

М. А. РЕШЕТНИКОВ

**О СОСТАВЕ РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ БИНАРНОГО
РАСТВОРА И ОБ УРАВНЕНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 23 VII 1949)

Известно, что для так называемых идеальных систем из двух компонентов, находящихся в состоянии жидкой фазы, определение состава равновесной газовой фазы (насыщенного пара) раствора не встречает каких-либо затруднений. Если температура системы достаточно низка по сравнению с критической, насыщенный пар бинарного раствора обычно с хорошей степенью приближения ведет себя как смесь газов, удовлетворяющая закону Дальтона.

Как известно, парциальные давления компонентов как функция состава газовой фазы определяются выражениями:

$$\pi_1 = N_1'' P, \quad \pi_2 = N_2'' P = (1 - N_1'') P,$$

или

$$N_1'' = \frac{\pi_1}{P}, \quad N_2'' = (1 - N_1'') = \frac{\pi_2}{P}; \quad (1)$$

где π_1 и π_2 — парциальные давления компонентов, N_1'' и N_2'' — молярные доли компонентов в газовой фазе, P — общее давление насыщенного пара.

Величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара идеальной системы как функция состава жидкой фазы, выраженного в молярных долях, определяются законом Рауля, согласно которому:

$$\pi_1 = N_1' P_1, \quad \pi_2 = N_2' P_2 = (1 - N_1') P_2, \quad (2)$$

где N_1' и N_2' — молярные доли компонентов в жидкой фазе раствора, P_1 и P_2 — давления насыщенного пара чистых исходных компонентов.

Величина общего давления насыщенного пара при $t = \text{const}$ равна сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = \pi_1 + \pi_2 = N_1' P_1 + N_2' P_2 = N_1'' P + N_2'' P. \quad (3)$$

Из совместного решения уравнений (1) и (2) для каждого из компонентов раствора нетрудно выразить состав газовой фазы через состав жидкой фазы и давления насыщенного пара исходных компонентов:

$$N_1'' = \frac{N_1' P_1}{P} = \frac{N_1' P_1}{N_1' P_1 + (1 - N_1') P_2},$$
$$N_2'' = 1 - N_1'' = \frac{N_2' P_2}{P} = \frac{(1 - N_1') P_2}{N_1' P_1 + (1 - N_1') P_2}. \quad (4)$$

Однако идеальные растворы, характеризующиеся одинаковыми молекулярными силами, представляют собой скорее исключение в области бинарных систем, чем общее правило.

Рассмотрим в общем виде давление насыщенного пара гомогенной смеси, состоящей из двух летучих компонентов, образующих непрерывный ряд растворов при постоянной температуре. Если молекулярные силовые поля, свойственные частицам компонентов, различаются значительно, то вследствие взаимодействия между компонентами свойства раствора будут заведомо отклоняться от закона Рауля.

Известно, что давление насыщенного пара раствора P как функция количеств компонентов n_1 и n_2 не изменяется от одновременного увеличения их в α раз:

$$P = f(n_1; n_2) = f(\alpha n_1; \alpha n_2). \quad (5)$$

Эта особенность функциональной зависимости одновременно является и определением однородной функции нулевого порядка. Однородная функция нулевого порядка при умножении ее на сумму независимых переменных переходит в однородную функцию первого порядка.

Если давление насыщенного пара раствора умножим на сумму независимых переменных — количеств компонентов и обозначим это произведение через G , то, по теореме Эйлера об однородных функциях, можем записать:

$$G = P(n_1 + n_2) = (n_1 + n_2) f(n_1, n_2) = n_1 \frac{\partial G}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial G}{\partial n_2}. \quad (6)$$

Разделив последнее выражение на $n_1 + n_2$ и обозначив $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = N'_1$ и $\frac{n_2}{n_1 + n_2} = N'_2 = 1 - N'_1$, т. е. перейдя к молярным долям компонентов, составляющих раствор, получим:

$$P = f(n_1; n_2) = N'_1 \frac{\partial G}{\partial n_1} + N'_2 \frac{\partial G}{\partial n_2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) показывает, что давление насыщенного пара раствора тождественно сумме произведений молярной доли компонента на частную производную от функции первого порядка по независимому переменному — количеству компонента.

