

ТЕРМОДИНАМИКА

Александр Аковян, действ. чл. АН Арм. ССР

О вариантности сложных гетерогенных систем

(Представлено 11 IV 1947)

1. 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.

Всякую гетерогенную систему, которая может быть в равновесии, когда нормальные давления на ее различные части неодинаковы, и число таких давлений равно r , назовем λ_r .

Здесь выведена теорема о вариантности систем λ_r , позволяющая выделить в отдельный класс системы, казалось бы не имеющие ничего общего между собой. Отдельные системы обнаруженного класса, например λ_2 , изучены; в целом же класс не исследован. Основные свойства систем этого класса будут рассмотрены в следующей заметке.

2. Обозначения: φ — число фаз; c — число компонентов; p_i — нормальное давление на i -тую фазу; m_i^s, σ_i^s — масса и весовая доля компонента A^s в i -той фазе; φ^s — число фаз, содержащих A^s ($\varphi^s \leq \varphi$). C — непроницаемая оболочка сосуда, в который заключена система; B^s — полупроницаемая диафрагма, не пропускающая A^s ; I^s — число диафрагм B^s .

3. Назовем областью изоляции компонента A^s любую группу фаз, в которой масса A^s постоянна и отлична от 0. При учете числа k^s таких групп будем руководствоваться тем, что каждая фаза, содержащая A^s , должна входить только в одну из областей изоляции этого компонента.

Очевидно, всякая группа фаз, содержащая A^s и заключенная между оболочкой C и диафрагмой B^s или между двумя диафрагмами B^s , будет областью изоляции компонента A^s и $k^s \leq I^s + 1$. Пусть I^s диафрагм B^s расположены между фазами

$$\left. \begin{array}{l} \alpha^s \text{ и } \alpha^s + 1, \beta^s \text{ и } \beta^s + 1, \dots, \tau^s \text{ и } \tau^s + 1 \\ 1 < \alpha^s < \beta^s < \dots < \tau^s \leq \varphi - 1 \end{array} \right\} \quad (1)$$

Тогда две группы фаз

$$1, 2, \dots, \alpha^s \text{ и } \tau^s + 1, \tau^s + 2, \dots, \varphi$$

заклучены между оболочкой С и диафрагмой B^s , а каждая из групп

$$\alpha^s + 1, \alpha^s + 2, \dots, \beta^s, \beta^s + 1, \beta^s + 2, \dots, \gamma^s$$

заклучена между двумя диафрагмами B^s .

Поэтому число областей изоляции A^s

$$k^s \leq l^s + 1. \quad (2)$$

Знак $<$ относится к случаю, когда не во всех указанных группах содержится A^s . Если система не имеет диафрагм B^s , то $l^s = 0$ и могут представиться два случая:

$k^s = 0$, если система вовсе не содержит A^s ;

$k^s = 1$, если A^s содержится в системе.

Согласно определению для каждой области изоляции A^s имеем ра-

венства типа
$$\sum_{i=1}^{i=\alpha^s} m_i^s = C^{\alpha^s} = \text{const}$$

или
$$\sum_{i=1}^{i=\alpha^s} dm_i^s = 0, \quad \sum_{i=\alpha^s+1}^{i=\beta^s} dm_i^s = 0, \quad (3)$$

Число равенств (3) равно k^s .

4. Для установления вариантности системы λ_r необходимо знать число неодинаковых химических потенциалов μ_i^s компонента A^s в фазах λ_r . С этой целью воспользуемся нижеследующей теоремой (4), являющейся обобщением соответствующей теоремы для системы λ_1 и потому приводимой без доказательства:

Теорема (4). Если все γ давлений и температура системы λ_r постоянны, а ее термодинамический потенциал имеет минимальное значение, то система находится в равновесии и

$$\sum_{i=1}^{i=\varphi} \sum_{s=1}^{s=c} \mu_i^s dm_i^s = 0. \quad (5)$$

Если A^s не содержится и не может содержаться в фазе ω , то $dm_{\omega}^s = 0$; ввиду этого независимо от значения μ_{ω}^s слагаемое $\mu_{\omega}^s dm_{\omega}^s$ выпадает из суммы (5). Таким образом, нельзя, исходя из (5), определить химические потенциалы компонента A^s в тех $\varphi - \varphi^s$ фазах, которые не могут содержать A^s . Эти $\varphi - \varphi^s$ химических потенциалов в последующем — для краткости — названы „неопределимыми“. Воспользовавшись способом Лагранжа (для чего нужно умножить равенства (3) соответственно на $q_{\alpha^s}, q_{\beta^s}, \dots$), получим для компонента A^s ($s = 1, 2, 3, \dots$)

