

М. А. РЕШЕТНИКОВ

К ОБОБЩЕННОМУ УРАВНЕНИЮ АДДИТИВНОСТИ ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ БИНАРНОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 26 VII 1949)

При рассмотрении с точки зрения аддитивности изменения физических свойств бинарных систем, которые дают непрерывный ряд растворов, часто применяется прием деформирования экспериментально установленной несингулярной кривой в прямую. Для этого строят диаграммы состав — свойство, используя различные способы выражения состава бинарной системы, обратные величины свойства и некоторые виды иррациональных выражений для величин свойств компонентов бинарного раствора.

Экспериментальные данные, изображающиеся на графике несингулярными кривыми, подбором того или иного способа выражения состава (весовые, молекулярные, объемные проценты) удается изобразить в виде прямой не всегда с достаточной точностью.

Изменение свойства с изменением состава в бинарных системах согласуется с принципом аддитивности крайне редко, и благодаря этому создается убеждение в том, что изменение свойства раствора вообще происходит по более сложному закону. Однако не лишено вероятности, что существующее убеждение о сложности явления происходит оттого, что мы не всегда точно знаем, при каких способах выражения состава системы исследуемое свойство выражается согласно принципу аддитивности.

Общеизвестно, что, если мы произведем расчет состава конденсированной бинарной системы, например, в молекулярных процентах, не учитывая при этом степени аномалии молекулярных весов компонентов, то вычисленный состав не будет отражать действительного состава системы по количеству частиц одного и другого компонентов.

Если мы возьмем состав раствора, выраженный в объемных долях, и при этом не учтем, что обычно измеряемый нами объем компонента, по существу, является показателем не истинного, а кажущегося объема вещества, то в этом случае объемная доля компонента не будет соответствовать его доле от абсолютного объема компонентов раствора. Понятно, что какое-либо физическое свойство раствора, выраженное произвольным способом как функция состава, вообще не будет отражать действительный вид этой функциональной зависимости. В общей форме В. Я. Аносов (!) показал, что вид кривой изменения свойства раствора с изменением его состава зависит от выбранного способа выражения состава раствора. Это обстоятельство и послужило основанием для многочисленных частных попыток выражать состав раствора в молярных, весовых, объемных и т. п. долях.

Попытаемся установить общий вид функциональной зависимости

для изменения свойства бинарного раствора по правилу смешения с изменением его состава, выраженного произвольным способом.

Общее количество компонентов поликомпонентной и, в частности, бинарной системы, выраженное в характеристических единицах измерения, является однородной функцией от количеств компонентов при произвольном способе выражения состава

$$\psi = f(m_1, m_2),$$

и, по теореме Эйлера,

$$\psi = m_1 \frac{\partial \psi}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \psi}{\partial m_2},$$

откуда характеристическая доля компонента в бинарном растворе N при произвольном способе выражения состава определится следующим выражением:

$$N_1 = \frac{m_1 \frac{\partial \psi}{\partial m_1}}{m_1 \frac{\partial \psi}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \psi}{\partial m_2}}, \quad N_2 = 1 - N_1 = \frac{m_2 \frac{\partial \psi}{\partial m_2}}{m_1 \frac{\partial \psi}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial \psi}{\partial m_2}}. \quad (1)$$

Обозначим через β частную производную $\partial \psi / \partial m$ и назовем ее характеристическим коэффициентом компонентов; обозначим $K = \bar{\beta}_2 / \bar{\beta}_1$. Тогда выражение (1) переписется в следующем виде:

$$N_1 = \frac{m_1 \bar{\beta}_1}{m_1 \bar{\beta}_1 + m_2 \bar{\beta}_2} = \frac{m_1}{m_1 + K m_2}, \quad N_2 = 1 - N_1 = \frac{m_2 \bar{\beta}_2}{m_1 \bar{\beta}_1 + m_2 \bar{\beta}_2} = \frac{K m_2}{m_1 + K m_2}. \quad (2)$$

В растворе, в котором молекулярные силы между компонентами не зависят от изменения его состава, характеристические коэффициенты в выражении (2) должны быть постоянными и, следовательно, $K = \text{const}$.

