)$$

§ 28. Аналог формулы Пойнтинга в двойных смесях.

Два компонента A^1 и A^2 могут образовать 3 фазы, каждая из которых является смесью A^1 и A^2 . При чем в такой системе возможны: две жидкие фазы и одна паровая; одна твердая и две жидкие фазы, две твердые и одна жидкая и т. д.

Ограничимся рассмотрением системы, в которой фаза 1 — смесь газов A^1 и A^2 , а фазы 2 и 3 — жидкие смеси этих компонентов, отличающиеся своими составами и, следовательно, плотностями. Известно, что в таких жидких смесях разности плотностей

$$\delta_3^1 - \delta_2^1 \quad \text{и} \quad \delta_3^2 - \delta_2^2$$

всегда бывают противоположного знака.

Эту систему можно представить себе подверженной одинаковому во всех точках давлению. Однако, посредством поршня, пропускающего только пар A и пар A , или посредством нейтрального газа мы можем оказать на жидкие фазы добавочное давление π . Тогда, если газовая смесь (фаза 1) будет находиться под давлением p , то жидкие смеси (фазы 2 и 3) окажутся под давлением $p_{23} = p + \pi$.

Формулы (68) приложимы в этом случае, при чем ни одна из плотностей не равна 0.

Выше было сказано, что разности $\delta_3^1 - \delta_2^1$ и $\delta_3^2 - \delta_2^2$ имеют различные знаки. Разберем оба возможных случая:

$$\delta_3^1 - \delta_2^1 > 0, \quad \delta_3^2 - \delta_2^2 < 0;$$

$$\delta_3^1 - \delta_2^1 < 0, \quad \delta_3^2 - \delta_2^2 > 0.$$

В первом случае и числитель и знаменатель формулы (68)

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1}\right)_t = \frac{\delta_3^1 \delta_2^2 - \delta_2^1 \delta_3^2}{\delta_1^2 (\delta_3^1 - \delta_2^1) - \delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)} \quad (68)$$

положительны. Во втором же числитель и знаменатель отрицательны.

Таким образом для рассматриваемой системы $\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1}\right)_t$ или $\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_{23}}\right)_t$ всегда положительна:

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_{23}}\right)_t = \frac{\delta_1^2 (\delta_3^1 - \delta_2^1) - \delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}{\delta_3^1 \delta_2^2 - \delta_2^1 \delta_3^2}. \quad (93)$$

(93.) [При изотермическом изменении давления (p_{23}) на сосуществующие жидкие смеси, полное давление их пара изменяется в том же направлении.]

Эта теорема вполне аналогична теореме:

[При изотермическом изменении давления на конденсированную фазу чистого вещества, давления его пара изменяется в том же направлении.]

Последняя теорема выражается формулой (45) Пойнтинга:

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_t = \frac{\delta_1^1}{\delta_2^1} > 0,$$

где нижние индексы 2 и 1 означают конденсированную и паровую фазы.

Так как $\delta_2^1 > \delta_1^1$, то по (46) $\left(\frac{\partial p_1}{\partial \pi}\right)_t = \frac{\delta_1^1}{\delta_2^1 - \delta_1^1}$

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial \pi}\right)_t > 0.$$

Между тем, в случае выше рассмотренной двухкомпонентной системы знак производной $\left(\frac{\partial p_1}{\partial \pi}\right)_t$ нельзя установить без дополнительных предположений.

§ 29. Формула для повышения температуры кипения растворов.

В § 16 показано, что в системах τ наряду с производными одного давления по другому легко определяется и производная давления по температуре.

Ввиду бивариантности системы, рассмотренной в § 26, имеем:

$$p_{23} = i(\pi, t)$$

и отсюда
$$\left(\frac{\partial t}{\partial \pi}\right)_{p_{23}} = -\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial \pi}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial p_{23}}\right)_\pi. \quad (94)$$

Производная в левой части указывает насколько изменяется точка кипения раствора с увеличением его осмотического давления. Первая производная в правой части дается Φ (83). А вторую производную можно определить следующим образом.

Легко показать, что

$$-Sdt - p_{23}dV - v_2d\pi \text{ полн. дифф.}$$

(аналогичная зависимость выведена в § 16; но здесь V —объем всей системы).

Отсюда имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{t, \pi} = \left(\frac{\partial p_{23}}{\partial t}\right)_{v, \pi}.$$

Ввиду бивариантности p_{23} зависит только от π и t ; следовательно индекс (v) в правой части можно отбросить, и положить

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{t, \pi} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L\pi}{T\Delta V},$$

где ΔV —приращение объема, а $L\pi$ —скрытая теплота конечного процесса при

$$t = \text{const}, \pi = \text{const} \text{ и, значит, } p_{23} = \text{const}.$$

Единственным таким процессом может быть переход жидкости A^1 из фазы 1 в пар A^1 фазы 3. Поэтому (считая на единицу массы)

$$\Delta V = \frac{1}{\delta_3^1} - \frac{1}{\delta_1^1}$$

и мы получаем

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial t}\right)_\pi = -\frac{L\pi}{T\left(\frac{1}{\delta_3^1} - \frac{1}{\delta_1^1}\right)}.$$

Воспользовавшись этим равенством, (94) и (83), находим

$$\left(\frac{\partial t}{\partial \pi}\right)_{p_{23}} = \frac{T}{L\pi\delta_1^1}. \quad (95)$$

Эта зависимость математически точная.

Сделаем теперь следующие допущения:

а.
$$\left(\frac{\partial t}{\partial \pi}\right)_{p_{23}} = \frac{\Delta t}{\pi};$$

б. $\delta_1^1 = \delta_2^1$ (т. е. плотности жидкости A^1 в чистой фазе 1 и в растворе одинаковы);

в. $L\pi=L$, где L скрытая теплота парообразования чистой жидкости A^1 в двухфазной системе жидкость—пар.

г. $\frac{\pi}{\partial_2^1} = nRT$, где n —число гр. молей вещества A^2 в единице объема раствора.

При этих допущениях (95) переходит в приближенную зависимость

$$\Delta t = \frac{nRT^2}{L}. \quad (96)$$

Можно прийти и к более точной зависимости, чем (96), если принять другую совокупность допущений.

§ 30. Основная зависимость для простейшей трехкомпонентной системы.

1°. Переходя к трехкомпонентным системам, ограничимся выводом закона распределения компонента A^3 между компонентами A^1 и A^2 , из которых один, напр. A^1 , предполагается в жидком состоянии, а другой может быть как в жидком, так и в газообразном состоянии.

Кроме того, или A^1 и A^2 должны предполагаться несмешивающимися, или должны быть отделены полупроницаемой перегородкой (Д), пропускающей только A^3 .

Из сказанного следует, что подлежащая рассмотрению „первичная“ система двухфазна: одна фаза—жидкая смесь $A^1 A^3$, а другая фаза—смесь $A^2 A^3$, могущая быть и жидкой и газообразной.

Здесь число компонентов $s=3$, число фаз $\varphi=2$, следовательно условия (24 б) не выполнено.

Чтобы получить систему τ , дополним первичную систему двумя фазами, тогда число фаз делается равным четырем и условие (24 б) будет удовлетворено.

