

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ФУНКЦИИ СИСТЕМ СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ I. ПРОЕКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ПРОСТРАНСТВА СОСТАВОВ И ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ

© 2015 А. В. Наумов

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: aither@bk.ru*

Поступила в редакцию 28.04.2015 г.

Аннотация. Свойства парциальных молярных функций рассмотрены, исходя из определения полной молярной величины как ограничения экстенсивной функции на стандартный симплекс — пространство составов. Представлены соотношения для производных на симплексе. Показано, что пространство составов представляет собой подмножество проективного пространства, а потому допускает несколько альтернативных моделей.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, парциальные молярные функции.

ВВЕДЕНИЕ

Парциальные молярные функции (**п. м. ф.**) играют большую роль в химической термодинамике, в частности, в теории фазовых равновесий, в термодинамике растворов они составляют основной инструмент исследования, хотя и не являются непосредственно измеряемыми величинами. Известно, что п. м. ф. были введены Льюисом [1] и фактически ранее использованы Дюгемом. Их начальная роль состоит в том, что они дают возможность представить экстенсивное свойство многокомпонентной системы так, как если бы оно складывалось из свойств отдельных компонентов. В этой части статьи мы рассмотрим общие свойства п. м. ф., считая, что между компонентами однофазной термодинамической системы нет химических реакций.

Экстенсивное свойство системы F мы рассматриваем как функцию $F(T, p, n)$ температуры, давления и количеств компонентов n_i , причем интенсивные переменные T и p будут выступать как параметры. Тогда по переменным n_i эта функция линейно однородна. От основного определения п. м. ф.

$$f_i = \frac{\partial F(T, p, n)}{\partial n_i}$$

удобно сразу перейти к характеристическому определению. Используя то обстоятельство, что при

указанных переменных характеристической является функция Гиббса, мы можем всякую п. м. ф. представить в виде:

$$f_i = \hat{F}\mu_i, \quad (1)$$

где \hat{F} — дифференциальный оператор, соответствующий экстенсивной величине F . Так, оператор

обобщенной координаты $\hat{q} = -\frac{\partial}{\partial p}$ производит

дифференцирование по сопряженной обобщенной силе. Операторы прочих величин получаются из обычных уравнений, если сами величины заменить их операторами, принимая при этом, что $\hat{G} \equiv \hat{1}$. Для тех величин, которые имеют естественное определение в переменных «температура–давление», операторы оказываются линейными. Например, для изобарической теплоемкости $\hat{C}_p = -T\hat{S}^2$.

Понятие п. м. ф. становится особенно полезным, если рассмотреть все функции на подходящем образом построенном пространстве составов.

ПРОСТРАНСТВО СОСТАВОВ

Будем обозначать независимые компоненты системы символами A_p , множество (*базис*) независимых компонентов — символом $\Lambda = \{A_1, \dots, A_N\}$, а саму систему — символом $\Sigma(\Lambda)$ ¹. Используем для

¹ Это краткое обозначение сейчас более удобно, чем принятое $A_1 - A_2 - \dots - A_N$.

изображения состава системы векторы $n = (n_1, \dots, n_N)$ с неотрицательными компонентами $n_i \geq 0$. Тогда, считая температуру и давление фиксированными, получим, что состояния системы лежат в положительном «анте» N -мерного пространства, исключая точку 0:

$$Y_0(\Lambda) = (\mathbf{R}_+^1)^N \setminus \{0\}.$$

Объявим эквивалентными два состояния n и $n' \in Y_0$, если существует такое число $\lambda > 0$, что $n' = \lambda n$. Таким образом, все состояния, эквивалентные данному, образуют в пространстве Y_0 полупрямую $[n]$, проходящую через начало координат. Ее можно однозначно задать, указывая точку пересечения с любой гиперплоскостью $\sum_{i=1}^N n_i = \text{const}$. Если принять теперь $\text{const} = 1$ моль, то все такие точки образуют стандартный симплекс (рис. 1). Этот симплекс $X(\Lambda)$ мы назовем *стандартным пространством составов* системы $\Sigma(\Lambda)$ и обозначим его вершины, то есть точки с координатами $(0, \dots, 1, \dots, 0)$, соответствующие компонентам A_r , через a^i . Появляется отображение:

$$\pi_0: Y_0 \rightarrow X,$$

проецирующее исходное пространство на пространство составов: $\pi_0(n) = x \in X$, если и только если $[n] = [x]$. Числа x_1, \dots, x_N являются проективными координатами прямой, проходящей через положительный ант, а сама полупрямая или луч $[n]$ представляет собой класс эквивалентных состояний — состояний, не отличающихся по составу.