Молярное парциальное давление $\partial G / \partial n$ обозначим через \bar{P} с индексом внизу, указывающим, к какому из компонентов оно относится. При этом обозначении выражение (7) принимает вид:

$$P = N'_1 \bar{P}_1 + N'_2 \bar{P}_2. \quad (8)$$

В частном случае, если величины \bar{P}_1 и \bar{P}_2 постоянны и не зависят от состава, выражение (8) относится к идеальным растворам. Для реальных растворов, в которых проявляется эффект от ван-дер-ваальсовых и прочих сил между компонентами, величины \bar{P}_1 и \bar{P}_2 , естественно, становятся функцией состава.

Выражение (8) указывает на то, что произведение молярного парциального давления компонента на его молярную долю представляет обычное парциальное давление компонента. Поэтому в общем виде парциальное давление компонента реального раствора на основе представлений о молярном парциальном давлении определится сходно с законом Рауля:

$$p_1 = N'_1 \bar{P}_1, \quad p_2 = N'_2 \bar{P}_2 = (1 - N'_1) P. \quad (9)$$

Выше отмечалось, что для равновесной газовой фазы раствора с достаточной степенью приближения справедливо определение парциального давления компонента по закону Дальтона. Учитывая это

и подставляя в выражение (1) значение π из (9), находим общее выражение для определения состава равновесной газовой фазы через состав раствора и молярные парциальные давления компонентов:

$$N_1'' = N_1' \frac{\bar{P}_1}{P} = \frac{N_1' \bar{P}_1}{N_1' \bar{P}_1 + N_2' \bar{P}_2}, \quad N_2'' = N_2' \frac{\bar{P}_2}{P} = \frac{N_2' \bar{P}_2}{N_1' \bar{P}_1 + N_2' \bar{P}_2}. \quad (10)$$

Так как мы рассматриваем раствор, заведомо отклоняющийся от закона Рауля за счет различия характера молекулярных силовых полей компонентов, входящих в его состав, то естественно, что молярное парциальное давление необходимо рассматривать как функцию состава, ибо эффект от молекулярного силового поля компонента является также функцией состава.

В частном случае, для идеального раствора, в выражении (10) \bar{P}_1 и \bar{P}_2 становятся величинами постоянными и, соответственно, равными давлению пара исходных компонентов, и тогда выражение (10) переходит в выражение (4), справедливое для идеального раствора и подтверждающееся опытом.

Известно, что свойство раствора не изменяется, если число молей компонентов заменить на молярные доли. При этом применительно к бинарному раствору свойство его станет функцией лишь одного независимого переменного, т. е. молярной доли одного из компонентов:

$$P = f(n_1; n_2) = \varphi(N_1'). \quad (11)$$

Благодаря этому молярное парциальное давление компонента бинарного раствора как частную производную $\partial G / \partial n = \bar{P}_1$ представляется возможным выразить через полную производную давления насыщенного пара раствора по его составу. Действительно, если

$$G = (n_1 + n_2)P = (n_1 + n_2) f(n_1; n_2) = (n_1 + n_2) \varphi(N_1'), \quad (12)$$

то, взяв частную производную от последнего выражения и приняв во внимание, что

$$N_1' = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad \frac{\partial N_1'}{\partial n_1} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}, \quad \frac{\partial P}{\partial N_1'} = \frac{dP}{dN_1'}, \quad (13)$$

получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n_1} = \bar{P}_1 &= P + (n_1 + n_2) \frac{\partial P}{\partial n_1} = P + (n_1 + n_2) \frac{\partial N_1'}{\partial n_1} \frac{dP}{dN_1'} = \\ &= P + (1 - N_1') \frac{dP}{dN_1'}. \end{aligned} \quad (14)$$

Последнее выражение служит основанием для широко распространенного приема графического вычисления молярного парциального объема, теплоемкости компонента раствора и т. п.

