

М. А. РЕШЕТНИКОВ

**КАЖУЩИЕСЯ, ПАРЦИАЛЬНЫЕ И МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВА РАСТВОРА ПО ОБОБЩЕННОМУ
ПРАВИЛУ СМЕШЕНИЯ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 31 VIII 1949)

В настоящей работе рассматриваются значения кажущихся, парциальных и мольных величин применительно к системам, изменение свойств которых удовлетворяет уравнению для обобщенного правила смешения⁽¹⁾.

Значение свойства бинарного раствора определяется по обобщенному правилу смешения следующим выражением:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 m_1 + \epsilon_2 K m_2}{m_1 + K m_2} = \frac{\epsilon_1 y + \epsilon_2 K (1 - y)}{y + K (1 - y)}, \quad (1)$$

где ϵ — удельное свойство раствора, ϵ_1 и ϵ_2 — удельные свойства компонентов, m_1 и m_2 — весовые количества компонентов, y и $1 - y$ — весовые доли компонентов, K — константа, равная отношению характеристических коэффициентов.

Величины $m_1 + K m_2$ и $y + K (1 - y)$ представляют собой эффективные количества компонентов, отличные от заданных.

Под характеристическими долями компонентов N понимаются выражения:

$$N = \frac{m_1}{m_1 + K m_2} = \frac{y}{y + K (1 - y)}, \quad 1 - N = \frac{K m_2}{m_1 + K m_2} = \frac{K (1 - y)}{y + K (1 - y)}. \quad (2)$$

Из (1) и (2) видно, что значение свойства раствора по обобщенному правилу смешения при выражении состава в характеристических долях подчинено уравнению прямой

$$\epsilon = \epsilon_1 N + \epsilon_2 (1 - N). \quad (3)$$

Кажущаяся удельная величина свойства для того и другого компонента в растворе ϕ , как известно, определяется выражениями

$$\phi_1 = \frac{\epsilon (m_1 + m_2) - \epsilon_2 m_2}{m_1} = \frac{\epsilon - \epsilon_2 (1 - y)}{y}, \quad (4)$$

$$\phi_2 = \frac{\epsilon (m_1 + m_2) - \epsilon_1 m_1}{m_2} = \frac{\epsilon - \epsilon_1 y}{1 - y}. \quad (5)$$

Подставляя значение ε из (3), выражающее изменение свойства раствора с изменением его состава, данного в характеристических долях, в (4) и (5), при $y = N$ получаем:

$$\varphi_1 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_2(1-N)}{N} = \varepsilon_1, \quad \varphi_2 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_1 N}{1-N} = \varepsilon_2. \quad (6)$$

Так называемые удельные парциальные величины $(^2) \bar{\varepsilon}$ для бинарной системы определяются выражениями:

$$\bar{\varepsilon}_1 = \varepsilon + (1-N) \frac{d\varepsilon}{dN}, \quad \bar{\varepsilon}_2 = \varepsilon - N \frac{d\varepsilon}{dN}. \quad (7)$$

Подставляя в (7) значения ε и $d\varepsilon/dN$ из (3), нетрудно видеть, что удельные парциальные величины при выражении состава раствора через характеристические доли являются величинами постоянными и равными величинам свойств исходных компонентов: $\bar{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1$ и $\bar{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2$. При выражении состава раствора произвольным способом (объемные, молярные доли и др.) условие постоянства кажущихся и парциальных величин соблюдаться не будет.

Кажущаяся удельная величина компонентов из (1), (4) и (5) определяется выражениями

$$\varphi_1 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_2(1-y)}{y} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 K(1-y) - \varepsilon_2(1-y)}{y + K(1-y)}, \quad (8)$$

$$\varphi_2 = \frac{\varepsilon - \varepsilon_1 y}{1-y} = \frac{\varepsilon_2 K + \varepsilon_1 y - \varepsilon_1 K y}{y + K(1-y)}. \quad (9)$$