2°. Итак наша система такова: перегородка Д отделяет жид-

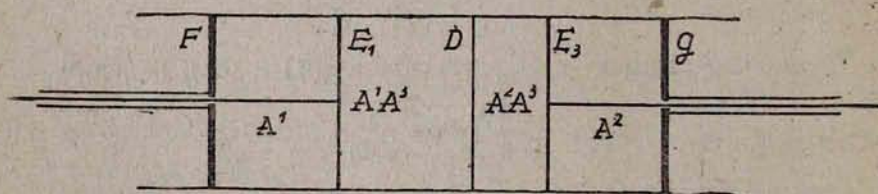


Рис. 3

кую смесь $A^1 A^3$ (фаза 2) от смеси $A^2 A^3$ (фаза 3). Полупроницаемый поршень E_1 отделяет чистую жидкость A^1 (фаза 1) от смеси $A^1 A^3$. Полупроницаемый поршень E_2 отделяет смесь $A^2 A^3$ от чистой фазы (4) A^2 , агрегатное состояние которой одинаково с состоянием смеси $A^2 A^3$.

Давление на чистые фазы (1 и 4) равно p_1 . Обозначим общий объем системы через V , а давления на фазы 2 и 3 через p_2 и p_3 .

Очевидно, $p_2 = \pi_2 + p_1$, $p_3 = \pi_3 + p_1$, где π_2 — осмотическое давление A^1A^2 , отделенной от A^1 полупроницаемым поршнем E_1 , а π_3 — осмотическое давление A^2A^3 , отделенной от A^2 полупроницаемым поршнем E_3 .

Очевидно, при обратимом элементарном изотермическом перемещении поршней F , E_1 , E_3 , G внешняя работа

$$dW = -p_1 d(V_1 + V_4) - p_2 dV_2 - p_3 dV_3 = -p_1 dV - \pi_2 dV_2 - \pi_3 dV_3 = \text{полн.}$$

дифф., следовательно, $V dp_1 + V_2 d\pi_2 - \pi_3 dV_3 = \text{полн. дифф.}$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial \pi_3}{\partial \pi_2}\right)_{t, p_1} = -\left(\frac{\partial V_2}{\partial V_3}\right)_{t, \pi_2, p_1}.$$

Производную в правой части можно определить, исходя из того, что поршни E_1 и E_3 непроницаемы для A^3 и поэтому его масса постоянна:

$$m^3 = \delta_2^3 V_2 + \delta_3^3 V_3 = \text{const},$$

где δ_2^3 и δ_3^3 — плотности A^3 в фазах 2 и 3.

Т. к. при $t = \text{const}$, $\pi_2 = \text{const}$, $p_1 = \text{const}$ плотности δ_2^3 и δ_3^3 постоянны, то

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial V_3}\right)_{t, \pi_2, p_1} = -\frac{\delta_3^3}{\delta_2^3}.$$

Таким образом

$$\left(\frac{\partial \pi_3}{\partial \pi_2}\right)_{t, p_1} = \frac{\delta_3^3}{\delta_2^3}. \quad (97)$$

Это и есть „закон распределения“ вещества A^3 между чистыми веществами A^1 и A^2 , в дифференциальной форме. Чтобы из (97) получить закон распределения Нернста, достаточно положить (для малых плотностей δ_2^3 и δ_3^3 ; следовательно для малых π_2 и π_3)

$$\left(\frac{\partial \pi_3}{\partial \pi_2}\right)_{t, p_1} = \frac{\pi_3}{\pi_2} = f(t, p_1).$$

Отсюда

$$\frac{\delta_3^3}{\delta_2^3} = f(t, p_1). \quad (98)$$

В (98) можно плотности заменить концентрациями, об этом см. § 31 стр. 44.

3°. Несколько замечаний.

Часто выводят „закон распределения“ Нернста из закона Генри. Однако, следует заметить, что общая дифференциальная форма (97) закона распределения вещества между другими двумя чистыми веществами гораздо проще общей зависимости (76)

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial p_{23}}\right)_t = 1 - \frac{\delta_1^1 (\delta_3^2 - \delta_2^2)}{\delta_2^1 \delta_3^2}, \quad (76)$$

из которой при дополнительных предположениях получается закон Генри (80)

$$\frac{\pi}{p_{23}} = \varphi(t) = \frac{\delta_2^2}{\delta_3^2} \quad (80)$$

в форме, аналогичной (98).

И действительно (76) содержит, кроме плотностей вещества A^2 , о распределении которого идет речь, еще и плотности вещества A^1 . Между тем в (98) входят только плотности вещества A^2 , распределение которого мы исследуем.

Затем. В законе Генри (80) отношение плотностей—функция только температуры. Между тем в законе распределения Нернста (98) отношения плотностей—функция температуры и давления.

Наконец, следует еще раз подчеркнуть, что зависимости (97) и (98) справедливы также в случае, когда одно из этих веществ или оба вещества в состоянии газа. (Однако, последний случай, когда A^1 и A^2 —газы, интереса не представляет).

Здесь я ограничился разбором наиболее простого случая.

Надо думать, что рассмотрение других трехкомпонентных систем (дополненных до 4 фаз) приведет к интересным результатам.

§ 31. О замене плотностей объемными концентрациями. Одной из особенностей ф.ф. типа (34), способствующей общности и простоте полученных результатов, является то, что в эти формулы входят плотности вместо обычно принятых в физической химии о объемных концентраций.

Чтобы это показать, заменим в какой-нибудь общей зависимости, напр., в (68) плотности концентрациями.

Для перехода от объемных плотностей к объемным же концентрациям необходимо знать молекулярные веса всех компонентов во всех фазах.

Обозначим объемную концентрацию буквой β , молекулярный вес буквой M . Так β_i^1 и M_i^1 означают объемную концентрацию и молекулярный вес компонента A^1 в i -той фазе.

Тогда
$$\beta_i^1 = \frac{\delta_i^1}{M_i^1}$$

или
$$\delta_i^1 = M_i^1 \beta_i^1.$$

Введя эти значения δ_i^2 и δ_i^3 в (68), получаем

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1} \right)_t = \frac{M_3^1 M_2^2 \beta_3^1 \beta_2^2 - M_2^1 M_3^2 \beta_2^1 \beta_3^2}{M_2^1 \beta_1^2 (M_3^1 \beta_3^1 - M_2^1 \beta_2^1) - M_1^1 \beta_1^1 (M_3^2 \beta_3^2 - M_2^2 \beta_2^2)}. \quad (99)$$

В тех случаях, когда

$$M_1^1 = M_2^1 = M_3^1; \quad M_1^2 = M_2^2 = M_3^2,$$

формула (99) принимает вид

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1} \right)_t = \frac{\beta_3^1 \beta_2^2 - \beta_2^1 \beta_3^2}{\beta_1^2 (\beta_3^1 - \beta_2^1) - \beta_1^1 (\beta_3^2 - \beta_2^2)}. \quad (100)$$

Отсюда следует, что при замене объемных плотностей объемными концентрациями формулы типа (34) и полученные из них результаты вполне сохраняют свой вид только тогда, если молекулярные веса одного и того же вещества одинаковы во всех фазах. В противном случае указанная замена приводит к появлению коэффициентов, благодаря которым формулы теряют простоту. В этом мы уже имели случай убедиться при выводе формулы Дюгем-Маргулеса: $\phi(90)$, содержащая объемные плотности, переходит в (91), в которой, благодаря замене плотностей концентрациями, появились коэффициенты $M_2^2 M_3^1$, $M_3^2 M_2^1$. Из (91) получается (92) только при условии, что $M_2^1 = M_3^1$, $M_2^2 = M_3^2$. Следовательно, формула Дюгем-Маргулеса верна только при этом ограничительном условии. Между тем, исходная формула (89) верна всегда (если $\delta_2^1 \ll \delta_3^1$, $\delta_2^2 \ll \delta_3^2$).