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^s &= \mu_2^s = \dots = \mu_\alpha^s (= -q_{\alpha s}) \\ \mu_{\alpha+1}^s &= \mu_{\alpha+2}^s = \dots = \mu_\beta^s (= -q_{\beta s}) \\ &\dots \\ \mu_{\tau+1}^s &= \mu_{\tau+2}^s = \dots = \mu_\varphi^s (= -q_{\varphi s}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(6) и сказанное выше о неопределимых химических потенциалах означают следующее:

Теорема (7). В системах λ_r при постоянной температуре, постоянстве всех давлений и наличии равновесия:

- Химический потенциал одного и того же компонента одинаков во всех фазах, принадлежащих одной области изоляции этого компонента.
- Химические потенциалы одного и того же компонента в фазах, относящихся к различным областям изоляции этого компонента, не одинаковы.
- О значении химического потенциала в тех фазах, в которых его масса постоянна (и в частности равна 0 постоянно), ничего сказать нельзя. Эти потенциалы выше названы неопределимыми.
- Если исключить неопределимые химические потенциалы, то число различных значений химических потенциалов каждого компонента равно числу его областей изоляции.

$$\text{Как известно, } \mu_i^s = \mu_i^s(\tau, P_i, \sigma_i^1, \sigma_i^2, \dots, \sigma_i^c) \quad (8)$$

Поэтому из (6) вытекает, что равновесие зависит от температуры, давлений и всех весовых долей. Так как общее число отличных от 0 ве-

совых долей есть $\sum_{s=1}^{s=c} \varphi^s$, то число всех переменных, от которых за-

висят равновесие системы λ_r

$$l = \left(\sum_{s=1}^{s=c} \varphi^s \right) + r + 1. \quad (9)$$

Между этими l переменными имеются зависимости двух типов:

$$\text{а) по свойству весовых долей } \sum_{s=1}^{s=c} \sigma_i^s = 1, \quad i=1, 2, \dots, \varphi;$$

число таких зависимостей равно φ .

$$\text{б) Согласно (7а), если фазы } i \text{ и } i+1 \text{ принадлежат одной области изоляции компонента } A^s, \text{ то } \mu_i^s = \mu_{i+1}^s. \quad (10)$$

Так как φ^s определяемых химических потенциалов компонента A^s имеют k^s различных значений, то A^s дает $\varphi^s - k^s$ равенств (10). Все же ком-

$$\text{поненты дадут } \sum_{s=1}^{s=c} \varphi^s - \sum_{s=1}^{s=c} k^s \quad (11)$$

таких равенств.

Таким образом, на основании (9)

$$v = \sum_{s=1}^{s=c} k^s + r + 1 - \varphi. \quad (12)$$

б. Зависимость (12) можно назвать правилом фаз для систем λ_r .
(12) значительно сложнее правила фаз Гиббса

$$v = c + 2 - \varphi \quad (13)$$

для систем λ_1 и опирается на понятие „область изоляции компонента“;

сумме $\sum_{s=1}^{s=c} k^s$, фигурирующей в (12), соответствует в (13) число компо-

нентов c . Система λ_r переходит в λ_1 , когда давление на все фазы одинаково и полупроницаемых диафрагм нет вовсе. При этих условиях областью изоляции каждого компонента является вся система и поэтому

$$k^s = 1, \quad \sum_{s=1}^{s=c} k^s = c, \quad r + 1 = 2,$$

т. е. (12) совпадает с (13).

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

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

$$v = c - \varphi + r + 1. \quad (14)$$

Некоторые из систем, к которым применима (14), весьма важны.

Сектор математики
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1947, март.

ԱԼԵՔՍԱՆԴՐ ՀԱՎՈՐՅԱՆ

Թաղի հեռերոգեն սիստեմների վարիանտակառուցային մասին

Հեռերոգեն սիստեմներում տարբեր ֆազերի վրա ազդող ճնշումների անհավասարակշռումը երբեմն չի բացառում հավասարակշռության հնարավորությունը, իսկ երբեմն անհրաժեշտ է հավասարակշռության համար, Այս առիթ ունի, օրինակ, երբ ֆազերից մի բանիսը բաժանված են դիաֆրագմաներով կամ երբ բաժանման մակերևույթները կոր են:

Այդպիսի սիստեմները դեռ հանգամանորեն ուսումնասիրված չեն, մինչդեռ դրանց մի որոշ խումբը մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում:

Ներկա հոդվածում արտածված է հիշյալ սիստեմների վարիանտակառուցային ընդհանուր արտահայտությունը, որ անհրաժեշտ է այդ սիստեմների սիստեմատիկ ուսումնասիրության համար: