

ТЕРМОДИНАМИКА

Александр Аюбян, действ. чл. АН Армянской ССР

Об одном классе физико-химических систем

(Представлено 16 VIII 1947)

1. Обычно общие закономерности физической химии выражаются посредством неизмеримых величин, как, например, химический потенциал. Цель настоящей заметки—обратить внимание на большой класс гетерогенных систем с неодинаковыми на их части давлениями, свойства которых могут быть выражены посредством математически точных соотношений между легко измеримыми величинами: давлениями, плотностями и т. д.

Область применения полученных результатов весьма обширна, так как каждую гетерогенную систему, не принадлежащую упомянутому классу, можно рассматривать как часть некоторой системы этого класса.

2. Обозначим через λ_r гетерогенную систему, на различные части которой действует r неодинаковых давлений; введем понятие „область изоляции компонента“. Как было показано (¹), вариантность систем λ_r

$$\nu = \sum_1^c k^s - \varphi + r + 1, \quad (1)$$

где c и φ —числа компонентов и фаз, а k^s —число областей изоляции (²) компонента A^s .

Систему λ_r , удовлетворяющую условиям

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= c + 1 \\ k^s &= 1, \quad s = 1, 2, \dots, c \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

назовем „ τ_r “. В этих системах $\sum_1^c k^s = c$ и их вариантность

$$\nu = r. \quad (3)$$

Обычная моновариантная система является частным видом τ_r , когда $r = 1$.

3. Если F свободная энергия системы λ_r , то в элементарном обратимом изотермическом процессе

$$dF = -\sum_{p=1}^{p=r} p_p dV_p,$$

где V_p — объем той части системы, в которой давление равно p_p .

Каждая такая часть может состоять из нескольких фаз, например, если давление p_0 одинаково в фазах 1, 2, 3, объемы которых суть v_1 , v_2 и v_3 , то

$$V_p = v_1 + v_2 + v_3.$$

Очевидно, $\Phi = F + \sum_{p=2}^{p=r} p_p V_p$ тоже является функцией состояния; ввиду

этого при $t = \text{const}$

$$d\Phi = -p_1 dV_1 + V_3 dp_3 + \sum_{p=2}^{p=r} V_p dp_p$$

является полным дифференциалом, и поэтому

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_{t, V_1, p_{2,r}} = - \left(\frac{\partial V_3}{\partial V_1} \right)_{t, p_{2,r}} \quad (4)$$

Индекс $p_{j,r}$, где $j < r$, означает постоянство всех давлений p_j, p_{j+1}, \dots, p_r .

В применении к системам τ_r (4) принимает вид

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_{t, p_{3,r}} = f(\delta), \quad (5)$$

где $f(\delta)$ — функция плотностей δ_i^s компонентов.

Чтобы получить (4) из (3), примем за независимые r следующих величин: t, p_2, p_3, \dots, p_r . Тогда по (2)

$$p_1 = \psi(t, p_2, p_3, \dots, p_r), \quad \delta_i^s = \varphi_i^s(t, p_2, p_3, \dots, p_r). \quad (6)$$

Согласно (6) p_1 вовсе не зависит от V_1 и поэтому в левой части (4) индекс V_1 может быть отброшен.

Кроме того $m_i^s = V_i \delta_i^s$. Пусть, например, фазы $\alpha+1, \alpha+2, \dots, \beta$ составляют одну из областей изоляции компонента A^s . По (6) при постоянных t, p_2, p_3, \dots, p_r постоянны все плотности δ_i^s . Поэтому — по определению „области изоляции“ —

$$\sum_{i=\alpha+1}^{i=\beta} d m_{i,j}^s = \sum_{i=\alpha+1}^{i=\beta} \delta_i^s d V_i. \quad (7)$$

На основании (2) мы получим с равенств (7), содержащих $s+1$ дифференциалов dV_i . Отсюда следует справедливость уравнений

$$dV_i = D_i dV_1, \quad (8)$$

где D_i — функция плотностей δ_i^s компонентов.

Поэтому, если, например, $V_1 = v_{\rho_1} + v_{\rho_2} + \dots$, $V_2 = v_{\rho_1} + v_{\rho_2} + \dots$,
то

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1}\right)_{t, p_2, \tau} = \frac{D_{\sigma_1} + D_{\sigma_2} + \dots}{D_{\rho_1} + D_{\rho_2} + \dots} = -i(\delta) \quad (9)$$

(4), (6) и (9) приводят к (5).