Введем в (87) вместо плотностей концентрации и заменим отношения σ отношениями σ'

$$\sigma'_2 = \frac{\beta_2^2}{\beta_2^1}, \quad \sigma'_3 = \frac{\beta_3^2}{\beta_3^1}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial p_{23}}{\partial p_1} \right)_t = - \frac{\beta_3^1 \beta_2^1}{\beta_1^1 M_1^1} \cdot \frac{\sigma'_3 M_2^1 M_3^1 - \sigma'_2 M_3^1 M_2^1}{\beta_3^2 M_3^2 - \beta_2^2 M_2^2}. \quad (101)$$

Отсюда заключаем:

$$(102) \left[\begin{array}{l} \text{При } t = \text{const и } (\beta_3^2 M_3^2 - \beta_2^2 M_2^2) \neq 0 \\ dp_{23} \text{ и } (\sigma'_3 M_2^1 M_3^1 - \sigma'_2 M_3^1 M_2^1) \\ \text{обращаются в 0 одновременно.} \end{array} \right.$$

(102)—точное выражение теоремы Гиббса—Коновалова посредством объемных концентраций компонентов.

Только при условии одинаковости молекулярных весов компонентов в обоих фазах двойной смеси ($M_2^1 = M_3^1$, $M_2^2 = M_3^2$)

$$(103) \left[\begin{array}{l} (102) \text{ переходит в следующее:} \\ \text{При } t = \text{const и } (\beta_3^2 - \beta_2^2) \neq 0 \\ dp_{23} \text{ и } (\sigma_3^1 - \sigma_2^1) \text{ обращаются в 0 одновременно.} \end{array} \right.$$

Вообще же мы видим, что (88) проще (102) и общее (103).

Таким образом очевидно, что в некоторых вопросах целесообразнее пользоваться объемными плотностями, а не объемными или другими концентрациями, зависящими от молекулярного веса.

VI. Основные соотношения теории смесей при наличии в них химических соединений

§ 32. Плотность атомов активных компонентов в смеси.

В § 17,2° при выводе равенств (47), (48) для ящика вант Гоффа предполагалось, что между компонентами A^1 , A^2 , A^0 , образующими однородную смесь (фаза В), реакция не происходит. Разберем теперь случай, когда

а. некоторые из компонентов („активные“ компоненты) вступают в реакцию, при чем продукт реакции— A^0 образует с остальными компонентами однородную смесь,

б. агрегатные состояния фаз—как и в § 17—могут быть различными.

В этом случае атомы любого активного компонента A^s образуют отчасти молекулы A^s , отчасти молекулы A^0 . Пусть весовая доля активного компонента A^s в продукте реакции A^0 будет α^s .

Если m^0 —масса A^0 , а m^s —вся масса молекул A^s в смеси, то масса атомов A^s в A^0 равна $\alpha^s m^0$,

масса всех атомов A^s в смеси равна $m^s + \alpha^s m^0$.

Обозначив через V объем смеси и переходя к плотностям, имеем плотность A^0 в смеси $\delta^0 = \frac{m^0}{V}$,

плотность компонента A^s в смеси $\delta^s = \frac{m^s}{V}$,

плотность атомов A^s в смеси $\delta_0^s = \frac{m^s + \alpha^s m^0}{V}$

$$\delta_0^s = \alpha^s \delta^0 + \delta^s. \quad (104)$$

Весовая доля α^s нейтрального (не участвующего в химическом соединении) компонента A^s в A^0 равна 0.

Сумма весовых долей активных компонентов в A^0 равна единице.

Следует подчеркнуть, что по предположению A^0 не образует новой фазы, а вместе со всеми компонентами дает однородную смесь. Следовательно, ящик вант Гоффа теперь, как и в § 17, является системой τ .

§ 33. Общие соотношения в случае смесей, содержащих химически активные компоненты.

1°. Компонент A^s содержится в двух фазах системы В и B_s .

Масса всех атомов A^s в этих фазах постоянна, т. е.

$$\alpha^s m^0 + m^s + m_s^s = \text{const.}$$

Здесь m_s^s —масса компонента A^s в фазе B_s . Плотность A^s в B_s

как и прежде, будем обозначать через δ_s . Тогда на основании (31) получим

$$(\alpha^s \delta^0 + \delta^s) dV + \delta_s dV_s = 0.$$

В соединении с (23), это дает

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = - \frac{\delta_s^s}{\alpha^s \delta^0 + \delta^s} \quad (105)$$

или, если ввести „плотность атомов A^s в смеси“, то по (104)

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = - \frac{\delta_s^s}{\delta_0^s}. \quad (106)$$

(105) и (106) справедливы при любом значении индекса s .

Пользуясь (105) или (106) и тождеством

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p} \right)_{t, p_k} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial p_k} \right)_{t, p_s} \cdot \left(\frac{\partial p_k}{\partial p_s} \right)_{t, p} = -1,$$

получим

$$\left(\frac{\partial p_k}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_c} = - \frac{(\alpha^s \delta^0 + \delta^s) \delta_k^k}{(\alpha^k \delta^0 + \delta^k) \delta_s^s} \quad (107)$$

или, по (104)

$$\left(\frac{\partial p_k}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_c} = - \frac{\delta_0^s \delta_k^k}{\delta_0^k \delta_s^s}. \quad (108)$$

Из полученных зависимостей (105) и (106) представляют обобщения (47), а (107) и (108)—обобщения (48) и отличаются от (47) и (48) только тем, что плотность компонента в смеси заменена плотностью атомов компонента в смеси.

2°. Положив $p - p_s = \pi_s$,

получим две следующие зависимости, соответственно являющиеся обобщениями (57) и (58)

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{\delta_0^s - \delta_s^s}{\delta_s^s}; \quad (109)$$

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial p} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{\delta_0^s - \delta_s^s}{\delta_0^s}. \quad (110)$$

Наконец, обобщение важной зависимости (60) напишется так:

$$\frac{1}{\delta_s^s} \left(\frac{\partial \delta_0^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{1}{\delta_k^k} \left(\frac{\partial \delta_0^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_c}. \quad (111)$$

3°. Заключение, которые на основании ф.ф. (105)—(111) можно сделать относительно произвольных смесей активных компонентов, здесь не приводятся, так как к ним легко прийти и непосредственно из ф.ф. (105)—(111) и из полученных на основании ф.ф. (47) и (48) заключений, заменив в последних слова „плотность компонента в смеси“ словами „плотность атомов компонента в смеси“.

Нужно, наряду с большей общностью результатов, вытекающих из ф. (105)—(111), отметить и то, что каждое из этих соотношений содержит, по крайней мере, три плотности (см., напр., (105)): плотность компонента в однокомпонентной фазе, плотность компонента в смеси, плотность химического соединения (А) в смеси.

Ввиду этого без дополнительных связей между этими плотностями, или между плотностями и давлениями, заключения, к которым приводят равенства (105)—(111), могут быть только качественного характера.

§ 34. Теория равновесия и смещения равновесия однородных смесей идеальных газов.

1°. Соотношения (105)—(111) значительно упрощаются, когда в ящике вант Гоффа все однокомпонентные фазы и смесь, с содержащимся в ней химическим соединением, являются идеальными газами.

Правда, в случае идеальных газов зависимости (105)—(111) не приводят к существенно новым результатам, но одни из них новы по форме, а другие, получение которых иным способом потребовало бы усилий, здесь выводятся очень просто.

Наконец, некоторые из результатов оказываются справедливыми и для более общего случая, когда продукт реакции получается в конденсированном состоянии.

2°. Упрощение равенств (105)—(111) в случае системы идеальных газов прежде всего обуславливается ф. (55), согласно которой

$$\delta_s^g = \delta_s^s, \quad (55)$$

т. е. плотность газа в смеси равна его плотности в однокомпонентной фазе.