Выражения (8) и (9) при $K=1$ переходят в (6), т. е. удовлетворяют условию постоянства кажущихся величин. Если же $K \neq 1$, то кажущиеся удельные величины являются функциями состава, а при $y=0$ и $y=1$ получают следующие значения:

$$\varphi_{1y=1} = \varepsilon_1, \quad \varphi_{1y=0} = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{K}, \quad (10)$$

$$\varphi_{2y=0} = \varepsilon_2, \quad \varphi_{2y=1} = \varepsilon_1 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) K. \quad (11)$$

Подставляя в уравнение (7) соответствующее значение величины ε из уравнения (1), а также определяя из (1) значение $d\varepsilon/dy$, получим выражения для парциальной удельной величины компонента:

$$\bar{\varepsilon}_1 = \varepsilon + (1-y) \frac{d\varepsilon}{dy} = \frac{\varepsilon_1 K - \varepsilon_1 (K-1) y^2 + \varepsilon_2 K (K-1) (1-y)^2}{[y + K(1-y)]^2}, \quad (12)$$

$$\bar{\varepsilon}_2 = \varepsilon + y \frac{d\varepsilon}{dy} = \frac{\varepsilon_2 K^2 - \varepsilon_1 (K-1) y^2 - \varepsilon_2 K (K-1) y (2-y)}{[y + K(1-y)]^2}. \quad (13)$$

Выражения (12) и (13) при $K=1$ дают $\bar{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1$ и $\bar{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2$. Если же $K \neq 1$, то парциальные удельные величины, так же как и кажущиеся величины, являются функцией состава, а при $y=0$ и $y=1$ имеют следующие значения:

$$\bar{\varepsilon}_{1y=1} = \varepsilon_1, \quad \bar{\varepsilon}_{1y=0} = \varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{K}, \quad (14)$$

$$\bar{\varepsilon}_{2y=0} = \varepsilon_2, \quad \bar{\varepsilon}_{2y=1} = \varepsilon_1 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) K. \quad (15)$$

Сравнивая (10) с (14) и (11) с (15), видим, что предельные значения кажущихся и парциальных удельных величин тождественно равны между собой. однако ход изменения кажущихся и ход изменения парциальных удельных величин компонентов с изменением состава раствора значительно отличаются друг от друга.

Из выражений (10) и (11), а также (14) и (15) видно, что как предельные кажущиеся, так и предельные парциальные удельные величины при некоторых значениях ϵ_1 , ϵ_2 и K могут принимать даже отрицательные значения.

Уравнения (2) устанавливают переход от одного способа выражения состава z к другому x , например от весовых долей к молярным, объемным долям и др. При этом изменяется только числовое значение константы K . А так как $z = f(x)$, то из (2) следует, что

$$z = \frac{x}{x + K(1-x)}, \quad 1-z = \frac{K(1-x)}{x + K(1-x)}. \quad (16)$$

Уравнения (16) позволяют произвести переход от удельной парциальной величины компонента ϵ_{1z} при каком-либо способе выражения состава z к удельной парциальной величине $\bar{\epsilon}_{1x}$ при другом способе выражения состава x :

$$\bar{\epsilon}_{1z} = \epsilon + (1-z) \frac{d\epsilon}{dz} = \epsilon + (1-z) \frac{dx}{dz} \frac{d\epsilon}{dx}. \quad (17)$$

Дифференцируя (16) по x и подставляя значения $(1-z)$ и dx/dz в (17), получим:

$$\bar{\epsilon}_{1z} = \epsilon + (1-x)[x + K(1-x)] \frac{d\epsilon}{dx}. \quad (18)$$

Уравнение (18) можно записать в следующем виде:

$$\bar{\epsilon}_{1z} = \epsilon + (1-x) \frac{d\epsilon}{dx} + (K-1)(1-x)^2 \frac{d\epsilon}{dx}. \quad (18')$$

Заметив, что удельная парциальная величина $\bar{\epsilon}_{1x}$ при способе выражения x состава определяется уравнением $\bar{\epsilon}_{1x} = \epsilon(1-x) d\epsilon/dx$, уравнение (18') можно переписать в следующем виде:

$$\bar{\epsilon}_{1z} = \bar{\epsilon}_{1x} + (K-1)(1-x)^2 \frac{d\epsilon}{dx}. \quad (19)$$

Таким образом, приведенный выше вывод показывает, что удельная парциальная величина является функцией способа выражения состава.