Следует отметить, что вычисляемые молярные парциальные величины объема, теплоемкости компонента и т. п. по существу недоступны экспериментальной проверке, и поэтому исследователь остается в неведении, оперирует ли он с физическими величинами или имеет дело просто с расчетной математической величиной. Если воспользоваться соотношением (10), то вычисленные величины молярного парциального давления компонента раствора могут быть проверены экспериментально простым анализом состава газовой фазы, что позволяет убедиться в действительном физическом значении молярного парциального давления.

Подставляя значение \bar{P}_1 из (14) в (10), находим:

$$N_1'' = N_1' + \frac{N_1' (1 - N_1')}{P} \frac{dP}{dN_1'}. \quad (15)$$

Полученное выражение (15) устанавливает связь состава газовой

фазы с составом раствора в дифференциальной форме, которая представляет собой известное приближенное соотношение, устанавливаемое из уравнения Ван-дер-Ваальса для бинарных смесей.

Как известно, Ван-дер-Ваальс, исходя из уравнения равновесия фаз и термодинамического потенциала $Z = f(P, T, n_1, n_2)$, где n_1 и n_2 — аналитически заданные, а не эффективные количества молей компонентов, дал строго термодинамическим путем следующее общее уравнение, которое мы записываем, считая переменным состав жидкой фазы:

$$\left[V'' - V' - (N_1'' - N_1') \frac{\partial V'}{\partial N_1'} \right] dP = \left[S'' - S' - (N_1'' - N_1') \frac{\partial S}{\partial N_1'} \right] dT + \\ + RT \frac{N_1'' - N_1'}{N_1' (1 - N_1')} dN_1'. \quad (16)$$

Принимая T постоянной и полагая, как делает Ван-дер-Ваальс,

$$V'' - V' \cong \frac{RT}{P}, \quad \frac{\partial V'}{\partial N_1'} = 0, \quad (17)$$

замечаем, что основное выражение (16) переходит в

$$N_1'' = N_1' + \frac{N_1' (1 - N_1')}{P} \frac{dP}{dN_1'}. \quad (18)$$

Уравнения (18) и (15) тождественны.

Однако, по Ван-дер-Ваальсу, выражение (18), в силу введения ряда ограничений (17), имеет приближенный характер и поэтому обычно считается справедливым лишь для бесконечно малых концентраций раствора. Напротив, наш вывод соотношения (15), учитывавший, что давление насыщенного пара раствора при постоянной температуре однородная функция нулевого порядка от количеств компонентов, входящих в состав раствора, показывает, что полученное уравнение (15) тождественно с (18) и не имеет ограничений, выраженных в соотношении (17).

Поэтому ограничения к уравнению, полученному из формулы Ван-дер-Ваальса, в виде $\partial V' / \partial N_1' = 0$ и $V'' - V' \cong RT/P$, очевидно, не являются действительными и, повидимому, обусловлены приемом вывода этого уравнения из термодинамического потенциала с использованием уравнения состояния для идеальных газов.

Все это дает основание считать, что полученное нами соотношение, а также и так называемое приближенное выражение Ван-дер-Ваальса должно быть справедливо для любых концентраций раствора.

Однако уравнение (15), так же как и уравнение Ван-дер-Ваальса (18), по условиям вывода, имеет существенные ограничения в неявном виде. В обоих случаях подразумевается, что молекулярный вес компонентов в жидкой и газовой фазе одинаков, а также, что аналитически заданные количества молей компонентов равны эффективным их количествам.

Поэтому при вычислении состава равновесной газовой фазы на основе данных по изменению общего давления насыщенного пара раствора как функции состава жидкой фазы недоучет вышеотмеченных ограничений в отдельных случаях может привести к несоответствию теоретически вычисленных величин с экспериментальными данными.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому за интерес к настоящей работе, а также проф. В. Я. Аносову за просмотр рукописи.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило
23 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. II, М., 1936.