

А. А. Акопян

## Дидактические заметки по термодинамике

### § 1. Второе начало

1. Цель настоящей заметки — указать простой вывод всего содержания второго начала термодинамики из постулата Томсона.

Следует заметить, что из трех постулатов — Клаузиуса, Каратеодори, Томсона, — которые обычно кладутся в основу второго начала, преимущественно принадлежит последнему, как имеющему непосредственные применения и более общему, чем постулат Каратеодори.

2. Постулат Томсона.

Обозначим через  $DW_e$  и  $DQ$  элементарную внешнюю работу и элементарное количество теплоты, а через  $W_e$  и  $Q$  внешнюю работу и теплоту в течение цикла:

$$W_e = \oint DW_e, \quad (1.1)$$

$$Q = \oint DQ. \quad (1.2)$$

Согласно первому началу

$$Q + W_e = 0. \quad (1.3)$$

Постулат Томсона состоит в следующем:

В монотермическом\* цикле внешняя работа не может быть отрицательной, т. е.

$$\oint DW_e > 0, \quad (1.4)$$

или по (1.3)

$$\oint DQ < 0. \quad (1.5)$$

Легко доказать, что знак  $\oint$  относится к обратимым монотермическим циклам. Но в таких циклах температура  $t$  должна быть постоянной; поэтому, ограничиваясь обратимыми монотермическими циклами, вместо (1.5) имеем

\* Монотермическим называется цикл (или процесс), в течение которого система находится в тепловом общении только с одним источником.

$$\oint D_t Q = 0 \quad (1.6)$$

(индекс  $t$  указывает на постоянство температуры).

(1.6) применимо к *любому* обратимому монотермическому циклу, а отсюда, как известно, вытекает, что должна существовать функция  $\varphi$  состояния, удовлетворяющая условию

$$D_t Q = d_t \varphi. \quad (1.7)$$

Если параметрами системы являются  $t, x, y, z, \dots$ , то

$$\varphi = \varphi(t, x, y, z, \dots). \quad (1.8)$$

3. Пусть  $\theta = \theta(t)$  одинаковая для всех систем функция эмпирической температуры\*  $t$ . Тогда, разделив  $\varphi$  на  $\theta$ , получим новую функцию состояния  $\psi(t, x, y, z, \dots)$ .

$$\frac{\varphi(t, x, y, z, \dots)}{\theta(t)} = \psi(t, x, y, z, \dots) \quad (1.9)$$

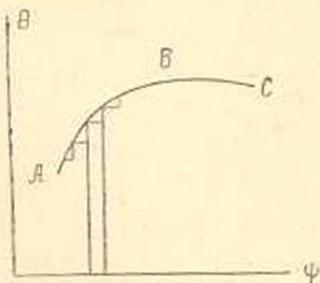
и (1.7) примет вид

$$D_t Q = \theta d_t \psi. \quad (1.10)$$

Очевидно, (1.10) справедливо и для любого (неизотермического) обратимого процесса.

В этом проще всего убедиться, рассмотрев какой-нибудь обратимый процесс в координатной системе  $\theta - \psi$  (фиг. 1).

Пусть  $ABC$  линия такого процесса. Заменим эту линию ступенчатой, с бесконечно малыми отрезками, параллельными осям  $O\theta$  и  $O\psi$ . Площадь полоски, бесконечно малое основание которой параллельно  $O\psi$ , равна  $D_t Q$  согласно (1.10). Отсюда следует, что



$$Q_{ABC} = \int_A^C \theta d\psi.$$

Итак в случае любого обратимого элементарного процесса

$$\frac{DQ}{\theta} = d\psi(t, x, y, z, \dots). \quad (1.11)$$

Фиг. 1.

4. Функцию  $\theta(t)$  можно определить, пользуясь тем, что она одна и та же для всех систем.

Для этого удобнее всего обратиться к идеальным газам постоянного состава.

Как известно, в таком газе молярная внутренняя энергия функция только температуры и поэтому приращение всей внутренней энергии

\* Температура  $t$ , измеряемая произвольным термометром, называется эмпирической.

$$dU = nc_v dt,$$

где  $n$  — число молей, а молярная теплоемкость  $c_v$  (при постоянном объеме) — функция температуры:  $c_v = c_v(t)$ .