Общее давление насыщенного пара раствора из летучих компонентов в простейшем случае определяется законом для идеальных систем

$$P = P_1 N_1 + P_2 N_2 = \frac{P_1 n_1 + P_2 n_2}{n_1 + n_2}, \quad (3)$$

где P_1 и P_2 — давление пара чистых исходных компонентов; n_1 и n_2 — количество молей компонентов, составляющих раствор; N_1 и N_2 — молярные — характеристические доли компонентов.

Закон Рауля, по существу, выражает собою изменение давления пара раствора по принципу аддитивности или, иначе, по правилу смешения. Отличительной чертой его является то, что состав раствора определяется не в произвольных, а в молярных долях, которые и представляют характеристические доли компонентов, свойственные давлению пара. Другие физические свойства раствора, при надлежащем выборе способа выражения состава, очевидно, подчиняются тем же закономерностям, которым подчиняется и давление пара.

Заменяя в уравнении (3) давление пара компонентов на величину интересующего нас свойства ε , а молярные доли компонентов на характеристические доли, получим:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 N + \varepsilon_2 (1 - N) = \frac{\varepsilon_1 m_1 + \varepsilon_2 K m_2}{m_1 + K m_2}. \quad (4)$$

Обозначая $\frac{m_1}{m_1 + m_2}$ через y и $\frac{m_2}{m_1 + m_2} = y_1 = 1 - y$, выражение (4) можно переписать в виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 N + \varepsilon_2 (1 - N) = \frac{\varepsilon_1 y + \varepsilon_2 K (1 - y)}{y + K (1 - y)}. \quad (5)$$

Уравнение (5) назовем обобщенным уравнением для изменения свойств бинарного раствора по правилу смешения при произвольном способе выражения состава.

Численное значение константы K в (5) определяется из экспериментальных данных следующим простым выражением из преобразованного уравнения (5):

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_1) y}{(\varepsilon_2 - \varepsilon) (1 - y)} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1) m_1}{(\varepsilon_2 - \varepsilon) m_2} = K = \text{const.} \quad (6)$$

Выражение (6) показывает, что для изменения свойств бинарных растворов по правилу смешения произведения разности величин свойства и исходного компонента $(\varepsilon - \varepsilon_1)$ на соответствующие им количества компонентов пропорциональны друг другу, иными словами, их отношение является величиной постоянной.

Для разных способов выражения состава мы будем получать и разные значения константы K . Однако при этом будем получать из (2) одну и ту же характеристическую долю компонента, а стало быть, одну и ту же прямую для изменения свойства раствора с изменением характеристической доли компонента в растворе.

Обозначая обратную величину свойства ⁽¹⁾ через $z = 1/\varepsilon$ и подставляя в выражение (6) значение $\varepsilon = 1/z$, получим:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_1) y}{(\varepsilon_2 - \varepsilon) (1 - y)} = \frac{(z - z_1) z_2 y}{(z_2 - z) z_1 (1 - y)} = K = \frac{\bar{\beta}_2}{\bar{\beta}_1}. \quad (7)$$

Так как z_1 и z_2 постоянны, то получим:

$$\frac{(z - z_1) y}{(z_2 - z_1) (1 - y)} = \frac{z_1}{z_2} K = \frac{z_1 \bar{\beta}_2}{z_2 \bar{\beta}_1} = \frac{\varepsilon_2 \bar{\beta}_2}{\varepsilon_1 \bar{\beta}_1} = K_1. \quad (8)$$

Из этого выражения (8) видно, что при переходе от величин прямого свойства к обратным изменяется лишь численное значение константы K .