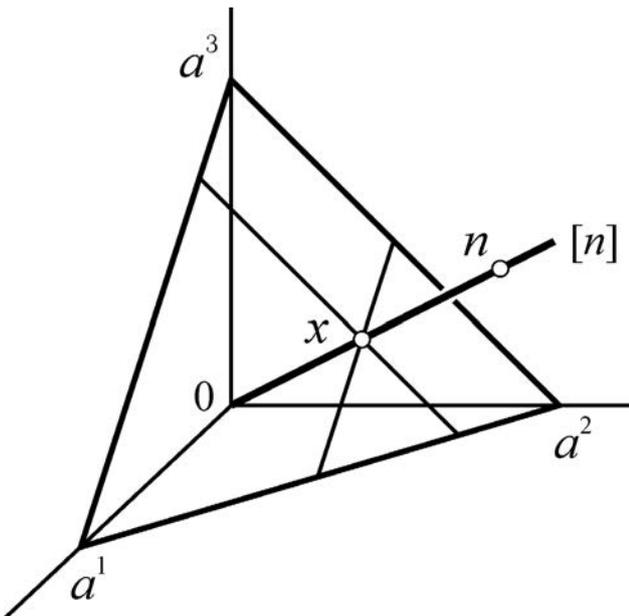


Рис. 1. Построение стандартного пространства составов

Соответствие $x \leftrightarrow [n]$ обладает следующим свойством. Если определить линейную (выпуклую) комбинацию классов по правилу $\alpha_1[x^1] + \alpha_2[x^2] = [\alpha_1 x^1 + \alpha_2 x^2]$, ограничив неотрицательные числа α_1 и α_2 условием $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, то для соответствующих точек x^1, x^2 и $x \in X$ будет: $x = \alpha_1 x^1 + \alpha_2 x^2$. Последняя формула выражает известное правило смешения составов.

Числа x_i служат одновременно барицентрическими координатами точки $x \in X$. Однако для дальнейшего более удобно применить иное представление пространства составов. Барицентрические координаты инвариантны относительно линейных преобразований. Если $l: X \rightarrow \mathbf{R}^{N-1}$ — линейное отображение, такое что образы вершин la^i остаются в общем положении в \mathbf{R}^{N-1} (для этого необходимо, чтобы $\text{rank } l = N - 1$), то образ $l(X)$ является $(N - 1)$ -симплексом, а числа x_i — барицентрическими координатами точки lx .

На практике для изображения составов многокомпонентной системы удобно использовать $(N - 1)$ -симплекс в \mathbf{R}^{N-1} , построенный следующим образом. Применим проекцию $l = p_r$, задаваемую формулой:

$$p_r a^i = \begin{cases} a^i & \text{при } i \neq r, \\ 0 & \text{при } i = r \end{cases}, \text{ откуда } x^{(r)} = p_r x = \sum_{i \neq r} x_i a^i,$$

«помещающую» r -ый компонент в точку 0. Тогда барицентрические координаты в $X^{(r)} = p_r(X)$ совпадают со стандартными координатами в \mathbf{R}^{N-1} .

Вообще говоря, пространство составов представляет собой факторизацию Y_0/\sim по введенному выше отношению эквивалентности $n \sim n' \Leftrightarrow \exists(\lambda > 0) n' = \lambda n$, то есть выступает как часть $(N - 1)$ -мерного проективного пространства \mathbf{RP}^{N-1} . Стандартный симплекс — лишь один из способов представить эту часть. Так, взаимно однозначное соответствие с требуемыми свойствами можно установить между факторпространством Y_0/\sim и не только симплексом. Для этой цели подойдет, например, ант единичной сферы S^{N-1} с центром в точке ноль. Каждое направление $[n]$ координируется углами $0 \leq \varphi_i \leq \pi/2$, из которых $N - 1$ независим, образованными между ортогональными координатными осями и вектором n (рис. 2), но при этом необходимо иметь в пространстве Y_0 евклидову структуру, которая раньше не требовалась. Отличие этого способа состоит в том, что векторы $x \in X$ и $x' \in S^{N-1} \cap Y_0$ по-разному нормированы. Во втором случае должна быть использована евклидова норма, ассоциированная со скалярным произведением:

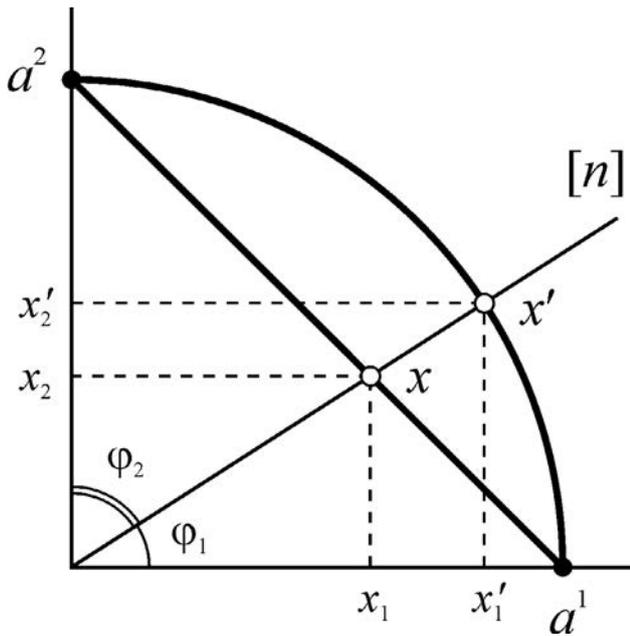


Рис. 2. Модель пространства составов в виде положительного анта сферы

$$\|n\|_{(2)} = \langle n, n \rangle^{1/2} = \left(\sum_{i=1}^N n_i^2 \right)^{1/2}, \quad x' = \frac{n}{\|n\|_{(2)}}.$$

В первом — используется норма:

$$\|n\|_{(1)} = \sum_{i=1}^N n_i \quad (n_i \geq 0), \quad x = \frac{n}{\|n\|_{(1)}},$$

ни с каким скалярным произведением не связанная, но позволяющая вводить обычные молярные функции $f = F|_X = F/\|n\|_{(1)}$.