Таким образом первое начало

$$DQ = dU + pdV$$

дает (так как  $pdV = nRTd \ln v$ )

$$DQ = nT \left( \frac{c_v}{T} dt + R d \ln v \right).$$

Введем функцию  $\omega(t)$ , определяемую условием

$$d\omega(t) = \frac{c_v}{T} dt.$$

Тогда, окончательно,

$$\frac{DQ}{T} = n [d\omega(t) + R d \ln v] = d [n \{\omega(t) + R \ln v\}] \quad (1.12)$$

( $n = \text{const}$ ).

В (1.11) и (1.12) правые части — дифференциалы функции состояния, следовательно,  $\frac{DQ}{\theta}$  и  $\frac{DQ}{T}$  — полные дифференциалы.

5. (1.11) и (1.12) применимы к одному и тому же произвольно обратимому процессу в идеальном газе. В случае одного и того же произвольного цикла в идеальном газе имеем

$$\oint \frac{DQ}{\theta} = 0, \quad \oint \frac{DQ}{T} = 0. \quad (1.13)$$

Ввиду произвольности цикла и ввиду того, что  $\theta$  — функция  $t$  или  $T$ , (1.13) возможно только при условии, что

$$\theta = aT, \quad (1.14)$$

где  $a$  — произвольная постоянная, которую обычно принимают равной единице.

Вспомнив, что  $\theta$  — одна и та же функция температуры для всех систем (и положив  $a = 1$ ), заключаем:

В случае произвольного элементарного процесса в любой системе

$$\frac{DQ}{\theta} = \frac{DQ}{T} = d\psi(t, x, y, z, \dots).$$

Функция  $\psi$  состояния называется энтропией  $s$ .

6. Из постулата Томсона можно вывести еще заключения о необратимых процессах:

а)  $d_{as} > 0$ ,

где индекс  $a$  означает „в необратимом адиабатном процессе“.

б) Если обратимый изотермический процесс и необратимый монотермический процесс имеют общее начало и общий конец, то теплота первого процесса больше теплоты второго.

Обоснование этих заключений можно найти в книгах [1].

Легко также доказать, что постулат Каратеодори — следствие постулата Томсона [2].

## § 2. Об одном выводе правила фаз Гиббса

1. Недавно я познакомился со статьей „The State Principle“ [3], вызвавшей оживленную дискуссию [4].

Основная идея статьи в том, что правило фаз Гиббса может быть выведено без пользования первым и вторым началами термодинамики, если принять:

а) подходящее определение понятия „компонент“.

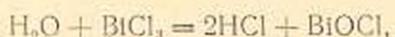
б) положение, выражающее число независимых (экстенсивных и интенсивных) признаков системы посредством числа компонентов.

2. Данное авторами определение понятия „компонент“ можно — при желании быть кратким — высказать так.

Компоненты — это те химически определенные вещества, которые, будучи взяты в наименьшем числе, позволяют образовать каждую фазу рассматриваемой системы в количестве, независимом от масс других фаз.

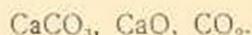
Условие независимости масс фаз очень важно и иллюстрируется авторами на примере системы, состоящей из двух фаз: твердой  $\text{BiOCl}$  и жидкой смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{BiCl}_3$ .

Если эта система образована  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BiCl}_3$  согласно уравнению реакции



то масса твердой фазы зависит от массы жидкой. Следовательно, число компонентов должно быть больше двух. За компоненты могут быть приняты  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BiCl}_3$  и  $\text{HCl}$ ; теперь прибавлением  $\text{HCl}$  можно сделать массу твердой фазы независимой от массы жидкой.

Более простой пример являет трехфазная система  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Если предположить, что система образована разложением  $\text{CaCO}_3$ , числа молей  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  должны быть одинаковы. Таким образом требование независимости масс фаз будет выполнено только, если число компонентов равно двум; за компоненты можно принять любую пару веществ из трех:



Нужно иметь в виду, что при обычном выводе независимость масс фаз является следствием правила фаз.

3. Число всех независимых признаков легко выразить посредством числа фаз. В самом деле, частное от деления экстенсивного

признака фазы на ее массу равно соответствующему интенсивному признаку. Таким образом, если известны все интенсивные признаки, то можно определить также все экстенсивные признаки каждой фазы, зная ее массу.