Величина мольного свойства $(^3)$ компонента Φ_1 определяется произведением удельного свойства компонента ϵ_1 на его молекулярный вес M_1 , т. е.

$$\Phi_1 = M_1 \epsilon_1.$$

Мольное свойство раствора Φ определяется произведением удельного свойства раствора ϵ на средний аналитический молекулярный вес раствора M , т. е.

$$\Phi = M\epsilon.$$

В уравнении (1) массу компонента m можно заменить произведением молекулярного веса M на количество молей компонента n . Тогда уравнение (1) можно записать в виде:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 M_1 n_1 + \epsilon_2 M_2 K n_2}{M_1 n_1 + M_2 K n_2} = \frac{\Phi_1 \alpha + \Phi_2 K (1-\alpha)}{M_1 \alpha + M_2 K (1-\alpha)}, \quad (20)$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов, n_1 и n_2 — количества молей компонентов, Φ_1 и Φ_2 — величины мольных свойств компонентов, α и $1 - \alpha$ — заданные молярные доли компонентов.

Знаменатель уравнения (20) при $K = 1$ представляет средний аналитический молекулярный вес раствора. Умножая обе части равенства (20) при $K = 1$ на средний аналитический молекулярный вес раствора, получим мольное свойство раствора:

$$\Phi = \varepsilon M = \varepsilon [M_1\alpha + M_2(1 - \alpha)] = \Phi_1\alpha + \Phi_2(1 - \alpha). \quad (21)$$

Выражение (21) справедливо только в том частном случае, когда средний аналитический молекулярный вес раствора совпадает со средним эффективным молекулярным весом, или, иначе, когда $K = 1$. В этом случае справедливо, как это показал В. Я. Аносов⁽³⁾, что: „если изменение удельного свойства раствора связано с весовой долей компонента линейной зависимостью, то и мольное свойство раствора связано с мольной долей также линейной зависимостью“.

В общем же случае $K \neq 1$, и поэтому следует признать, что средний эффективный молекулярный вес раствора, обозначаемый через M_s , отличен от среднего аналитического молекулярного веса M :

$$M_s = M_1\alpha + KM_2(1 - \alpha) = M + (K - 1)M_2(1 - \alpha). \quad (22)$$

Из (22) видно, что если для одного компонента принят аналитический молекулярный вес, то средний эффективный молекулярный вес раствора будет совпадать с средним аналитическим в том случае, когда молекулярный вес другого компонента примем равным KM_2 .

Учитывая значение эффективного молекулярного веса раствора, его мольное свойство Φ_s следует определить как произведение удельного свойства на средний эффективный молекулярный вес:

$$\Phi_s = \varepsilon M_s = \varepsilon [M_1\alpha + KM_2(1 - \alpha)]. \quad (23)$$

Принимая это определение для Φ_s и умножая (20) на средний эффективный молекулярный вес раствора, получим:

$$\Phi_s = \Phi_1\alpha + \Phi_2K(1 - \alpha). \quad (24)$$

Предельные величины эффективных мольных свойств компонентов при этом получают значения:

$$\text{при } \alpha = 1 \quad \Phi_s = \Phi_1; \quad \text{при } \alpha = 0 \quad \Phi_s = \Phi_2K.$$

Поэтому для второго компонента в его исходном состоянии целесообразно признать, что его эффективное мольное свойство Φ_s равно Φ_2K . При этом способе выражения эффективные мольные свойства компонентов всегда имеют положительные величины, поскольку свойства компонентов и величина K всегда больше 0.

Таким образом, понятие об эффективном мольном свойстве и эффективном молекулярном весе раствора приводит к следующему заключению: если удельное свойство связано с весовой долей компонента обобщенным уравнением для изменения свойств раствора по правилу смешения, то эффективное мольное свойство компонентов связано с аналитической мольной долей компонента линейной зависимостью.

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

Поступило
20 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Решетников, ДАН, 68, № 4 (1949). ² В. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, Л., 1936. ³ В. Я. Аносов и С. А. Погдин, Основные начала физико-химического анализа, М. — Л., изд. АН СССР, 1947.