АППАРАТ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ

Рассмотрим экстенсивную функцию $F: Y_0 \rightarrow \mathbf{R}_+$, и пусть Π_λ — заданная выше гиперплоскость $\sum n_i = \lambda > 0$. Обозначим $X_\lambda = Y_0 \cap \Pi_\lambda$ и возьмем сужение $F|_{X_\lambda}$ на это множество. Тогда, в силу линейной однородности F , для всякого $\lambda > 0$:

$$F|_{X_\lambda} = \lambda F|_X,$$

где $X \equiv X_1$ — стандартное пространство составов. Функция $f = F|_X$ на X называется *молярной*. Разумеется, что функция F может быть образована как продолжение f на Y_0 по простому правилу: $F(n) = \lambda f(x)$, если $n = \lambda x$, $\lambda > 0$.

В соответствии с формулой Эйлера, которая для дифференцируемой однородной функции справедлива в каждой точке [2], для молярной функции можно записать:

$$f(x) = \sum_{i=1}^N x_i f_i(x), \quad x \in X. \quad (2)$$

Уравнение (2) определяет роль, которую играют п. м. ф.: величина f_i интерпретируется как вклад i -ого компонента в молярное свойство f , ввиду чего функции f называют также *полными* или *интегральными*. С другой стороны, выражение (1) показывает, что любое парциальное молярное свойство компонента может быть найдено, если только известен его потенциал. В этом смысле можно сказать, что химический потенциал μ_i содержит всю информацию о парциальном поведении компонента, которая «извлекается» действием оператора экстенсивной величины \hat{F} . Имея это в виду, мы легко установим связь между (1) и (2). Для функции Гиббса в соответствии с (2) имеем:

$$g(x) = \sum_{i=1}^N x_i \mu_i(x).$$

В случае, когда оператор линеен, можем записать:

$$f = \hat{F}g = \sum_{i=1}^N x_i \hat{F} \mu_i = \sum_{i=1}^N x_i f_i.$$

Надо, однако, иметь в виду, что разложение (2) само по себе не единственно: если функции f_i «восстанавливают» f , то тем же свойством будут обладать, например, суммы $f_i(x) + y_i(x)$, если y_i «восстанавливают» ноль: $\sum x_i y_i(x) = 0$. Таким образом, представление молярной функции подходящей суммой вида (2) не является еще достаточным признаком того, что f_i будут п. м. ф. Найдем метод, позволяющий решать обратную задачу — вычислять п. м. ф. по известной интегральной молярной.

Вначале выясним смысл производной «по составу» функции $f: X \rightarrow \mathbf{R}$. Для этого технически удобен следующий прием. Применим описанное выше преобразование $p_r: X \rightarrow X^{(r)}$ и рассмотрим f как композицию $f \circ p_r^{-1}: X^{(r)} \rightarrow \mathbf{R}$ (сложную функцию). Тогда имеем переменные $x_1, \dots, x_{k \neq r}, \dots, x_N$ не связанные никакими условиями, по которым обычным образом определяются частные производные.

Обозначим ${}_{(r)}\partial_k f = \frac{\partial}{\partial x_k} (f \circ p_r^{-1})$, $k \neq r$. Введенная таким образом операция ${}_{(r)}\partial_k$ зависит от индекса r , то есть от того, какая вершина a^r проецируется в точку 0, и обладает свойствами векторного сложения:

денная таким образом операция ${}_{(r)}\partial_k$ зависит от индекса r , то есть от того, какая вершина a^r проецируется в точку 0, и обладает свойствами векторного сложения:

$${}_{(r)}\partial_k = -{}_{(k)}\partial_r + {}_{(s)}\partial_k = {}_{(r)}\partial_k - {}_{(r)}\partial_s. \quad (3)$$

Правило сложения можно пояснить с помощью векторной диаграммы (рис. 3), на которой малень-

кий треугольник в середине показывает направление на соответствующие вершины. Вторая формула из (3) показывает, как связаны производные «в смысле r » и «в смысле s » при замене этих индексов, то есть при преобразовании $p_s \circ p_r^{-1}$. В двухкомпонентном случае мы будем писать: ${}_{(1)}\partial_2 \equiv \partial$.

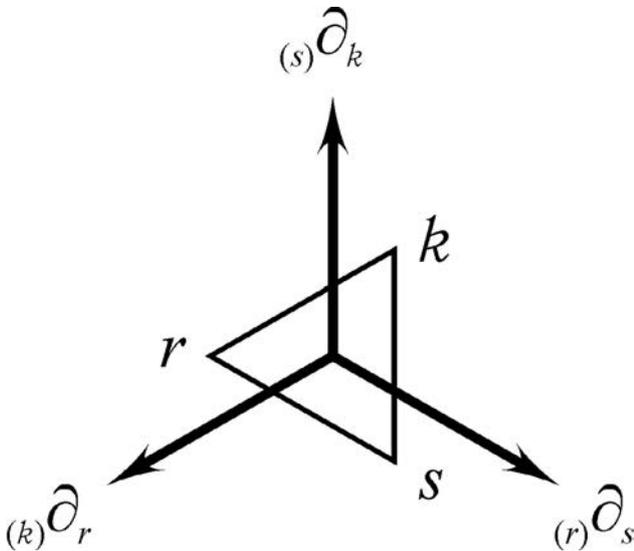


Рис. 3. К вычислению производных по составу (пояснения в тексте)

Исходя из этого, можно вычислить в общем виде производную ${}_{(r)}\partial_k f$:

$${}_{(r)}\partial_k f = \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial x_k} \Big|_x = f_k - f_r. \quad (4)$$

Далее удобно принять, что вместе с правилами (3) выполняется: ${}_{(r)}\partial_r = 0$.