Пусть  $\nu$  — число независимых интенсивных признаков; по ним можно найти все интенсивные признаки, а по последним и по массам фаз — все экстенсивные признаки. Следовательно, если  $\varphi$  — число фаз, а  $r$  — число всех независимых (интенсивных и экстенсивных) признаков, то

$$r = \nu + \varphi. \quad (2.1)$$

Эти рассуждения не новы; я с ними познакомился в книге [5].

Чтобы использовать (2.1), авторы постулируют без какой-нибудь аргументации положение:

Число  $r$  всех независимых признаков любой системы (подверженной одному и тому же давлению)

$$r = c + 2, \quad (2.2)$$

где  $c$  — число компонентов.

Сопоставление (2.1) и (2.2) приводит к правилу фаз

$$\nu = c + 2 - \varphi. \quad (2.3)$$

4. Положение (2.2) общепринято, когда система однородна. В самом деле, независимыми интенсивными признаками однородной системы являются состав, давление, температура. Состав фазы, образованной  $c$  компонентами, определяется  $c - 1$  весовыми или молярными долями  $x_i$ , так как  $x_1 + x_2 + \dots + x_c = 1$ .

Для определения экстенсивных признаков нужно знать еще массу. Таким образом

$$r = (c - 1) + 2 + 1 = c + 2,$$

т. е. (2.2).

Пользуясь свойствами химических потенциалов, можно этот результат распространить на систему с любым числом фаз.

Действительно, для определения состава и массы каждой фазы нужно  $(c - 1) + 1 = c$  данных. Для определения состава и массы всех  $\varphi$  фаз нужно  $c\varphi$  данных. Кроме того имеются давление (одинаковое на все фазы) и температура. Всего  $c\varphi + 2$  величин. Однако, очевидно, весовые (или молярные) доли не являются независимыми, так как химические потенциалы компонента в фазе зависят от  $c - 1$  весовых долей, давления и температуры

$$\mu = \mu(x_1, x_2, \dots, x_{c-1}, p, t),$$

а химические потенциалы компонента  $A_k$  во всех фазах одинаковы, т. е.

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \dots = \mu_k^\varphi.$$

Это дает  $\varphi - 1$  зависимостей для одного компонента или  $c(\varphi - 1)$  зависимостей для  $c$  компонентов.

Таким образом из числа  $c\varphi + 2$  величин нужно вычесть  $c(\varphi - 1)$  зависимостей между ними и число независимых признаков окажется равным  $c + 2$ , независимо от числа фаз.

Наконец, очевидно, в общем случае (2.2) является непосредственным следствием правила фаз (2.3) и (2.1).

5. Итак в рассматриваемой статье вывод правила фаз основан на определении понятия компонент и на (2.2). Но как требование независимости масс фаз, включенное в это определение, так и (2.2) являются следствиями правила фаз.

Следовательно предлагаемый в статье „The State Principle“ вывод правила фаз не имеет научного значения.

Этот вывод мог быть дидактически полезным, если бы положение (2.2) легко воспринималось в качестве постулата.

Но этого нет: даже выведя (2.2) для однородных систем, нельзя усмотреть его правильность в общем случае без новых выкладок.

### § 3. Об использовании константы равновесия

1. В 1930—34 годах происходила дискуссия, вызванная фактом, нарушившим установившиеся представления: было обнаружено, что иногда изобарно-изотермическое введение в равновесную смесь газов  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  некоторого количества  $\text{N}_2$  вызывает частичное разложение  $\text{NH}_3$ , вместо обычного при этом образования нового количества  $\text{NH}_3$ .

Вопрос в конце концов был решен с помощью термодинамического и химического потенциалов.

Однако, объяснять поведение равновесной смеси газов призвана константа равновесия. Поэтому было бы естественно объяснить и упомянутый факт, пользуясь константой равновесия, тем более, что полная теория равновесия смеси идеальных газов может быть построена без указанных потенциалов.

Здесь с помощью константы равновесия рассмотрен вопрос, вызвавший дискуссию, и аналогичный другой вопрос.

2. Пусть смесь состоит из газов  $A_1, A_2, \dots, A_k, A_{k+1}, \dots, A_l$ , а уравнение реакции

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_k A_k = 0, \quad (3.1)$$

где  $\alpha_1, \dots, \alpha_k$  — стехиометрические числа, причем одни из них положительны, другие — отрицательны.

Из (3.1) следует, что газы  $A_1, A_2, \dots, A_k$  — активные, а  $A_{k+1}, \dots, A_l$  — инертные (нейтральные).

Обозначим через  $n_r$  и  $p_r$  число молей и парциальное давление газа  $A_r$  ( $r = 1, 2, \dots, k, \dots, l$ ), а общее число молей в смеси и общее давление — через  $n$  и  $p$

$$\left. \begin{aligned} n &= n_1 + n_2 + \dots + n_l \\ p &= p_1 + p_2 + \dots + p_l \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

Как известно,

$$\frac{dn_1}{\alpha_1} = \frac{dn_2}{\alpha_2} = \dots = \frac{dn_k}{\alpha_k} \quad (3.3)$$

и поэтому

$$\frac{dn_r}{\alpha_r} = \frac{d(n_1 + n_2 + \dots + n_k)}{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_k}.$$

Так как

$$dn_{k+1} = dn_{k+2} = \dots = dn_l = 0,$$

то, положив

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_k \quad (3.4)$$

имеем

$$\frac{dn_r}{\alpha_r} = \frac{dn}{\alpha}, \quad r = 1, 2, \dots, k. \quad (3.5)$$

Наконец, мы будем пользоваться тем, что

$$\frac{p_r}{p} = \frac{n_r}{n}, \quad p_r = \frac{p}{n} n_r. \quad (3.6)$$

3. Константа равновесия может быть выражена как посредством чисел молей, так и посредством парциальных давлений:

$$\ln K_n = \sum_1^k \alpha_r \ln n_r, \quad (3.7)$$

$$\ln K_p = \sum_1^k \alpha_r \ln p_r. \quad (3.8)$$

Из (3.6) следует, что

$$\ln K_p = \ln K_n + \alpha \ln p - \alpha \ln n, \quad (3.9)$$

а из (3.5) получим

$$d \ln K_n = \sum_1^k \alpha_r \frac{dn_r}{n_r} = \left( \sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} \right) \frac{dn}{\alpha} = B \frac{dn}{\alpha}, \quad (3.10)$$

где

$$B = \sum_1^k \frac{\alpha_r^2}{n_r} > 0 \text{ всегда.} \quad (3.11)$$

Вот одно из применений (3.10).

Известно, что

$$\ln K_n = \alpha \ln V + \omega(t)$$

( $t$  — температура,  $\omega(t)$  — функция температуры).

Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln K_n}{\partial \ln V}\right)_t = \alpha,$$

а по (3.10)

$$\left(\frac{\partial \ln K_n}{\partial \ln V}\right)_t = B \left(\frac{\partial n}{\partial \ln V}\right)_t \frac{1}{\alpha}$$

Таким образом

$$B \left(\frac{\partial n}{\partial \ln V}\right)_t = \alpha^2. \quad (3.12)$$

Согласно (3.11) и (3.12)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n}{\partial \ln V}\right)_t &= 0, & \text{если } \alpha = 0, \\ \left(\frac{\partial n}{\partial \ln V}\right)_t &> 0, & \text{если } \alpha \neq 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Зависимости (3.13) хорошо известны.

Изотермическое изменение объема равновесной смеси идеальных газов

а) не изменяет ее состава, если реакция оставляет неизменным общее число молей,

б) вызывает ту из двух противоположных реакций, в которой знак изменения числа молей совпадает со знаком изменения объема.

В последующем нужно помнить, что в выражение  $K_n$  (3.7) входят только числа молей активных газов, поэтому

[3, А]. Изменение количества нейтральных газов не может изменить  $K_n$ .

4. Влияние нейтральных газов на состав равновесной смеси идеальных газов при постоянных давлении и температуре.

Условимся обозначать через  $n_n$  число молей какого-нибудь нейтрального газа, через  $\delta$  ( $\delta n$ ,  $\delta \ln K_p$ ,  $\delta \ln K_n$ ) — изменения величин, вызванные внесением извне элементарного количества какого-нибудь газа, а через  $d$  ( $dn$ ,  $d \ln K_p$ ,  $d \ln K_n$ ) — изменения, вызванные реакцией.

