

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и М. И. ШАХПАРОНОВ

**К ВОПРОСУ О ПРАВИЛЕ ПОДОБИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ**

Цель этого сообщения — показать, что правило подобия, или лучше, сказать взаимности, недавно установленное одним из нас (1), может быть обосновано посредством весьма общих рассуждений, не пользуясь никакими специальными допущениями о характере молекулярных сил, за исключением их аддитивности и независимости от ориентации молекул, строго выполняющимися для случая дисперсионных сил между симметричными молекулами. Одновременно выводится обобщение правила подобия. Выполнимость этих правил оказывается зависящей от соблюдения макроскопически контролируемых условий, касающихся парциальных молярных объемов компонентов раствора.

Согласно правилу подобия, термодинамические свойства растворов типа В компонента 1 в компоненте 2 должны повторять аналогичные свойства растворов типа А компонента 2 в компоненте 1. Следует подчеркнуть, что для растворов В в качестве стандартного состояния выбирается гипотетический идеальный раствор, который по своим термодинамическим свойствам является аналогом бесконечно разведенного раствора 1 в 2. Для раствора А в качестве стандартного состояния, от которого ведется отсчет свойств, берется гипотетический идеальный раствор, по своим свойствам соответствующий бесконечно разведенному раствору 2 в 1. При применении правила подобия сравниваются значения термодинамических величин, отнесенных к указанным двум различным стандартным состояниям. В работе (1) предполагалось, что правило подобия справедливо при условии отсутствия дальнедействующих сил в растворах. Однако, как мы увидим, это ограничение излишне.

Рассмотрим раствор А, состоящий из частиц компонента 1 (растворитель) и частиц компонента 2 (растворенное вещество). Частицы компонентов 1 и 2 могут быть молекулами или атомами.

Согласно Гиббсу, статистический аналог свободной энергии раствора имеет вид:

$$F = -kT \ln \int \exp \left[-\frac{1}{2kT} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} \right] d\omega_p \int \exp \left[-\frac{U_q}{kT} \right] d\omega_q, \quad (1)$$

где U_q — конфигурационная потенциальная энергия раствора; $d\omega_p$ и $d\omega_q$ — произведения дифференциалов импульсов и геометрических координат.

Очевидно, что при сделанном выборе стандартного состояния U_q определяется взаимным расположением растворенных частиц и представляет собою сумму членов, зависящих от расстояний r_{ij} всевозможных пар частиц компонента 2; при этом каждый член суммы равен работе взаимного удаления на бесконечное расстояние соответствующей пары частиц 2, расположенных среди частиц компонента 1*.

* Такой метод рассмотрения аналогичен применяемому при статистическом обосновании термодинамических свойств сильных электролитов.

Мы принуждены при этом игнорировать неопределенность значений r_{ij} , связанную с конечными размерами молекул.

При вычислении U_q для растворов, в отличие от случая газов, необходимо, однако, учесть, что перемещение частиц 2 при постоянстве суммарного объема раствора невозможно без «компенсирующего» перемещения частиц растворителя 1, как бы «вытесненных» частицами 2. При этом перемещение 1 моля частиц 2 требует перемещения числа молей частиц 1, равного V_2/V_1 , где V_1 и V_2 — парциальные молярные объемы соответствующих компонентов*. Это следует из условия неизменности объема раствора:

$$dV \equiv \frac{\partial V}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial V}{\partial N_2} dN_2 = 0,$$

где dN_2 — число изъятых молей частиц 2, $(-dN_1)$ — число молей частиц 1, способных заполнить сумму образовавшихся пустот, доведя объем V до первоначального значения. При этом для разбавленных растворов $V_1 = \partial V / \partial N_1$, очевидно, близко к молярному объему растворителя.

Заметим, что учет компенсирующего перемещения молекул растворителя эквивалентен применению к взаимодействию растворенных частиц молекулярного микроаналога закона Архимеда. Учет компенсирующего перемещения частиц растворителя приводит к необходимости при вычислении работы удаления U_q принимать во внимание взаимодействие не только двух рассматриваемых молекул 2 и 2', но и взаимодействие соответствующих «дырок» — 1 и — 1' в расположении молекул 1; иными словами, надо суммировать энергии взаимодействия: 1) частицы 2 с частицей 2', 2) дырки — 1 с частицей 2' 3) частицы 2 с дыркой — 1', 4) дырки — 1 с дыркой — 1'.