Предложение (о функции на симплексе). Пусть $F: Y_0 \rightarrow \mathbf{R}_+$ — линейно однородная функция, имеющая частные производные в каждой точке (за исключением, может быть, точек края ∂Y_0), и $f: X \rightarrow \mathbf{R}_+$ — ее сужение. С каждой точкой $x \in \text{Int } X$ будет связана линейная по n функция:

$$t(n, x) = f(x) + \sum_i f_i(x) \cdot (n_i - x_i), \quad f_i(x) = \frac{\partial F}{\partial n_i} \Big|_x,$$

график которой — касательная к графику $F(n)$ в точке x . Тогда:

$$1) \quad f_k(x) = t(a^k, x); \quad (5)$$

2) если существуют вторые производные, то выполняется:

$$\sum_k x_k \cdot {}_{(r)}\partial_j f_k = 0 \quad (j = 1, \dots, N) \quad (6)$$

(условие Гиббса–Дюгема).

Доказательство сводится к прямой проверке соотношений (5) и (6) с учетом (2) и (4). Одновременно свойство (5) можно записать в виде:

$$f_k = f + \sum_i (\delta_{ki} - x_i) {}_{(r)}\partial_i f,$$

где δ_{ki} — символ Кронекера, или, вводя оператор $D_k = 1 + \sum_i (\delta_{ki} - x_i) \cdot {}_{(r)}\partial_i$, в виде:

$$f_k = D_k f. \quad (7)$$

Правая часть здесь не зависит от индекса r , можно, в частности, взять $r = k$.

Условие (5) дает наглядное геометрическое толкование парциальных молярных величин, впервые предложенное Льюисом [1]: значение парциальной молярной функции в точке x есть величина, отсекаемая касательной, проведенной в этой точке, от оси, восстановленной в вершине a^k симплекса составов. Равносильное этому условию уравнение (7) определяет парциальную молярную функцию через молярную, то есть решает поставленную выше задачу.

Для двухкомпонентной системы, кроме условия Гиббса–Дюгема, легко получить интегральное условие Редлиха–Кистера:

$$\int_0^1 (f_2(x) - f_1(x)) dx = f_2(1) - f_1(0).$$

Предполагается, что функции определены на всем отрезке $X^{(1)} = [0, 1]$, причем значения $f_1(0) = f_1^\circ$ и $f_2(1) = f_2^\circ$ представляют собой молярные свойства чистых компонентов (в данной фазе). Наряду с условием Гиббса–Дюгема, условие Редлиха–Кистера «согласует» пару функций f_1 и f_2 . Первоначально оно было выведено этими авторами для коэффициентов активности при нормировке на совершенно чистые вещества:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx = 0 \quad [3].$$

Еще один результат относительно двухкомпонентных систем может быть получен для высших производных. Если молярная функция дифференцируема $n + 1$ раз ($f \in C^{n+1}(0, 1)$), то парциальные молярные $f_i \in C^n(0, 1)$. Для производных получаются уравнения, аналогичные (7):

$$\begin{aligned} \partial^n f_1 &= -(n-1)\partial^n f - x\partial^{n+1} f, \\ \partial^n f_2 &= -(n-1)\partial^n f + (1-x)\partial^{n+1} f. \end{aligned}$$

Исключая из этих двух уравнений производную $\partial^{n+1} f$, приходим к соотношению:

$$(1-x)\partial^n f_1 + x\partial^n f_2 = -(n-1)\partial^n f,$$

которое обобщает условие Гиббса–Дюгема для высших порядков. При $n = 0$ оно превращается в разложение (2); при $n = 1$ — дает обычное условие Гиббса–Дюгема.

Вернемся, однако, к общему случаю N -компонентной системы. Для п. м. ф. верно перекрестное соотношение:

$$\partial f_i / \partial n_k = \partial f_k / \partial n_i.$$

Рассмотрим, как оно должно выглядеть, будучи записанным на пространстве составов. Пусть по-прежнему $f \in C^2(\text{Int } X)$, тогда:

$${}_{(r)}\partial_{ki}^2 f = {}_{(r)}\partial_{ik}^2 f, \quad k, i \neq r.$$

Здесь ${}_{(r)}\partial_{ki}^2 = {}_{(r)}\partial_k {}_{(r)}\partial_i$ — вторая производная, свойства которой будут подробнее рассмотрены ниже. Применяя соотношение (4), запишем:

$${}_{(r)}\partial_{ki} f = {}_{(r)}\partial_k f + [{}_{(r)}\partial_k - {}_{(r)}\partial_i] f_r,$$

откуда, согласно (3), следует:

$${}_{(r)}\partial_{ki} f = {}_{(r)}\partial_k f - {}_{(k)}\partial_i f_r. \quad (8)$$

Последнее соотношение связывает «перекрестные» производные ${}_{(r)}\partial_i f$ и ${}_{(r)}\partial_k f$ «в смысле r » и, так же как (3), записывается по правилу циклической подстановки индексов.

В заключение этого раздела рассмотрим одно определение, которое часто используют (в том числе, учебной литературе) для пояснения смысла п. м. ф. Речь идет о формулировке: парциальное молярное свойство $f_i(x)$ совпадает с таким изменением экстенсивной величины F , которое должно произойти, если добавить 1 моль чистого i -ого компонента к бесконечно большому количеству смеси данного состава, взятой при данных температуре и давлении [4, 5].