При изобарно-изотермическом внесении  $\delta n_n$  молей нейтрального газа

$$\delta n = \delta n_n.$$

Согласно [3, А] из (3.9) имеем

$$\delta \ln K_p = -\alpha \frac{\delta n_n}{n}. \quad (3.14)$$

Известно, что  $K_p$  — функция температуры, поэтому из (3.14) следует, что если  $\alpha \neq 0$ , то внесение нейтрального газа нарушит равновесие, т. е. вызовет реакцию, при которой по (3.9) и (3.10)

$$d \ln K_p = d \ln K_n - \alpha \frac{dn}{n} = B \frac{dn}{n} - \alpha \frac{dn}{n}$$

(так как  $p = \text{const}$ ),

или

$$d \ln K_p = \left( B - \frac{\alpha^2}{n} \right) \frac{dn}{n}. \quad (3.15)$$

Новое равновесие установится только при условии, что полное изменение  $K_p$  (вызванное внесением  $\delta n_n$  молей нейтрального газа и последующей реакцией) равно 0, т. е.

$$\delta \ln K_p + d \ln K_p = 0, \quad (3.16)$$

или по (3.14) и (3.15)

$$\left( B - \frac{\alpha^2}{n} \right) dn = \alpha^2 \frac{\delta n_n}{n}. \quad (3.17)$$

Легко убедиться на примерах (и это же можно строго доказать), что

$$B - \frac{\alpha^2}{n} > 0 \text{ всегда.} \quad (3.18)$$

Таким образом при  $\alpha \neq 0$   $dn$  и  $\delta n_n$  имеют один и тот же знак, а если  $\alpha = 0$ , то  $dn = 0$ .

Следовательно

[3, Б]. Изобарно-изотермическое внесение в равновесную смесь идеальных газов нейтрального газа

а) не вызывает реакции, если при реакции общее число молей не изменяется,

б) в противном случае вызывает реакцию, увеличивающую общее число молей смеси.

5. Влияние активных газов на состав равновесной смеси идеальных газов при постоянных давлении и температуре.

Вначале в равновесную смесь вносим  $\delta n_r$  молей одного из активных газов  $A_r$  ( $r = 1, 2, \dots, k$ ). Теперь  $\delta n = \delta n_r$ ,  $\delta \ln K_n = \alpha_r \frac{\delta n_r}{n_r}$ . Поэтому при  $p = \text{const}$ ,

$$\delta \ln K_p = \delta \ln K_n - \alpha \frac{\delta n}{n} = \left( \frac{\alpha_r}{n_r} - \frac{\alpha}{n} \right) \delta n_r. \quad (3.19)$$

Так как  $\delta \ln K_p \neq 0$ , то внесение  $\delta n_r$  молей газа  $A_r$  должно вызвать реакцию, в течение которой пусть  $\ln K_p$  изменится на  $d \ln K_p$ , причем по (3.15) и (3.5)

$$d \ln K_p = \left( B - \frac{\alpha^2}{n} \right) \frac{dn}{n} = \left( B - \frac{\alpha^2}{n} \right) \frac{dn_r}{\alpha_r}. \quad (3.20)$$

Согласно (3.16), (3.19) и (3.20) равновесие наступит, когда

$$\left(B - \frac{\alpha^2}{n}\right) dn_r = \left(\frac{\alpha\alpha_r}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r}\right) \delta n_r. \quad (3.21)$$

Помня (3.18), из (3.21) заключаем:

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } dn_r = 0, \text{ если } \frac{\alpha}{n} - \frac{\alpha_r}{n_r} = 0, \\ \text{б) знаки } dn_r \text{ и } \delta n_r \text{ одинаковы, если } \frac{\alpha\alpha_r}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r} > 0, \\ \text{в) знаки } dn_r \text{ и } \delta n_r \text{ различны, если } \frac{\alpha\alpha_r}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r} < 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

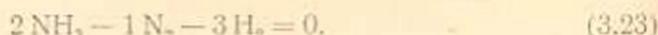
Заметим, что знак произведения  $\alpha\alpha_r$  не зависит от направления реакции и что при  $\alpha\alpha_r < 0$

$$\frac{\alpha\alpha_r}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r} < 0,$$

следовательно знаки  $dn_r$  и  $\delta n_r$  различны.