Кроме того, если обозначить парциальное давление химического соединения A^0 через p_s , то общее давление в смеси

$$p = p_0 + \sum_{\sigma=1}^{\sigma=c} p_{\sigma}$$

$$\text{и} \quad \pi_s = p - p_s = p_0 + (p_1 + \dots + p_{s-1} + p_{s+1} + \dots + p_c).$$

Поэтому при

$$dp_1 = dp_2 = \dots = dp_{s-1} = dp_{s+1} = \dots = dp_c = 0$$

имеем

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial p_s} \right)_{t, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \left(\frac{\partial p_0}{\partial p_s} \right)_{t, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c}. \quad (112)$$

Теперь, согласно (55) и (112), (109) переписывается так

$$\left(\frac{\partial p_0}{\partial p_s} \right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{\alpha_s \delta^0}{\delta_s^s}. \quad (113)$$

(113) справедлива при всех значениях индекса s .

Воспользовавшись этим, получим из (113)—тем же путем, который привел от (105) к (107)—

$$\left(\frac{\partial p_k}{\partial p_s}\right)_{t, p_0, p_1, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = -\frac{\alpha_s \delta_k^k}{\alpha^k \delta_s^s}. \quad (114)$$

Вместо (105) и (107) имеем

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p}\right)_{t, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{\delta_s^s}{\alpha^s \delta^0 + \delta_s^s}; \quad (115)$$

$$\left(\frac{\partial p_k}{\partial p_s}\right)_{t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = -\frac{(\alpha^s \delta^0 + \delta_s^s) \delta_k^k}{(\alpha^k \delta^0 + \delta_k^k) \delta_s^s}. \quad (116)$$

3°. Характерной чертой только что полученных равенств (113)—(116) является некоторая неопределенность, делающая их более гибкими.

Действительно, при постоянной температуре давление каждого газа зависит от его массы и объема. Между тем в равенствах (113)—(116) нет никаких указаний относительно масс и объемов газов.

Разберем, например, (113). Это равенство устанавливает определенное соответствие между изменениями давлений p_s и p_0 газов A^s и A^0 . Одно и то же изменение p_0 возможно как при постоянном объеме газа A^0 , так и при его постоянной массе. Но при постоянной массе газа A^0 реакция невозможна, а при постоянном объеме изменение давления p_0 возможно только при изменении массы A^0 , т. е. при реакции.

То же имеет место и в равенствах (114)—(116).

Таким образом, (113) и (114) будут служить критериями возникновения реакции в равновесной газовой смеси при изменении давления одного из участвующих в ней газов, если считать постоянным

в (113) объем V газа A^0 ,

а в (114) объем $V + V_k$ газа A^k .

Аналогичные дополнительные условия, совместимые с постоянством температуры и соответствующих давлений, придется ввести и при пользовании (115) и (116).

§ 35. Некоторые из результатов, к которым приводят законы (113)—(116) смещения равновесия.

1°. Отметив индексами v и $v + v_k$ постоянство соответствующих объемов, имеем вместо (113) и (114)

$$\left(\frac{\partial p_0}{\partial p_s}\right)_{t, v, p_1, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_c} = \frac{\alpha^s \delta^0}{\delta_s^s}; \quad (117)$$

$$\left(\frac{\partial p_k}{\partial p_s}\right)_{t, v+v_k, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_s} = -\frac{\alpha^s \delta_k^k}{\alpha^k \delta_s^s} \quad (118)$$

(117) означает следующее:

(119) [Изотермическое увеличение плотности (или парциального давления) одного из газов, образующих A^0 , при постоянстве парциальных давлений других газов в смеси, сопровождается образованием нового количества A^0 .

(120) [Изотермическое увеличение плотности нейтрального газа, не изменяет количества газа A^0 .

Эти заключения следуют непосредственно из того, что если A^s —активный газ,

$$\alpha^s > 0, \quad \frac{\alpha^s \delta^0}{\delta^s} > 0,$$

а если газ A^s —нейтральный, $\alpha^s = 0$.

Смысл (118) таков:

121) [Если при изотермическом изменении плотностей только двух активных газов плотность соединения A^0 должна остаться постоянной, то эти изменения должны быть разных знаков.

2°. Различные применения законов (113)—(116) изотермическо, го смещения равновесия мною даны в других местах:

а. Показано (в 1935 г.)⁷, что в (113)—(116) содержится в качестве частного случая следующий результат Этьенна⁸, завершивший дискуссию, (1932—1934; Лешателье, Этьенн, Фершаффельт Постумус и другие), касавшуюся закона модерации Лешателье.

При постоянном объеме или постоянном общем давлении смеси идеальных газов изотермическое увеличение количества одного из образующих газов вызывает ту реакцию, вследствие которой увеличивается количество соединения.

Впоследствии этот результат Этьенна подтвержден также De Donder-ом и van Rysselberghe в книге, вышедшей в 1936 г.⁹.

б. Интегрированием (117) и (118) получено в конечном виде условие равновесия смеси идеальных газов, между которыми возможна реакция.

в. Показано, что соотношение (118) справедливо и в том случае, когда продукт реакции получается в твердом или жидком агрегатном состоянии и не может существовать в газообразном состоянии.

В этом случае интегрирование тоже приводит к условию равновесия в конечном виде.

VII. О законах обратимой адсорбции

В этой главе рассмотрены некоторые из систем, в которых работа совершается не только при изменении объема системы или объемов ее отдельных частей, но и при изменении поверхности.

Предполагается, что поверхность плоская, и в последующем под „изменением поверхности“ нужно понимать изменение ее площади.

§ 36. Бинарные системы с капиллярной фазой.

1°. В силу молекулярного строения тонкий слой, прилегающий к поверхности раздела, всегда оказывается неоднородным. Ввиду крайней малости толщины пограничного слоя, можно представить эквивалентный ему однородный слой той же толщины.

„Эквивалентный“ слой ввиду однородности и ввиду отличия от свойств остальной массы должен рассматриваться, как отдельная фаза.

Таким образом то, что мы, пренебрегая особенностями пограничного слоя, считаем за одну фазу, нужно рассматривать, как совокупность двух фаз, т. е. как бинарную систему.

При этом одной из фаз является „эквивалентный“ слой, а другой—вся остальная однородная масса. Первая фаза называется поверхностной или капиллярной, а вторую назовем объемной или основной.

2°. Механические свойства жидкого пограничного слоя одинаковы со свойствами растянутой резиновой пленки. Поэтому равновесие поверхностной фазы возможно только при наличии равномерно распределенного по ее боковой поверхности отрицательного (т. е. растягивающего) давления, параллельного плоскости раздела.

Пренебрегая полем земного тяготения и предполагая систему расположенной вне какого-нибудь другого силового поля, мы видим, что кроме обычного нормального давления (p), одинакового во всех точках обеих фаз, к боковой поверхности капиллярной фазы приложено еще равномерно распределенное отрицательное давление π .

Следовательно, число r различных давлений на рассматриваемую бинарную систему равно 2 ($r=2$).

3°. Пусть индекс 1 относится к объемной фазе, а индекс 2—к капиллярной. Тогда плотности компонента A^* рассматриваемой бинарной системы будут

$$\delta_1^* = \frac{m_1^*}{V_1}, \quad \delta_2^* = \frac{m_2^*}{V_2}.$$

Обыкновенно, пренебрегая малой толщиной капиллярной фазы, вводят вместо отрицательного давления π поверхностное натяже-

ние σ , а плотность δ_2^* и разность плотностей $\delta_2^* - \delta_1^*$ заменяют поверхностной плотностью

$$\varepsilon_2^* = \frac{\delta_2^* V_2}{\omega}$$

и избыточной поверхностной плотностью

$$\varepsilon^* = \frac{(\delta_2^* - \delta_1^*) V_2}{\omega},$$

где ω — площадь плоскости раздела.

Математический прием, переводящий π в σ , а δ_2^* и $(\delta_2^* - \delta_1^*)$ в ε_2^* и ε^* , общезвестен.

§ 37. „Третья фаза“. Система трех фаз и ее вариантность.

1°. Поверхностное натяжение и избыточная плотность ε^* зависят от того тела, которое расположено по другую сторону плоскости раздела. Назовем это тело третьей фазой (фаза 3), имея в виду, что термин адсорбент не всегда применим.

Так, например, если бинарная система однокомпонентна, то этот компонент, в другом агрегатном состоянии, находясь по другую сторону поверхности раздела, не будет адсорбентом.

В связи с веществом фазы 3 можно представить два случая:

а. фаза 3 образована некоторыми из компонентов бинарной системы;

б. фаза 3 — химически чистое тело, не содержащее компонентов, образующих первую (объемную) фазу, и поэтому может считаться однокомпонентной.

В случае б. будем предполагать, что вещество фазы 3 может присутствовать в капиллярной фазе (фаза 2) или в виде химического соединения с некоторыми из компонентов бинарной системы, или образуя с компонентами бинарной системы однородную смесь.

2°. Систему, состоящую из фаз 1, 2 и 3, назовем „системой трех фаз“. Определим вариантность этой системы в только что рассмотренных случаях а. и б.

Так как фазы 1, 2, 3 друг от друга ничем не отделены, то каждый компонент имеет по одной области изоляции. Следовательно, (18) применима и т. к. число фаз $\varphi=3$, число различных давлений $\gamma=2$ (при чем вместо давления π рассматривается поверхностное натяжение σ), то, обозначив через c число компонентов, имеем для обоих случаев (а. и б.).

$$v = c - 3 + 2 + 1 = c. \quad (121)$$

Например, если система трех фаз — однокомпонентна и фазы 1 и 3 отличаются только своими агрегатными состояниями, то $c=1$, вариантность равна единице и поверхностное натяжение в такой системе оказывается функцией одной только температуры.

§ 38. Адсорбция в случае, когда бинарная система однокомпонентна.

1°. Пусть бинарная система—однокомпонентна и фаза 3—химически чистое тело, т. е. тоже может считаться однокомпонентной. Обозначим эти компоненты соответственно через A^1 и B^2 . В системе трех фаз $s=2$ и по (121) $v=2$.

Приняв за параметры $\bar{p}$ и t , имеем

$$\sigma = \sigma(p, t), \quad \delta_1^1 = \psi_1(p, t), \quad \varepsilon_2^1 = F(p, t). \quad (122)$$

2°. Обозначим объем всей системы через V , а площадь плоскости раздела—через ω . При обратимом изотермическом элементарном изменении v и ω внешняя работа

$$dW = -pdV + \sigma d\omega$$

есть полный дифференциал.

Поэтому

$$Vdp + \sigma d\omega = \text{полн. дифф.}$$

$$\text{Отсюда} \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_{t, \omega} = \left(\frac{\partial V}{\partial \omega} \right)_{t, p}. \quad (123)$$

Согласно (122) плотность δ_1^1 основной фазы, поверхностная плотность ε_2^1 капиллярной фазы и избыточная плотность ε^1 , которую теперь можно назвать плотностью адсорбции, зависят только от t и p .

Поэтому, дифференцируя равенство

$$\delta_1^1 V + \varepsilon^1 \omega = m^1 = \text{const} \quad (124)$$

при $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$, следует δ_1^1 и ε^1 тоже считать постоянными. Тогда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \omega} \right)_{t, p} = - \frac{\varepsilon^1}{\delta_1^1}.$$

А так как по (122) σ тоже зависит только от t и p , то (отбросив индекс ω) имеем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_{t, \omega} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_t. \quad (125)$$

Окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_t = - \frac{\varepsilon^1}{\delta_1^1}. \quad (126)$$

(126) аналогична формуле (46) Пойнтинга, при чем избыточному давлению π и разности $\delta_2^1 - \delta_1^1$ плотностей соответствуют в (126) поверхностное натяжение σ и избыточная поверхностная плотность (плотность адсорбции) ε^1 .

Так как δ_1^1 всегда положительна, знак производной $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_t$ в (126) определяется знаком ε^1 .

Поверхностное натяжение может не зависеть от давления только в том случае, если плотность адсорбции равна 0^{10} .

3°. В частном случае, когда основная фаза 1 состоит из однокомпонентного идеального газа, плотность δ_1^1 может принимать и очень малые значения, близкие к 0.

Пусть при $\delta_1^1=0$, $\sigma=\sigma_0$. При изотермическом увеличении плотности (и давления p) должно изменяться и поверхностное натяжение. Допустим небольшому значению δ_1^1 соответствует значение σ поверхностного натяжения.

Заменив касательную в начальной точке кривой

$$\sigma=\psi(t=\text{const}, p)$$

хордой, имеем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_t = -\frac{\sigma - \sigma_0}{p} = \varphi(t),$$

или по (126)

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{p} = \frac{\varepsilon^1}{\delta_1^1} = -\varphi(t). \quad (127)$$

Отсюда

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\varepsilon^1} = \frac{p}{\delta_1^1} = \frac{RT}{M_1^1}, \quad (128)$$

где M_1^1 —молекулярный вес газа в основной фазе (127)—аналог закона Генри, а (128)—аналог закона вант Гоффа.

При этом осмотическому давлению соответствует разность $\sigma_0 - \sigma$ поверхностных натяжений чистого адсорбента и адсорбента в присутствии идеального газа; а плотности растворенного вещества соответствует плотность ε^1 адсорбции.

Если в капиллярной фазе молекулярный вес газа такой же, как и в основной фазе, то можно (128) переписать так:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\beta_2^1} = RT, \quad (129)$$

где β_2^1 избыточная поверхностная концентрация (или концентрация адсорбции).

§ 39. Адсорбция в случае, когда адсорбируемое вещество вступает в реакции с адсорбентом

Зависимость (126) была получена в предположении, что капиллярная фаза образована только веществом A^1 , из которого состоит фаза 1.

Предположим, что вещество A^1 может вступить в капиллярной фазе в химическое соединение с A^2 , тогда капиллярная фаза будет представлять смесь веществ A^1 , A^2 и их химического соединения A^0 .

Пусть m_2^0 масса соединения A^0 в капиллярной фазе, ε_2^0 —его поверхностная плотность в этой фазе, а α_2^1 —весовая доля A^1 в A^0 . Тогда масса A^0 будет $\varepsilon_2^0 \omega$, а масса A^1 в A^0 равна $\alpha_2^1 \varepsilon_2^0 \omega$.

Поэтому масса A^1 во всей системе теперь выразится не суммой (124)

$$\delta_1^1 V + \varepsilon^1 \omega, \quad (124)$$

а суммой

$$\delta_1^1 V + \varepsilon^1 \omega + \alpha_2^1 \varepsilon_2^0 \omega. \quad (130)$$

Так как вариантность системы трех фаз не зависит от того, вступают A^1 и A^2 в химическое соединение или нет, то и при наличии соединения A^0 система будет бивариантной. Следовательно, при $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$, δ_1^1 , ε^1 и ε_2^0 будут постоянными и (130) даст

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \omega} \right)_{t, p} = - \frac{\varepsilon^1 + \alpha_2^1 \varepsilon_2^0}{\delta_1^1}. \quad (131)$$

(123) и (131) приведут теперь к зависимости

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_t = - \frac{\varepsilon^1 + \alpha_2^1 \varepsilon_2^0}{\delta_1^1}, \quad (132)$$

которая переходит в (126) при $\varepsilon_2^0 = 0$.

$$\text{Сумма} \quad \varepsilon^1 + \alpha_2^1 \varepsilon_2^0 = \varepsilon_0^1$$

представляет избыточную поверхностную плотность компонента A^1 , как химически свободного, так и химически связанного. Воспользовавшись этим обозначением, можем переписать (132) в виде, совпадающем с (126)

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_t = - \frac{\varepsilon_0^1}{\delta_1^1}. \quad (133)$$

§ 40. Адсорбция из смеси идеальных газов.