Рассмотрим предел:

$$\lim_{\|n\|_{(1)} \rightarrow \infty, n \in [x]} \frac{F(n_1, \dots, n_i + h_i, \dots, n_N) - F(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N)}{h_i},$$

где x — заданный состав. Приращение h_i количества i -ого компонента может быть любым, хотя бы и отрицательным, числом $\geq -n_i$. Представим вектор n в виде: $n = x/\lambda$, где $\lambda > 0$ — число, а выписанный предел — в виде:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0+} \frac{F\left(\frac{1}{\lambda}x_1, \dots, \frac{x_i + \lambda h_i}{\lambda}, \dots, \frac{1}{\lambda}x_N\right) - F\left(\frac{1}{\lambda}x_1, \dots, \frac{1}{\lambda}x_i, \dots, \frac{1}{\lambda}x_N\right)}{h_i}.$$

Поскольку же F — линейно однородная функция, имеем:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0+} \frac{F(x_1, \dots, x_i + \lambda h_i, \dots, x_N) - F(x_1, \dots, x_i, \dots, x_N)}{\lambda h_i}.$$

Этот предел представляет собой производную по направлению вектора a^i (как вектора стандартного базиса в Y_0), если h_i положительно, или взятую с противоположным знаком производную по направлению $-a^i$, если h_i отрицательно, другими словами — одностороннюю производную. Предел не зависит от абсолютной величины h_i , поэтому можно положить $|h_i| = 1$ моль. Если же функция F дифференцируема сильно, то он совпадает с частной производной $\partial F / \partial n_i$ в точке x , то есть равен п. м. в. Тогда заданное утверждение доказано:

$$f_i(x) = \lim_{\|n\|_{(1)} \rightarrow \infty, n \in [x]} \{F(\dots, n_i + 1, \dots) - F(\dots, n_i, \dots)\}.$$

Здесь существенно используется линейная однородность функции F . Если функция не обладает этим свойством, то мы, по крайней мере, не получим производную в точке x (например, если функция была бы квадратично однородной, то предел был бы равен $\pm\infty$).

ВЫСШИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ И УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ

Содержание всех рассматриваемых уравнений не должно зависеть от порядка нумерации компонентов. Компоненты системы не имеют естественного порядка, и ориентация симплекса составов, связанная с соотношением определенных компонентов определенным вершинам, «случайна». Всякая перенумерация сводится к перестановке компонентов в вершинах, поэтому можно условиться всегда вычислять производные «от» одной и той же вершины, например, от первой или последней ($r = 1$ или N)². Но при любой фиксированной нумерации производная по x_k принимает $(N - 1)$ -о различное тождественно не равное нулю значение, а полная производная по составу представляет собой кососимметрическую совокупность:

$$\partial f = \begin{pmatrix} 0 & {}_{(1)}\partial_2 & \dots & {}_{(1)}\partial_N \\ -{}_{(1)}\partial_2 & 0 & \dots & {}_{(2)}\partial_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -{}_{(1)}\partial_N & -{}_{(2)}\partial_N & \dots & 0 \end{pmatrix} f.$$

Строки ${}_{(r)}\partial = ({}_{(r)}\partial_1, {}_{(r)}\partial_2, \dots, {}_{(r)}\partial_N)$ рассматриваются как ковариантные векторы дифференцирования «от» одного и того же компонента; столбцы $\partial_k = \text{colon } ({}_{(1)}\partial_k, {}_{(2)}\partial_k, \dots, {}_{(N)}\partial_k)$ — как ковариантные векторы дифференцирования «по» одному и тому

² У И. Р. Кричевского такое дифференцирование названо дифференцированием «за счет мольной доли» r -го компонента [6, стр. 366 и сл.].

же компоненту. Правила перестановки индексов (3) запишутся следующим образом:

$$\partial_k^T = -{}_{(k)}\partial_{(r)} + \partial_k^T = e \cdot {}_{(r)}\partial_k,$$

где e — единичный ковектор.

Пусть $f: X \rightarrow \mathbf{R}$ — дифференцируемая функция. Обозначая через dx контравариантный вектор (dx_1, \dots, dx_N) (мы нигде не различаем расположение ко- и контравариантных индексов), можно составить дифференциал $d_X f = \langle {}_{(r)}\partial f, dx \rangle$. Это выражение не зависит от того, «от» какого компонента производится дифференцирование. В самом деле, применяя правила перестановки индексов, запишем:

$$\langle {}_{(r)}\partial f, dx \rangle = \langle {}_{(k)}\partial f, dx \rangle + {}_{(r)}\partial_k f \langle e, dx \rangle.$$

Но приращения dx_i не независимы:

$$\langle e, dx \rangle = \sum_i dx_i = 0, \text{ поэтому } \langle {}_{(r)}\partial f, dx \rangle = \langle {}_{(k)}\partial f, dx \rangle.$$

Так, условие Гиббса–Дюгема для п. м. ф. можно свести к следующему виду. Рассматривая (6) как совокупность уравнений по индексу « j », запишем:

$$\left\langle \sum_k x_k \cdot {}_{(r)}\partial f_k, dx \right\rangle = \sum_k x_k \langle {}_{(r)}\partial f_k, dx \rangle = 0$$

или

$$\sum_k x_k d_X f_k = 0.$$

В такой форме условие оказывается аналогичным одноименному уравнению Гиббса–Дюгема.