Таким образом условие  $\alpha\alpha_r > 0$  необходимо для того, чтобы  $\delta n_r$  и  $dn_r$  были одного знака.

В качестве примера рассмотрим смесь газов  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ; уравнение реакции



Отнесем индексы 1, 2, 3 соответственно к  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ ; тогда

$$\begin{aligned} \alpha_1 = 2, \quad \alpha_2 = -1, \quad \alpha_3 = -3, \quad \alpha = -2, \\ \alpha\alpha_1 = -4, \quad \alpha\alpha_2 = +2, \quad \alpha\alpha_3 = +6. \end{aligned}$$

Положив  $r = 1$ , видим, что  $\alpha\alpha_1 < 0$  и поэтому изобарно-изотермическое внесение некоторого количества  $\text{NH}_3$  не может вызвать реакцию образования  $\text{NH}_3$ . А изобарно-изотермическое внесение  $\text{N}_2$  ( $r = 2$ ) может вызвать реакцию разложения  $\text{NH}_3$ , т. е. реакцию образования  $\text{N}_2$ .

Однако надо помнить, что условие  $\alpha\alpha_r > 0$  необходимо для того, чтобы  $\delta n_r$  и  $dn_r$  имели один и тот же знак, но может оказаться недостаточным. Условием же необходимым и достаточным является (3.22), б):

$$\frac{\alpha\alpha_r}{n} - \frac{\alpha_r^2}{n_r} > 0.$$

В случае системы  $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$  при  $r = 2$  имеем

$$\frac{\alpha\alpha_2}{n} - \frac{\alpha_2^2}{n_2} = \frac{2}{n} - \frac{1}{n_2}. \quad (3.24)$$

Предположим, что в равновесной смеси  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  числа молей  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ , т. е.  $n_1$  и  $n_3$ , очень малы; тогда

$$n = n_1 + n_2 + n_3 \approx n_2$$

и (3.24) примет вид

$$\frac{\alpha x_2}{n} - \frac{x_2^2}{n_2} = \frac{1}{n_2} > 0,$$

т. е. имеет место случай (3.22, б) и, следовательно, в этих условиях изобарно-изотермическое внесение  $N_2$  в равновесную смесь вызовет частичное разложение  $NH_3$ , т. е. образование некоторого количества  $N_2$ .

Следует также иметь в виду теоретически возможный случай (3.22, а), когда изобарно-изотермическое внесение активного газа не вызывает никакой реакции.

6. Результат [3, Б] может быть получен без вычислений, выполненных в пункте 4. Но способ, о котором идет речь, неприменим к случаям, когда в смесь вводится активный газ.

Этот способ основан на общеизвестном положении, которое — применительно к нашей системе — может быть выражено так: Каким бы способом ни производилось внесение газа, новый равновесный состав определяется конечными давлением и температурой.

Внесем *изохорно*-изотермическим образом некоторое количество нейтрального газа. Согласно [3, А] это не вызовет последующей реакции, но повысит общее давление. Следовательно, чтобы при неизменной температуре привести давление к начальному значению, нужно некоторое изотермическое увеличение объема; к этому процессу применим (3.13). Отсюда [3, Б].

#### § 4. Об одном классе двойных двухфазных систем

1. Одна из теорем Гиббса-Коновалова такова:

[4, А] Если изотермическим изменением состояния двойной двухфазной системы можно достичь одинаковости составов обеих фаз, то в этом состоянии давление имеет экстремум.

Общих признаков, позволяющих предсказать будет ли экстремум максимумом или минимумом, не существует.

В книге [6] приведены графики, показывающие, что для одного класса систем экстремум является минимумом. Однако теоретического обоснования нет.

Этот пробел восполнен здесь.