Вид функции $i(\delta)$ определяется характером системы τ_r .

4. Двухфазная система чистого вещества с неодинаковыми давлениями p_1 и p_2 на фазы 1 и 2 является наипростейшей из тех, к которым применима (5). В этом случае (7) напишется так

$$\delta_1 V_1 + \delta_2 V_2$$

и отсюда — формула Пойнтинга

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2}\right)_t = + \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad (10)$$

или, предполагая, что $p_1 - p_2 \equiv \pi$,

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial \pi}\right)_t = \frac{\delta_2}{\delta_1 - \delta_2} \quad (11)$$

Не останавливаясь на формулах (10), (11), выведем аналогичные зависимости для ящика вант-Гоффа — системы τ_r , в которой компоненты A^1, \dots, A^c образуют $s+1$ фаз E_1, E_2, \dots, E_s, E , причем E представляет смесь этих компонентов, каждая же из фаз E_s содержит только компонент A^s ($s=1, 2, \dots, c$), и отделена от E полупроницаемой диафрагмой, пропускающей A^s . Агрегатные состояния фаз вполне произвольны. Давления в фазах E_1, E_2, \dots, E суть соответственно p_1, p_2, \dots, p . Величины без нижнего индекса относятся к фазе E , например, δ^s и δ_s^s суть плотности A^s в фазах E и E_s .

Помня, что A^s содержится только в E и E_s , легко получим

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p}\right)_{t, p_{1, s-1}, p_{s+1, c}} = \frac{\delta_s^s}{\delta^s} \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial p_s}{\partial p_k}\right)_{t, p_{1, k-1}, p_{k-1, s-1}, p_{s+1, c}} = - \frac{\delta_s^s \delta^k}{\delta^s \delta_k^k} \quad (13)$$

По виду (12) не отличается от формулы Пойнтинга (10). Но (12) общее (10). Действительно в (10) система предполагается однокомпонентной, а фазы — в различных агрегатных состояниях; в (12) же фаза E_s образована компонентом A^s , фаза E — смесь компонентов A^1, A^2, \dots, A^c , а агрегатные состояния фаз могут быть любыми.

Зависимостей, сходных с (12), известно несколько. Например, формула Плавка (2), которую — для придания большого сходства с (12) —

можно написать так:

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_t = \delta_1^1 : \left(\frac{\partial m_2^1}{\partial V_2} \right)_{t, p_2}$$

Здесь p_1 и p_2 — давления на растворитель и раствор, которые оба в жидком состоянии и отделены друг от друга полупроницаемой диа-

фрагмой; m_2^1 — масса растворителя в растворе, а $\left(\frac{\partial m_2^1}{\partial V_2} \right)_{t, p_2}$ — парциаль-

ная плотность растворителя в растворе, вообще не равная плотности

$\delta_2^1 = \frac{m_2^1}{V_2}$. Наличие „парциальной плотности“ взамен плотности δ_2^1 и от-

личает в основном формулу Планка от (12). Это отличие неизбежно, так как система, рассматриваемая Планком, не является системой τ_r .

Из (12) и (13) вытекают важные качественные результаты:

При изотермическом изменении давления на однокомпонентную фазу давление на другую фазу, образованную этим же компонен- (12) том в другом агрегатном состоянии, или являющуюся смесью, содержащей этот компонент, изменяется в том же направлении, если давления на все остальные однокомпонентные фазы системы τ_r постоянны.

Если в системах τ_r изменяются только давления на две однокомпонентные фазы (E_s и E_k), а температура и все другие давле- (13) ния постоянны, то изменения давлений (p_s и p_r) должны быть разных знаков.

В случае, если в ящике вант-Гоффа смесь (фаза E) и компонент A^s (фаза E_s) находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то разность

$$p - p_s \equiv \pi_s$$

есть осмотическое давление смеси, отделенной от A^s полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только A^s . Из (12) находим

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial p_s} \right)_{t, p_{1,s-1}, p_{s+1,c}} = \frac{\delta^s - \delta_s^s}{\delta_s^s} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial \pi_s}{\partial p} \right)_{t, p_{1,c}} = \frac{\delta^s - \delta_s^s}{\delta^s} \quad (15)$$

(14) и (15) означают, что знак производной осмотического давления по давлению на компонент A^s совпадает со знаком производной осмотического давления на смесь.

(12) и (13) имеют и различные другие применения, которые будут приведены в другом месте.