Используя формулы (3), можно получить ряд соотношений для вторых производных на X . Выпишем из них некоторые:

$$\begin{aligned} {}_{(r)}\partial_{ii}^2 &= {}_{(i)}\partial_{rr}^2 = [{}_{(s)}\partial_i - {}_{(s)}\partial_r]^2, \\ {}_{(r)}\partial_{ik}^2 &= {}_{(s)}\partial_{ik}^2 - {}_{(s)}\partial_{ir}^2 - {}_{(s)}\partial_{kr}^2 + {}_{(s)}\partial_{rr}^2, \\ {}_{(r)}\partial_{i(s)}\partial_k &= {}_{(r)}\partial_{ik}^2 - {}_{(r)}\partial_{is}^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Из более общих соотношений такого рода можно выводить более частные, если принять правило: оператор ${}_{(r)}\partial_{\dots r \dots}^n = 0$, когда левый индекс совпадает хотя бы с одним из правых. В частности, ${}_{(r)}\partial_r = 0$, ${}_{(r)}\partial_{ri}^2 = 0$ и т. д.

Поскольку свойства вторых производных термодинамических потенциалов тесно связаны с условиями устойчивости фазы («внутренней» устойчивости), рассмотрим молярную функцию Гиббса $g = G|_X$ и построим ее второй дифференциал. Как мы только что видели, первый дифференциал функции на симплексе не зависит от направления, по которому взяты производные. Тем же свойством

обладает и второй дифференциал $d_X^2 g$. Действительно, выбирая некоторое направление « r », составим выражение:

$$d_X^2 g = \sum_i \sum_k {}_{(r)}\partial_{ik}^2 g dx_i dx_k.$$

Используем последнюю из формул (9), по которой получим:

$$d_X^2 g = \sum_i \sum_k {}_{(r)}\partial_{i(s)}\partial_k g dx_i dx_k + \sum_i {}_{(r)}\partial_{is}^2 g dx_i \sum_k dx_k.$$

Но $\sum_i dx_i = 0$, поэтому

$$d_X^2 g = \sum_i \sum_k {}_{(r)}\partial_{i(s)}\partial_k g dx_i dx_k. \quad (10)$$

Следовательно, все первые производные могут быть взяты «в смысле s », все последующие — «в смысле r », что не повлияет на значение второго дифференциала. Тем же способом, используя второе из выражений (9), можно перейти от направления « r » к любому другому направлению « s ».

Рассмотрим наиболее общее выражение (10). Матрица вторых производных ${}_{(rs)}\partial^2 g = {}_{(r)}\partial_{i(s)}\partial_k g$ при $r \neq s$ несимметрическая, так как индексы i и k неперестановочны. Коммутируют сами операторы ${}_{(r)}\partial_i$ и ${}_{(s)}\partial_k$, если соответствующие их произведению вторые производные непрерывны. Тогда после транспонирования по индексам i и k получим: ${}_{(r)}\partial_{k(s)}\partial_i = {}_{(s)}\partial_{i(r)}\partial_k$. Отсюда транспонирование матрицы ${}_{(rs)}\partial^2$ равносильно перестановке левых индексов:

$$[{}_{(rs)}\partial^2]^T = {}_{(sr)}\partial^2.$$

Таким образом, вторая производная выражается совокупностью N^2 матриц, занумерованных индексами r и s , N из которых симметрические (при $r = s$), а остальные $N^2 - N$ связаны соотношением (10). Иначе говоря, вторая производная представляет собой тензорное (кронекеровское) произведение:

$$\partial^2 g = \partial \otimes \partial g.$$

Полная производная m -ого порядка выступает как совокупность N^{2m} элементов общего вида ${}_{(r_1)}\partial_{i_1} \dots {}_{(r_m)}\partial_{i_m}$ и, таким образом, является тензорным произведением $\partial^m = \partial \otimes \dots \otimes \partial$. Нужно отметить, что барицентрические координаты инвариантны относительно всех аффинных преобразований пространства, благодаря чему и объект ∂^m выдерживает все такие преобразования без изменений.

Хорошо известно [7, 8], что функция Гиббса $G(n)$ устойчивой фазы (нестрого) выпукла. Поскольку симплекс X является выпуклым множе-

ством, молярная функция Гиббса также выпукла на X . Таким образом, мы потребуем, чтобы второй дифференциал функции $g(x)$ был неотрицателен во всей ее области определения. Каждой квадратичной форме (10) соответствует симметризованная матрица $\frac{1}{2} [{}_{(rs)}\partial^2 g + {}_{(sr)}\partial^2 g]$, а потому из неотрицательности $d_x^2 g$ следует, что диагональные элементы ${}_{(r)}\partial_{i(s)}\partial_i g$ неотрицательны³. По формуле (4) для первой производной имеем:

$${}_{(s)}\partial_i g = \mu_i - \mu_s,$$

тогда:

$${}_{(r)}\partial_i \mu_i - {}_{(r)}\partial_i \mu_s \geq 0.$$

Умножим эти неравенства на x_s и сложим между собой по индексу s . При этом учтем и тривиальное равенство при $s = i$. Получим:

$${}_{(r)}\partial_i \mu_i \sum_s x_s - \sum_s x_s \cdot {}_{(r)}\partial_i \mu_s \geq 0.$$

По условию Гиббса–Дюгема (6) вторая сумма обращается в ноль, следовательно, для химических потенциалов выполняется:

$${}_{(r)}\partial_i \mu_i \geq 0, \quad (11)$$

где производная берется по любому направлению « r ».