2. Рассмотрим систему, состоящую из смеси газов  $A_1$  и  $A_2$  и конденсированной фазы, представляющей химическое соединение  $A_1$  и  $A_2$  согласно уравнению

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \alpha_3 A_3 = 0. \quad (4.1)$$

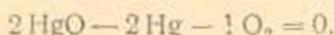
Примеры таких систем:

- а) конденсированная фаза  $Hg_2Cl_2(A_3)$ ; газовая фаза — смесь  $HgCl_2$  и  $Hg(A_1, A_2)$ ;
- б) конденсированная фаза  $HgO$ ; газовая фаза — смесь  $Hg$  и  $O_2$ ;
- в) конденсированная фаза  $NH_2CONH_2O$ ; газовая фаза — смесь  $CO_2$  и  $NH_3$ ;

г) конденсированная фаза  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; газовая фаза — смесь  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ .

В уравнении реакции (4.1), очевидно,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  имеют один и тот же знак, а  $\alpha_3$  — им противоположный.

Так, в системе а)



Обозначая конденсированную фазу индексом  $k$ , а молярную долю буквой  $x$ , имеем: молярные доли  $x_{1k}$  и  $x_{2k}$  компонентов  $A_1$  и  $A_2$  в конденсированной фазе

$$x_{1k} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad x_{2k} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad \frac{x_{1k}}{x_{2k}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}. \quad (4.2)$$

Парциальные давления  $p_1$  и  $p_2$ , числа молей  $n_1$  и  $n_2$  и молярные доли  $x_1$  и  $x_2$  в газовой фазе связаны отношениями

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{x_1}{x_2}. \quad (4.3)$$

При реакции (4.1) изменяются массы фаз, состав конденсированной фазы постоянен, молярные доли  $x_1$  и  $x_2$  газовой смеси в общем случае изменяются;  $x_1$  и  $x_2$  окажутся неизменными только в том случае, если выполнено условие

$$x_1 = x_{1k}, \quad x_2 = x_{2k}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}. \quad (4.4)$$

При условии (4.4) газовая смесь может быть получена разложением соединения и вся система должна считаться однокомпонентной.

3. Так как  $A_3$  образует конденсированную фазу, то константы  $K_p$  и  $K_x$  равновесия газовой смеси выразятся так:

$$\ln K_p = \alpha_1 \ln p_1 + \alpha_2 \ln p_2, \quad \ln K_x = \alpha_1 \ln x_1 + \alpha_2 \ln x_2. \quad (4.5)$$

Кроме того

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1}{n} = x_1, \quad \frac{p_2}{p} = \frac{n_2}{n} = x_2,$$

где  $n$  — общее число молей газовой смеси; поэтому из (4.5) получаем

$$\ln K_p = \ln K_x + \alpha \ln p. \quad (4.6)$$

(4.5) и (4.6) позволяют установить зависимость состава газовой смеси (например зависимость  $x_1$ ) от давления.

В самом деле,  $K_p$  — функция только температуры; поэтому, дифференцируя (4.6) при  $t = \text{const}$ , имеем по (4.5)

$$d \ln K_p = \alpha_1 \frac{dx_1}{x_1} + \alpha_2 \frac{dx_2}{x_2} + \alpha \frac{dp}{p} = 0.$$

Но  $dx_2 = -dx_1$  (так как  $x_1 + x_2 = 1$ ); следовательно, предыдущее равенство можно переписать так

$$\left(\frac{z_2}{x_2} - \frac{z_1}{x_1}\right) dx_1 = z \frac{dp}{p} \quad (4.7)$$

Уже было сказано, что  $z_1$ ,  $z_2$  и  $z (= z_1 + z_2)$  имеют один и тот же знак. Таким образом, не ограничивая общности, можно считать  $z_1$ ,  $z_2$  и  $z$  положительными. Тогда из (4.7) следует:

$$\text{при } dp > 0 \text{ также } \left(\frac{z_2}{x_2} - \frac{z_1}{x_1}\right) dx_1 > 0. \quad (4.8)$$

Так как по (4.2)

$$\frac{z_2}{x_{2k}} - \frac{z_1}{x_{1k}} = 0 \quad (4.9)$$

то, очевидно, при

$$\begin{aligned} x_1 > x_{1k} \text{ и } x_2 < x_{2k} \\ \frac{z_2}{x_2} - \frac{z_1}{x_1} > 0, \end{aligned} \quad (4.10)$$