При этом необходимо учесть, что энергия взаимодействия какой-либо «дырки» равна энергии взаимодействия частицы 1 (с той же частицей 2 или «дыркой» — 1), умноженной на V_2/V_1 с обратным знаком. В итоге мы получаем для U_q выражение**:

$$U_q = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_2} \sum_{j < i}^{N_2-1} \left(i_j \Phi_{22} - 2i_j \Phi_{12} \frac{V_2}{V_1} + i_j \Phi_{11} \frac{V_2^2}{V_1^2} \right), \quad (2)$$

где $i_j \Phi_{n,m}$ — энергия взаимодействия двух частиц сорта n и m , находящихся, соответственно, в месте расположения i -й и j -й частиц сорта 2. Разность ΔF между свободной энергией данного состояния и стандартного состояния, соответствующего совершенному раствору того же рода и концентрации, равна***:

$$\Delta F = -kT \ln \frac{\int \exp \left[\frac{1}{2kT} \sum_i^{N_2} \sum_{j < i}^{N_2-1} \left(i_j \Phi_{22} - 2i_j \Phi_{12} \frac{V_2}{V_1} + i_j \Phi_{11} \frac{V_2^2}{V_1^2} \right) \right] d\omega_q}{\int d\omega_q}. \quad (3)$$

Полученное выражение становится по виду симметричным относительно индексов 1 и 2 при условии $V_2 = V_1$. Если, кроме того,

* Для раствора В, в отличие от раствора А, соответствующие величины мы будем снабжать штрихами.

** Аналогичное рассуждение было проведено ранее (2) в применении к взаимодействию коллоидных частиц в дисперсионной среде. Тот же результат можно получить, пользуясь (с некоторыми исправлениями) методом «заплат» В. К. Семенченко (3).

*** Предполагается, что в правой части (1) интегрирование по импульсам может проводиться независимо от координат, что, несомненно, допустимо для разведенных растворов.

$V_2' = V_1'$, то эта симметрия приобретает следующий физический смысл: в этом случае термодинамическое поведение слабых растворов А и В неотлично, т. е. должно строго выполняться правило подобия.

В общем случае $V_2 \neq V_1$ формулу (3) можно переписать в виде:

$$\frac{\Delta F}{V_2^2} = -\frac{kT}{V_2^2} \ln \frac{\int \exp \left[\frac{V_2^2}{2kT} \sum_i^{N_2} \sum_{j<i}^{N_2-1} \left(\frac{i_j \Phi_{22}}{V_2^2} - 2 \frac{i_j \Phi_{12}}{V_2 V_1} + \frac{i_j \Phi_{11}}{V_1^2} \right) \right] d\omega_q}{\int d\omega_q} \quad (4)$$

Из этого выражения для ΔF видно, учитывая независимость функций $i_j \Phi_{n,m}$ от температуры, что, если парциальные молярные объемы V_1 и V_2 также можно считать независимыми от температуры и если, кроме того, $V_1 = V_1'$ и $V_2 = V_2'$, следовательно, парциальные молярные объемы растворенных молекул равны их молярным объемам, то справедливо обобщенное правило подобия: термодинамическое поведение растворов А и В аналогично, если их сравнивать при соответственных температурах, удовлетворяющих соотношению

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2^2}{V_1^2}, \quad (5)$$

и при равномолярных долях и оценивать по величинам $\Delta F/V_2^2$ (для растворов А) и величинам $\Delta F/V_1^2$ (для растворов В) *.

Существенно, что выполнение условий применимости правил подобия, условий, касающихся значений V_1, V_2, V_1' и V_2' , легко может быть заранее строго проверено на основании макроскопических данных (значений плотностей растворов). В случаях, когда эта проверка дает положительный результат, закон подобия является наиболее общим законом, относящимся ко второму приближению в теории бесконечно разбавленных растворов, если считать за первое приближение свойства бесконечно разбавленных растворов, для которых $\Delta F = 0$.

Само собою разумеется, что приведенные рассуждения оставляют открытым вопрос о предельных концентрациях, для которых с заданной точностью справедливы законы подобия. Этот предел зависит прежде всего от формы и соотношения размеров молекул обоих компонентов.

Открытым является также вопрос о величине отклонений от правил подобия для молекул, взаимодействия которых зависят от ориентации. Весьма вероятно предположение, что эти отклонения невелики и что правила подобия могут соблюдаться в определенных случаях для сил не только дисперсионных, но и индукционных и ориентационных. Выяснение всех этих вопросов требует, однако, не только обработки существующих экспериментальных данных по термодинамическим свойствам растворов, но и значительного их расширения на основе новых исследований, специально поставленных с учетом требований к ним, вытекающих из формы правил подобия и условий их проверки.

Институт физической химии
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Шапаронов, ЖФХ, 26, 1834 (1952). ² Б. В. Дерягин, М. М. Ку-
саков, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 (1937). ³ В. К. Семенченко,
ЖФХ, 20, 1149 (1946).

* Ранее рассмотренное правило подобия (1) по существу соответствует еще более частному, хотя и более естественному случаю, когда выполнено условие:

$$V_1 = V_2 = V_1' = V_2'.$$