Пусть теперь числа $h_r \leq 0$, все вместе не равные нулю и не превосходящие по абсолютной величине x_r , задают изменения долей компонентов $r \neq i$. Тогда прирост доли i -ого компонента $h_i = -\sum_{r \neq i} h_r > 0$ осуществляется за счет одновременной убыли всех других. Из неравенств (11) следует:

$$\sum_r {}_{(r)}\partial_i \mu_i \cdot h_r \leq 0$$

или, с помощью первого из соотношений (3):

$$\sum_r {}_{(i)}\partial_r \mu_i \cdot h_r = \langle {}_{(i)}\partial \mu_i, h \rangle \geq 0.$$

Выражение $\langle {}_{(i)}\partial f, h \rangle$ при условии $\sum_r h_r = 0$ не зависит от левого индекса, и его можно заменить любым $\langle {}_{(k)}\partial f, h \rangle$. Это выражение представляет собой

производную в направлении вектора h с координатами h_1, \dots, h_N , и тем самым:

$$D_x \mu_i(h) = \langle {}_{(k)}\partial \mu_i, h \rangle \geq 0. \quad (12)$$

Как, наконец, ясно из построения, вектор h всегда наклонен в сторону вершины i -ого компонента a^i (рис. 4). Таким образом, химический потенциал компонента в устойчивых состояниях не убывает при увеличении доли этого компонента любым способом, если только не увеличиваются доли прочих компонентов.

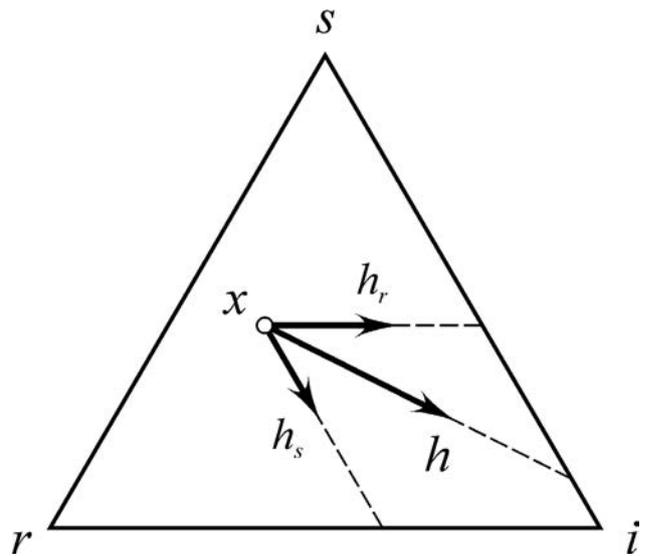


Рис. 4. К выводу неравенства (12) (пояснения в тексте)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Льюис Г. Н., Рендалл М. *Химическая термодинамика*. Пер. с англ. Л., ОНТИ, 1936, 532 с.
2. Фихтенгольц Г. М. *Курс дифференциального и интегрального исчисления*. В 3-х т., т. 1. Москва, Наука, 1970, 607 с.
3. Redlich O., Kister A. T. // *J. Chem. Phys.*, 1947, vol. 15, p. 849.
4. Сторонкин А. В. *Термодинамика гетерогенных систем*. Части 1 и 2. Ленинград, Изд-во Ленингр. ун-та, 1967, 447 с.
5. Глазов В. М., Павлова Л. М. *Химическая термодинамика и фазовые равновесия*. Москва, Металлургия, 1988, 336 с.
6. Кричевский И. Р. *Понятия и основы термодинамики*. Москва, Химия, 1970, 440 с.
7. Гиббс Дж. В. *Термодинамические работы*. Пер. с англ. Москва, Ленинград, ИТГЛ, 1950, 492 с.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика*. В 10-и томах. Том V. *Статистическая физика*. Часть 1. Москва, Наука, 1976, 584 с.
9. Колмогоров А. Н., Фомин С. В. *Элементы теории функций и функционального анализа*. Москва, Наука, 1976, 544 с.

³ Функция $G: Y_0 \rightarrow \mathbf{R}_+$, как экстенсивная функция, лишь нестрого выпукла и представляет собой однородно-выпуклый функционал [9]. Для сужения g мы сохраняем требование неотрицательности (а не положительной определенности) второй производной, чтобы охватить существование критических точек.

PARTIAL MOLAR FUNCTIONS OF SYSTEMS WITH STOICHIOMETRIC CONSTRAINTS

I. THE PROJECTIVE MODEL OF THE COMPOSITION SPACE AND GENERAL PROPERTIES OF PARTIAL MOLAR FUNCTIONS

©2015 A. V. Naumov

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: aither@bk.ru

Received 28.04.2015

Abstract. The space of compositions for N -component thermodynamic system with an independent components basis Λ is regarded as a projective model. This model is realized in the amounts of independent components space $Y_0(\Lambda) = (\mathbf{R}_+^N) \setminus \{0\} = \{n \in \mathbf{R}^N : n_i \geq 0 \forall i\} \setminus \{0\}$ by means of the identification $n \sim n' = \alpha n$ ($\alpha > 0$) of points which belong to the half-lines $[n] = \{n' \in Y_0 : n' = \alpha n, n \in Y_0, \alpha > 0\}$. The factorization $Y_0(\Lambda)/\sim$ here is the space of composition.