Таким образом, все функции для изменения свойства с изменением состава раствора, в которых подбором того или иного способа выражения состава (весовые, объемные, молярные проценты), а также применением понятия об обратных величинах свойств достигается получение прямой, представляют собою частные случаи обобщенного уравнения аддитивности (5). Естественно, что применение выражения (6) для анализа изменения свойств растворов с изменением их состава весьма значительно увеличит количество систем, удовлетворяющих уравнению аддитивности свойств. Уравнения (5) и (6) позволяют по экспериментальным данным делать заключение не только о том, что данная система удовлетворяет принципу аддитивности, но позволяет, оперируя числовой величиной K , подойти и к решению вопроса о физическом значении отношения характеристических коэффициентов.

Применительно к исследованию электрокинетического потенциала бинарных дисперсных систем методом эндоосмоса удалось показать, что величина K представляет собой отношение удельной поверхности компонентов ⁽²⁾. Поэтому нам кажется, что при исследовании различных физических свойств растворов на основе анализа конкретного экспериментального материала представится возможность в ряде случаев найти физическую интерпретацию значения K .

Рассмотрим граничные условия для компонентов бинарного раствора при бесконечно большом разбавлении. Дифференцируя (5) по y , получим

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dy}\right)_{y=0} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{K}; \quad \left(\frac{d\varepsilon}{dy}\right)_{y=1} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)K, \quad (9)$$

и, обозначая $\left(\frac{d\varepsilon}{dy}\right)_{y=0} = \operatorname{tg} \alpha$, $\left(\frac{d\varepsilon}{dy}\right)_{y=1} = \operatorname{tg} \beta$,

$$\operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2. \quad (10)$$

Из (9) и (10) видно, что при $y \rightarrow 0$ и $y \rightarrow 1$ предельные значения тангенсов наклона касательных стремятся к различным пределам, а их произведение не зависит от способа выражения состава раствора.

Если $\operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta$ больше или меньше $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2$, то система не удовлетворяет условию аддитивности.

Уравнение (5) в координатах состав—свойство представляет семейство кривых (гипербол), соответствующих различным значениям K ; при $K = 1$ кривая переходит в прямую. Если величины по оси абсцисс (состав раствора) выразить через характеристические доли компонента в растворе, то все кривые семейства, характеризуемые различной величиной K , преобразуются в прямую.

На основе учения об активности компонента в растворе по Льюису⁽³⁾, обобщенное уравнение Рауля для изменения общего давления пара раствора записывается в следующей форме:

$$P = P_1 y \gamma_1 + P_2 (1 - y) \gamma_2, \quad (11)$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности.

Сравнивая уравнение (11) с (5), можно сделать заключение, что

$$\gamma_1 = \frac{1}{y + K(1 - y)}; \quad \gamma_2 = \frac{K}{y + K(1 - y)}. \quad (12)$$

По Льюису, коэффициенты активности компонентов связаны следующим дифференциальным уравнением:

$$y \frac{d \ln \gamma_1}{dy} + (1 - y) \frac{d \ln \gamma_2}{dy} = 0. \quad (13)$$

Подставляя в выражение (13) значения γ_1 и γ_2 из (12), легко убедиться, что:

$$y \frac{d \ln \frac{1}{y + K(1 - y)}}{dy} + (1 - y) \frac{d \ln \frac{K}{y + K(1 - y)}}{dy} = \frac{K - 1}{y + K(1 - y)} \neq 0. \quad (14)$$

Таким образом, последнее выражение показывает, что уравнение Дюгема Льюиса (13) не оправдывается в применении к коэффициентам активности компонентов из обобщенного уравнения для изменения свойств раствора по правилу смешения, за исключением того случая, когда $K = 1$.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому, а также проф. В. Я. Аносову за ряд ценных указаний и просмотр настоящей рукописи.

Поступило
14 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА,

- ¹ В. Я. Аносов и С. А. Погоди́н, Основные начала физико-химического анализа, изд. АН СССР, М.—Л., 1947. ² М. А. Решетников, Коллоидн. журн., 7, № 6, 537 (1941). ³ В. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, Л., 1936.