1°. Представим ящик вант Гоффа, в котором каждое из отделений $B_1, \dots, B_n$ содержит по одному идеальному газу $A^1, \dots, A^n$, а отделение B включает три фазы:

основную фазу 1, состоящую из смеси газов A^1, A^2, A^n ,
капиллярную фазу 2,
адсорбент (фаза 3).

Предположим, что имеет место случай б., когда адсорбент образован не компонентами $A^1, \dots, A^n$, а является химически чистым телом A^{n+1} и может считаться однокомпонентным.

В нашей системе давление на отделения B_i и B равны p_i и p ; кроме того, имеется отрицательное давление π на боковую поверхность капиллярной фазы.

Таким образом, число различных давлений

$$r = n + 2.$$

Числа компонентов и фаз суть

$$c = n + 1, \varphi = n + 3.$$

Поэтому по (18)

$$v = c - \varphi + r + 1 = c - n + 1.$$

2°. Обозначим объемы отделений В и В_k через v и v_k.

Газ A^k занимает объем v + v_k.

При обратимом элементарном изотермическом изменении объемов v + v₁, v + v₂, ... v + v_n и площади ω адсорбента

$$dF = \sigma d\omega - \sum_{p=1}^{p=n} p_p d(v + v_p),$$

где F — свободная энергия системы.

Следовательно,

$$\sigma d\omega + (v + v_k) dp_k - \sum_{i=1}^{k-1} p_i d(v + v_i) - \sum_{k+1}^n p_i d(v + v_i) = \text{полн. дифф.}$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_k} \right)_{t, \omega, p_i} = \left(\frac{\partial (v + v_k)}{\partial \omega} \right)_{t, p_k, p_i}, \quad (134)$$

где индексом p_i обозначено постоянство всех давлений

$$p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_n.$$

Так как по (18) вариантность системы равна v = c - n + 1, то при постоянстве температуры и всех давлений p₁, p₂, ..., p_k, ..., p_n будут постоянными также все объемные плотности δ₁^k, δ₂^k, ..., δ₁ⁿ, все поверхностные плотности и плотности адсорбции (избыточные поверхностные плотности).

Ввиду этого (134) приведет, подобно (123), к равенству

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_k} \right)_{t, p} = - \frac{\varepsilon_2^k}{\delta_1^k}, \quad (135)$$

если вещество Aⁿ⁺¹ не дает в капиллярной фазе химического соединения с A^k.

Здесь δ₁^k — плотность газа A^k в основной фазе; т. к. газы идеальные, то δ₁^k равна плотности этого газа в В_k, ε₂^k — плотность адсорбции газа A^k.

Если же вещество Aⁿ⁺¹ вступает в капиллярной фазе в химическое соединение с A^k, то, подобно (133),

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_k} \right)_{t, p_i} = - \frac{\varepsilon_2^k + \alpha_2^k \varepsilon_2^0}{\delta_1^k} = - \frac{\varepsilon_0^k}{\delta_1^k}, \quad (136)$$

где ε^k — избыточная плотность химически свободного газа A^k ,

ε_2^0 — поверхностная плотность химического соединения A^0 ,

σ_2^k — весовая доля A^k в этом соединении,

а ε_0^k — избыточная поверхностная плотность газа A^k , как химически свободного, так и химически связанного.

3°. Из (135) и (136) легко выводятся аналоги законов Генри и Вант Гоффа, вполне совпадающие по форме с (127) и (128).

Обозначим через σ_k поверхностное натяжение, когда в смеси основной фазы вовсе отсутствует газ A^k . Тогда, подобно (127) и (128), получим из (135) и (136)

$$\frac{\sigma_k - \sigma}{p_k} = \frac{\varepsilon^k}{\partial_1^k} = \varphi_k(t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_k); \quad (137)$$

$$\frac{\sigma_k - \sigma}{p_k} = \frac{\varepsilon_0^k}{\partial_1^k} = \varphi_k(t, p_1, \dots, p_{k-1}, p_{k+1}, \dots, p_k); \quad (138)$$

или
$$\frac{\sigma_k - \sigma}{\varepsilon^k} = \frac{p_k}{\partial_1^k} = \frac{RT}{M_1^k}; \quad (139)$$

$$\frac{\sigma_k - \sigma}{\varepsilon_0^k} = \frac{p_k}{\partial_1^k} = \frac{RT}{M_1^k}. \quad (140)$$

Возможно, что в капиллярной фазе молекула A^k полимеризуется, деполимеризуется, распадается на атомы и т. д. Во всех этих случаях молекулярный вес M_2^k газа A^k в капиллярной фазе будет отличаться от его молекулярного веса M_1^k в основной фазе.

Введя вместо поверхностной плотности и плотности адсорбции поверхностную концентрацию β_2^k (число гр. молей на единицу поверхности) и концентрацию адсорбции β^k , имеем

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_2^k &= M_2^k \beta_2^k, \\ \varepsilon_0^k &= M_2^k \beta^k + M^0 \alpha_2^k \beta^0. \end{aligned} \right\} \quad (141)$$

Заменим весовую долю α_2^k молярной долей γ_2^k

$$\alpha_2^k = \gamma_2^k \frac{M_1^k}{M^0}$$

Тогда
$$\varepsilon_0^k = M_2^k \beta^k + M_1^k \gamma_2^k \beta^0. \quad (142)$$

В предположении, что $M_2^k = M_1^k$,
(141) и (142) дадут

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon^k &= M_1^k \beta^k, \\ \varepsilon_0^k &= M_1^k \beta_0^k, \end{aligned} \right\} \quad (143)$$

где
$$\beta_0^k = \beta^k + \gamma_2^k \beta^0.$$

Это позволит несколько упростить аналоги (139) и (140) законов вант Гоффа:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sigma_k - \sigma}{\rho_k} &= RT, \\ \frac{\sigma_k - \sigma}{\rho_0} &= RT. \end{aligned} \right\} \quad (144)$$

§ 41. Законы взаимного влияния адсорбируемых газов (законы совместной адсорбции)

Очевидно, тем же путем, который привел к зависимостям (135) и (136), можно получить и следующие:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_s} \right)_{t, p_i} = - \frac{\varepsilon_2^s}{\delta_1^s}, \quad (145)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_s} \right)_{t, p_i} = - \frac{\varepsilon_1^s + \alpha_2^s \varepsilon_2^0}{\delta_1^s} = - \frac{\varepsilon_0^s}{\delta_1^s}, \quad (146)$$

где индексом (p_i) обозначено постоянство всех давлений

$$p_1, p_2, \dots, p_{s-1}, p_{s+1}, \dots, p_k$$

кроме p_s .

Так как вариантность нашей системы

$$v = n + 1,$$

то поверхностное натяжение можно рассматривать как функцию температуры и всех давлений $p_1, p_2, \dots, p_n$, т. е.

$$\sigma = \varphi(t, p_1, p_2, \dots, p_k), \quad (147)$$

За аргументы вместо давлений можно взять и соответствующие плотности $\delta_1^1, \delta_1^2, \dots, \delta_1^n$.

Из (147) следует, что

$$\left(\frac{\partial}{\partial p_s} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_k} \right) \right)_{t, p_i} = \left(\frac{\partial}{\partial p_k} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p_s} \right) \right)_{t, p_i},$$

или на основании (136) и (146)

$$\left(\frac{\partial \frac{\varepsilon_0^k}{\delta_1^k}}{\partial p_s} \right)_{t, p_i} = \left(\frac{\partial \frac{\varepsilon_0^s}{\delta_1^s}}{\partial p_k} \right)_{t, p_i}. \quad (148)$$

Производная в левой части (148) берется при постоянных t и p_k и поэтому δ_1^k следует рассматривать как постоянную. Таким же образом в правой части (148) нужно рассматривать как постоянную δ_1^s . Поэтому (148) упростится

$$\frac{1}{\delta_1^k} \left(\frac{\partial \varepsilon_0^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_i} = \frac{1}{\delta_1^s} \left(\frac{\partial \varepsilon_0^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_i}. \quad (149)$$

В основание вывода (149) положена обратимость адсорбции и принято, что основная фаза — смесь идеальных газов. Никаких дру-

гих допущений, могущих ограничить полученный результат, не сделано.

Предполагается, что адсорбируемые газы могут в капиллярной фазе образовать химические соединения с адсорбентом. Для тех газов, которые в химические соединения с адсорбентом не вступают, нужно положить весовую долю $\alpha=0$.

Из (149) можно сделать ряд заключений, которые и приводятся ниже.

Частный вид (149) для случая, когда адсорбируемые газы не вступают в химические соединения с адсорбентом, и соответствующие заключения выведены мною в другом месте¹¹.

Эти заключения вполне аналогичны законам совместного растворения § 20.

§ 42. Некоторые следствия ф (149).

1°. Производные $\left(\frac{\partial \varepsilon_0^k}{\partial p_s}\right)_{t, p_i}$ и $\left(\frac{\partial \varepsilon_0^s}{\partial p_k}\right)_{t, p_i}$

всегда имеют один и тот же знак (так как ε_1^k и ε_1^s положительны). Следовательно, изотермическое увеличение парциального давления p_s при постоянстве всех других давлений вызывает такого же знака изменение плотности адсорбции газа A^k из смеси, каков знак изменения плотности ε_0^s адсорбции газа A^s при изотермическом увеличении p_k , когда все остальные давления постоянны,

В частности, если прибавление газа A^s к чистому газу A^k уменьшает ε_0^k (как это обычно имеет место и утверждается правилом вытеснения), то прибавление газа A^k к чистому газу A^s должно уменьшить ε_0^s .

2°. Присутствие в основной фазе неадсорбируемого газа или изменение плотности такого газа несколько не влияет на плотности адсорбции других газов.

В самом деле пусть A^k не адсорбируется; тогда

$$\varepsilon_0^k=0 \text{ и } \left(\frac{\partial \varepsilon_0^k}{\partial p_s}\right)_{t, p_i}=0 \text{ постоянно.}$$

Поэтому, согласно (149),

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_0^s}{\partial p_k}\right)_{t, p_i}=0 \text{ также}$$

$$s=1, 2, \dots, k-1, k+1, \dots, n.$$

3. В случае отрицательной адсорбции A^k, ε_0^k должна иметь некоторый предел, так как в противном случае поверхностная плотность A^k в капиллярной фазе могла бы оказаться отрицательной.

Это соображение приводит к мысли, что в некоторых случаях функция $\varepsilon_0^k = \psi_k(t = \text{const}, p_i = \text{const}, p_s)$ может иметь экстремум.

(149) не дает возможности ни установить существование экстремума, ни выяснить его характер. Однако, на основании (149) можно утверждать, что если $\varepsilon_0^k = \psi_k(t = \text{const}, p_i = \text{const}, p_s)$ имеет экстремум, то и функция

$$\varepsilon_0^s = \varphi_s(t = \text{const}, p_i = \text{const}, p_k) \\ s=1, 2, \dots k-1; k+1, \dots n$$

тоже должна иметь экстремум, причем экстрема всех этих функций наступают одновременно.

Действительно, при экстремуме $\varepsilon_0^k \quad \left(\frac{\partial \varepsilon_0^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_i} = 0$,
но тогда, по (149),

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_0^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_i} = 0; \quad s=1, 2, \dots k-1, k+1, \dots n.$$

4°. (149) можно переписать так:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_0^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_i} : \left(\frac{\partial \varepsilon_0^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_i} = \delta_1^k : \delta_1^s. \quad (150)$$

Отношение производных в левой части (150) вовсе не зависит от природы газов, образующих основную фазу, и вполне определяется отношением объемных плотностей A^k и A^s .

Всегда можно в (150) считать, что

$$(dp_s)_{t, p_i} = (dp_k)_{t, p_i},$$

тогда

$$(d\varepsilon_0^k)_{t, p_i} : (d\varepsilon_0^s)_{t, p_i} = \delta_1^k : \delta_1^s.$$

Или, предположив изменения давлений конечными, но очень малыми, получим

$$\text{при } (\Delta p_s)_{t, p_i} = (\Delta p_k)_{t, p_i},$$

$$(\Delta \varepsilon_0^k)_{t, p_i} : (\Delta \varepsilon_0^s)_{t, p_i} = \frac{\delta_1^k}{\delta_1^s}. \quad (151)$$

Это означает, что если каждый раз изменять только парциальное давление одного из газов основной фазы p_s и p_k , то вызванные одинаковыми, но малыми изменениями давлений p_s и p_k приращения плотностей адсорбции $\Delta \varepsilon_0^k$ и $\Delta \varepsilon_0^s$ прямо пропорциональные объемным плотностям этих газов.

Из (150) следует также, что при $\delta_1^s = 0$ (практически при очень малой δ_1^s),

или $\left| \left(\frac{\partial \varepsilon_0^k}{\partial p_s} \right)_{t, p_i} \right| = \infty,$

или $\left(\frac{\partial \varepsilon_0^s}{\partial p_k} \right)_{t, p_i} = 0.$

Первое предположение означает, что изотермическое введение в основную фазу очень малого количества нового газа при постоянстве всех других парциальных давлений вызывает резкое изменение плотностей ε_0^k адсорбции тех газов, объемные плотности ε_1^k которых не очень малы.

Смысл же второго предположения таков:

Изотермическое введение в основную фазу нового количества газа, плотность которого в основной фазе не очень мала, почти не изменяет плотности адсорбции тех газов, объемные плотности которых в основной фазе очень малы (в предположении, что кроме давления вводимого газа все другие парциальные давления остаются постоянными).

5°. В главе V § 31 было показано, что в ряде случаев выражения закономерностей посредством плотностей общее выражений посредством концентраций. Это имеет место и здесь.

Предположим, что молекулярный вес адсорбированного газа одинаков с его молекулярным весом в основной фазе. Тогда, заменив плотности ε_1^k и ε_0^k объемной и поверхностной концентрациями β_1^k , β_0^k , имеем вместо (149)

$$\frac{1}{\beta_1^k} \left(\frac{\partial \beta_0^k}{\partial \beta_1^k} \right)_{t, p_i} = \frac{1}{\beta_1^s} \left(\frac{\partial \beta_0^s}{\partial \beta_1^s} \right)_{t, p_i} \quad (152)$$

При малых β_1^k и β_0^k ; β_1^s можно частные производные

$$\left(\frac{\partial \beta_0^k}{\partial \beta_1^k} \right)_{t, p_i}, \quad \left(\frac{\partial \beta_0^s}{\partial \beta_1^s} \right)_{t, p_i}$$

заменить соответственно отношениями

$$\frac{\Delta \beta_0^k}{\beta_1^k} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta \beta_0^s}{\beta_1^s}.$$

При этом (152) дает:

$$(\Delta \beta_0^k)_{t, p_i} = (\Delta \beta_0^s)_{t, p_i} \quad (153)$$

Чтобы кратко формулировать этот результат, назовем соответственно φ_s , φ_k , φ' те основные фазы, в которых при одинаковой температуре концентрации газов $A^1, A^2, \dots, A^k, \dots, A^s, A^n$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{суть} & \beta_1^1 & \beta_1^2 \dots & \beta_1^k, \dots & 0 & \beta_1^s & (\varphi_s) \\ & \beta_1^1 & \beta_1^2 \dots & 0 \dots & \beta_1^s & \beta_1^n & (\varphi_k) \\ & \beta_1^1 & \beta_1^2 \dots & \beta_1^k \dots & \beta_1^s & \beta_1^n & (\varphi'). \end{array}$$

Концентрации адсорбции газа A^k в φ_k и газа A^s в φ_s обозначены нами уже через β_0^k и β_0^s .

Концентрации адсорбции этих же веществ в φ' обозначим соответственно через $(\beta_0^k)'$, $(\beta_0^s)'$.

Тогда $\Delta \beta_0^k = (\beta_0^k)' - \beta_0^k$, $\Delta \beta_0^s = (\beta_0^s)' - \beta_0^s$.

Согласно (153) можем написать

$$(\beta_0^k)' - \beta_0^k = (\beta_0^s)' - \beta_0^s = \Delta\beta,$$

и поэтому

$$\frac{(\beta_0^k)'}{(\beta_0^s)'} = \frac{\beta_0^k + \Delta\beta}{\beta_0^s + \Delta\beta}. \quad (154)$$

Отсюда следует, что если

а. $\frac{\beta_0^k}{\beta_0^s} > 1,$

б. $\Delta\beta$ настолько мало, что $(\beta_0^s)'$ и β_0^s (а, значит, также $(\beta_0^k)'$ и β_0^k) имеют один и тот же знак,

то $\frac{(\beta_0^k)'}{(\beta_0^s)'} > 1$ тоже.

Этот последний результат обобщает и уточняет следующее эмпирическое правило:

Если химически чистый газ A^k адсорбируется больше химически чистого газа A^s , то и из их смеси A^k адсорбируется больше A^s .

Результаты этого параграфа почти дословно взяты из другой моей работы¹².

Но есть существенная разница: в предыдущей работе возможность реакции между адсорбируемым газом и адсорбентом не предусмотрена, а теперь, наоборот, все следствия выведены в предположении, что в капиллярной фазе адсорбируемые газы вступают в химические соединения с адсорбентом.

В ы в о д ы.

1. Рассмотрены неоднородные однокомпонентные и многокомпонентные системы, различные части которых при равновесии подвержены неодинаковым нормальным (всесторонним и „боковым“) давлениям (системы λ_r).

2. Термодинамическая теория равновесия гетерогенных систем обстоятельно разработана только для тех из них, различные части которых подвержены одному и тому же всестороннему нормальному давлению.

Здесь разработана (глава II) теория равновесия систем λ_r .

3. Доказана теорема, устанавливающая вариантность систем λ_r . Это „правило фаз для систем λ_r “ сложнее правила фаз Гиббса и связано с новым понятием: „область изоляции компонента“, § 7.

Оказывается, что вариантность системы λ_r , см. ф. (17), зависит от числа неодинаковых давлений, числа фаз и числа всех областей изоляции.

Важен тот частный случай (18), когда каждый компонент имеет одну область изоляции.

4. Установлен важный класс систем (системы τ_r), вариантность которых равна числу неодинаковых давлений.

Основные свойства систем τ_r :

а. частная производная одного давления по другому является функцией $f(\delta)$ плотностей компонентов, см (34).

б. зависимости между частной производной давления по температуре и скрытой теплотой являются обобщениями формул Клапейрона и Льюиса, см (39), (95).

в. установлен вид функции $f(\delta)$ для различных систем:

а. в случае однокомпонентной системы τ_r получаем формулу Пойнтинга.

б. В случае ящика вант Гоффа, в котором агрегатные состояния фаз могут быть любыми, а компоненты, участвующие в смеси, не вступают в химическое соединение, получаем два совершенно общих соотношения (47) и (48).

в. В случае ящика вант Гоффа, в котором агрегатные состояния фаз произвольны, в смеси же часть компонентов вступает в химическое соединение, приходим к общим соотношениям (105) и (107), которые отличаются от (47) и (48) тем, что в них вместо

плотностей компонентов фигурируют „плотности атомов компонента“. Об этом понятии—см. § 32.

(47), (48) и (105), (107) выводятся, насколько известно, впервые.

6. Из (47) и (48) выведен ряд следствий общего характера: (50), (51), (57), (58), (59).

(57) и (58) выражают в значительно более удобной форме, чем впервые установленные Портером соотношения, зависимости между изменениями осмотического давления и изменениями давления на раствор или растворитель.

Очень важно соотношение (59), которым определяются общие законы взаимного влияния компонентов в смесях (растворах). До сих пор наблюдениями было обнаружено наличие этого влияния; но ни взаимность влияния, ни другие закономерности не были, как кажется, установлены.

Из (105) и (107) можно сделать аналогичные заключения для более общего случая, когда в смесях содержится также химическое соединение компонентов.

7. Из (47), (48), (105), (107) сделан ряд заключений о газовых смесях:

а. Показано, что если полупроницаемая диафрагма отделяет смесь газов от одного из компонентов, то плотность этого компонента одна и та же по обе стороны диафрагмы, если газы идеальные; эта плотность в смеси меньше, чем в чистой фазе, если газы не идеальные.

б. По только что указанной причине в случае отдельных газов (105), (107) упрощаются и переходят в зависимости (112)—(116). Последние соотношения приводят к ряду интересных общих результатов; при их интегрировании получаются в конечном виде условия равновесия газовых смесей, в которых возможны химические реакции.

8. Систем τ , представляющих интерес для физической химии, гораздо больше, чем кажется. Но область применения основного соотношения (34) значительно расширяется благодаря приему „дополнения новыми фазами“, § 21, переводящему систему λ в класс систем τ .

Этот способ особенно удобен при выводе общих соотношений для бинарных смесей.

Полученные два общих соотношения (67), (68) при некоторых упрощающих предположениях приводят к важнейшим законам физической химии: законы Генри и вант Гоффа, формула Рауля, законы Гиббса—Коновалова, формула Дюгем—Маргулеса.

9. Показано, § 31, что в ряде случаев выражения закономерностей посредством плотностей и весовых долей общее и проще их выражений посредством объемных и других концентраций и молярных долей.

10. В работе „О законах обратимой адсорбции из смесей и

растворов“ А. Акопяном выведены законы совместной обратимой адсорбции в предположении, что адсорбируемые вещества не дают в капиллярной фазе соединений с адсорбентом.

Здесь законы совместной адсорбции из смесей идеальных газов даны для более общего случая, когда адсорбируемые газы вступают в капиллярной фазе в химическое соединение с адсорбентом. Таким образом полученные закономерности охватывают также случай хемосорбции.

Кроме того, здесь изменен вывод основных соотношений. В настоящей работе этот вывод опирается на правило фаз, вытекающее из (18), и представляется безупречным по строгости.

Наконец, здесь установлены аналоги законов Генри и вант Гоффа.

11. Во всей работе обращают внимание единство приемов, общность, простота, единый вид соотношений и очень широкая область их применений.

Это указывает на целесообразность исходной мысли: выражение общих закономерностей посредством величин, доступных непосредственному экспериментальному определению.