5. Вернемся к функции $\Phi = F + \sum_{p=2}^{p=1} p_p V_p$, введенной в 3.

Если температура непостоянна, то

$$d\Phi = -Sdt - P_1 dV_1 + \sum_{p=2}^{p=r} V_p dp_p \quad (S \text{ — энтропия}).$$

Пользуясь тем, что $d\Phi$ — полный дифференциал, находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right)_{t, p_{2,r}} = \left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_{2,r}} \quad (16)$$

в правой части (16.), как и в формуле (5) отброшен индекс V_1 , согласно (6).

Умножив обе части на dV_1 и интегрируя при постоянных t и p_2, \dots, p_r , получим

$$\Delta S = \left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_{2,r}} \Delta V_1$$

или

$$L_{p_{1,r}} = T \left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_{2,r}} \Delta V_1, \quad (17)$$

где $L_{p_{1,r}}$ — скрытая теплота процесса, приведшего — при постоянной температуре и постоянстве всех давлений — к приращению ΔV_1 объема той части, давление на которую равно p_r .

Легко убедиться, что (17) является обобщением формулы Клапейрона $L = T \Delta V \frac{dp}{dt}$, справедливой только для моновариантных систем (λ_1 или τ_1). Действительно, в системах λ_1 только одно давление, поэтому $\Delta V_1 = \Delta V$, $\left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_{2,r}} = \frac{dp}{dt}$, и, следовательно, обе зависимости совпадают.

(17) является также обобщением формулы

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{p_2} = \frac{L_{p_2}}{T v_1}, \quad (18)$$

выведенной Льюисом (3) для однокомпонентных двухфазных систем с неодинаковыми давлениями на фазы. В (18) v_1 означает удельный объем фазы, находящейся под давлением p_1 , а L_{p_2} скрытую теплоту перехода единицы массы из фазы 2 в фазу 1.

Формула Washburn'a (4), внешне сходная с (17), отличается от нее по существу, так как относится к системам, не принадлежащим к классу τ_r .

6. (5) и (17) выражают общие, наиболее характерные свойства систем τ_r ; вид функции $f(\delta)$, входящей в (5), здесь установлен для простейших представителей класса τ_r . (5) и ее частные случаи, когда вид функции $f(\delta)$ известен, имеют весьма существенные применения в теории растворов (законы взаимности при растворении), теории бинарных систем и теории адсорбции (законы совместной адсорбции).

Ֆիզիկա-խիմիական սխեմաների մի գասի մասին

Հետերոգեն զատ սխեմաներում հավասարակշռությունը հնարավոր է նաև այն դեպքում, եթե միայն այն դեպքում, երբ ճնշումը բոլոր ֆազերի վրա նույնը չէ: Նշանակենք այդպիսի հետերոգեն սխեմաները λ_1 -ով, ըստ անհավասար ճնշումների և թվի λ_2 սխեմաներին պատկանում է մի մեծ գաս τ այնպիսի սխեմաների, որոնց վարի-նտականությունը $\nu = \tau$:

Այս աշխատության մեջ հայտնաբերված և ապացուցված է τ սխեմաների հիմնական հատկությունը՝

հաստատուն ջերմաստիճանի դեպքում որևէ երկու անհավասար ճնշումների կապը (1) միանգամայն որոշվում է ֆազերում կոմպոնենտների խառնվածքով:

(1)-ից անմիջապես հետևում է τ սխեմաներում թաքցված ջերմության ընդհանուր արտահայտությունը, որի մասնավոր դեպքերն են Դլապեյրոնի և Լյուիսի առընչությունները:

(1)-ում նշված կախման տեսքը որոշվում է τ սխեմանի բնույթով: Այստեղ այդ տեսքը արտածված է միկոմպոնենտանի երկֆազ սխեմաների և վան-Հոֆֆի (ընդհանրացված) արկղի համար:

(1)-ի կիրառման ինքնին լայն բնագավառը է՛լ ավելի է ընդլայնվում շնորհիվ այն հանգամանքի, որ յուրաքանչյուր λ_1 սխեմա կարող է գիտվել որպես τ սխեմանի մի մաս:

ЛИТЕРАТУРА

1. Александр Акопяк. ДАН Арм. ССР, 7, № 2, 1947. 2. M. Planck. Zs. f. phys. Chemie, 42, 534—580, 1903. 3. G. N. Lewis. Zs. f. phys. Chemie, 38, 205, 1901. 4. E. Washburn. Zs. f. phys. Chemie, 74, 885, формула 24, 1910.