а при

$$\begin{aligned} x_1 < x_{1k}, x_2 > x_{2k} \\ \frac{z_2}{x_2} - \frac{z_1}{x_1} < 0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Из (4.8) и (4.10) заключаем

$$dx_1 > 0 \text{ при } dp > 0, \text{ если } x_1 > x_{1k}. \quad (4.12)$$

(4.8) и (4.11) дают

$$dx_1 < 0 \text{ при } dp > 0, \text{ если } x_1 < x_{1k}. \quad (4.13)$$

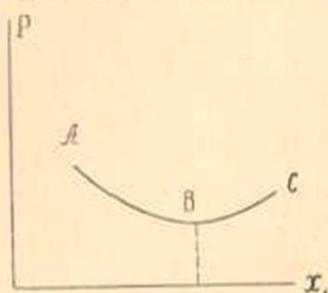
Наконец, из (4.8), (4.9) и (4.2) следует

$$dx_1 = 0, dp = 0, \text{ если } x_1 = x_{1k} = \frac{z_1}{z_1 + z_2}. \quad (4.14)$$

(4.12) — (4.14) означают, что в координатной системе  $p - x_1$  изотерма имеет вид линии  $ABC$ , причем в  $B$  (когда  $x_1 = x_{1k}$ )  $p$  достигает минимума (фиг. 2).

Полученный результат можно формулировать так.

[4. Б]. В теореме [4. А] экстремум является минимумом, если в двойной двухфазной системе газовая фаза представляет смесь двух газов, а конденсированная фаза является химическим соединением этих газов.



Фиг. 2

## Ս. Ս. Հակոբյան

## ԴԻԴԱԿՏԻԿ ԴԻՏՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածը պարունակում է գիտություններ չորս սարքեր հարցերի նըկատմամբ:

1. Թոմսոնի պոստուլատի օգտագործմամբ պարզ ձևով արտածված է թերմոդինամիկայի երկրորդ սկզբունքի ամբողջ բավանդակությունը:

2. Ըստ „The State Principle“ [3], [4] աշխատությունների ֆազերի կանոնին կարելի է հանդել, չդիմելով թերմոդինամիկայի առաջին և երկրորդ սկզբունքներին:

3. Այստեղ ցույց է տրված, որ այդ եղանակը չունի ոչ գիտական, ոչ էլ գիդակաթիկ արժեք:

Իզոալայան դազերի համասարակչիտ խառնուրդի վրա ակտիվ և չեզոք դազերի իզոթերմ-իզոխոր և իզոթերմ-իզոորոնա ներմուծումների ադդիտությունը այժմ սովորաբար սուսումնասիրվում է թերմոդինամիկական կամ քիմիական պոստնյուլաների միջոցով:

Այստեղ նույն արդյունքներն ստացված են նոր եղանակով, որը ներկայում է (3, 10) անհաղթյան վրա:

4. Գիրբս-Կանոնայուլի թերմոդինամիկի մեկը նեակելն է՝

«Եթե կրկնակի երկֆազանի սիստեմի վիճակի իզոթերմ փոփոխումով կարելի է հանդել ֆազերի միևնույն թաղադրությունը, ապա այդ վիճակում ճնշումն ունի էքստրեմում»:

Էքստրեմումի մաքսիմում կամ մինիմում լինելու հարցը որոշելու համար ընդհանուր հասկանիչներ չկան:

Այստեղ ապացուցված է որ հիշված էքստրեմումը հանդիսանում է միևնիմում կթե երկֆազանի սիստեմում դազային ֆազը ներկայացնում է երկու դազերի խառնուրդ, իսկ կոնդենսացած ֆազը հանկիսանում է այդ դազերի քիմիական միացումը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акопян А. А. Общая термодинамика, Госэнергоиздат, Москва, 1955, стр. 374 и 429
2. Акопян А. А. Общая термодинамика, стр. 358.
3. Kline S. J. and Koenig F. O. The State Principle. Journal of Applied Mechanics, 1957, № 1, pp 29—34.
4. Journal of Applied Mechanics, 1957, № 4, pp 625-630.
5. Denbigh K. G. The Principles of Chemical Equilibrium. Cambridge University Press, 1955, pp 7, 8.
6. Jänecke E. Die Welt der chemischen Körper bei hohen und tiefen Temperaturen und Drucken, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim Bergstr. 1950, figur. 4 и 4a.