The standard simplex, i. e. the convex of N points $a^i = (\delta_{1i}, \dots, \delta_{Ni})$ which show in Y_0 the states of pure components, is one of the way for this construction realization. Barycentric coordinates x_i of the point $x \in X$ express the component molar fractions. This set can also be considered as a positive ant of sphere according to the non-Euclidean norm

$$\|n\|_{(1)} = \sum_{i=1}^N n_i \quad (n_i \geq 0), \quad x = \frac{n}{\|n\|_{(1)}}.$$

The projection $\pi_0: Y_0(\Lambda) \rightarrow X(\Lambda)$, $\pi_0(n) = x \Leftrightarrow [n] = [x]$ sets up the one-to-one correspondence between all points x and all directions $[n]$ in Y_0 . This correspondence has a well-known property: if one sets up the convex combination of classes according the rule $\alpha_1[x_1] + \alpha_2[x_2] = [\alpha_1x_1 + \alpha_2x_2]$; $\alpha_1 \geq 0, \alpha_2 \geq 0, \alpha_1 + \alpha_2 = 1$, then for all x_1, x_2 and $x \in X$ is: $x = \alpha_1x_1 + \alpha_2x_2$. This statement is the rule of the composition mix.

Molar function is established as the restriction $f = F|_{X(\Lambda)} = F/\|n\|_{(1)}$ of extensive function $F: Y_0(\Lambda) \rightarrow \mathbf{R}$. The derivative with respect to composition is worked in using orthogonal projection p_r on r -th coordinate hyperplane:

$({}_{(r)}\partial_i f = \frac{\partial}{\partial x_i} (f \circ p_r)$. Operations $({}_{(r)}\partial_i$ satisfies the vectorial addition rule:

$$({}_{(r)}\partial_i + {}_{(i)}\partial_r = 0, \quad ({}_{(r)}\partial_i + {}_{(i)}\partial_s + {}_{(s)}\partial_r = 0.$$

The total derivative is the N^2 -component skew-symmetric object $\partial = ({}_{(r)}\partial_i)$, where $({}_{(r)}\partial_r = 0$. The higher derivatives are the tensor (Kronecker) products $\partial^m = \partial \otimes \dots \otimes \partial$.

Proposition. *Let the function f be doubly differentiable on the core $\text{int } X$. Then:*

$$1) f_k \equiv \frac{\partial F}{\partial n_k} |_{x \in X} = f + \sum_{i=1}^N (\delta_{ki} - x_i) ({}_{(r)}\partial_i f;$$

$$2) \sum_{k=1}^N x_k \cdot ({}_{(r)}\partial_i f_k = 0; \quad i, r = 1, \dots, N.$$

The property 1) is the definition of the partial molar function according Lewis; the property 2) is the *Gibbs–Duhem condition*. Together with the Euler theorem $f = \sum_{i=1}^N x_i f_i$ for the homogeneous function this statement sets up the main properties of the partial molar quantities f_i . These assertions should be added by the characteristic definitions of the partial molar functions: $f_i = \hat{F} \mu_i$, where μ_i is the chemical potential of the i -th component; \hat{F} is the linear differential operator of the extensive value F . According to binary system, one can obtain the equations which are the higher-order analogues of Gibbs–Duhem equations:

$$(1-x)\partial^m f_1 + x\partial^m f_2 = -(n-1)\partial^m f,$$

where $\partial = ({}_{(2)}\partial_1)$. At $n = 0$ this equation is transforming to the usual Euler's formula.

The alternative model of the space of the compositions is under consideration too. So, the biunique correspondence $[n] \leftrightarrow x'$ sets up between $[n]$ -directions and all points $x' \in S^{N-1} \cap Y_0(\Lambda)$ of the positive

ant of the $(N - 1)$ -dimensional Euclidean sphere. There the Euclidean norm, associated to the scalar product is used:

$$\|n\|_{(2)} = \left(\sum_{i=1}^N n_i^2 \right)^{1/2}, \quad x' = \frac{n}{\|n\|_{(2)}}.$$

This analysis opens up opportunities for the construction of the novel apparatus of the partial molar functions on the sphere.

Keywords: multicomponent systems, partial molar functions.

REFERENCES

1. Lewis G. N., Randall M. *Thermodynamics and the Free Energies of Chemical Substances*. McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1923, 653 p.
2. Fichtengoltz G. M. *Differentialrechnung und Integralrechnung*. Bd. 1. Verl. Harri Deutsch, 1997, 560 p. (In German.)
3. Redlich O., Kister A. T. *J. Chem. Phys.*, 1947, vol. 15, p. 849.
4. Storonkin A. V. *Thermodynamica heterogennykh system*. Part. 1 and 2. Leningrad, Leningr. Univ. Publ., 1967, 447 p.
5. Glazov V. M., Pavlova L. M. *Chimicheskaya thermodynamica i phasovye ravnovesiya*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988, 336 p.
6. Krichevsky I. R. *Ponyatiya i osnovy thermodynamiki*. Moscow, Chimiya Publ., 1970, 440 p.
7. *The Collected Works of J. Willard Gibbs*. Vol. I. *Thermodynamics*. Longmans, Green and Co, N.Y., London, Toronto, 1928, 434 p.
8. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Course of Theoretical Physics*. Vol. 5. *Statistical Physics*. Part. 1. Butterworth-Heinemann, 1980, 544 p.
9. Kolmogorov A. N., Fomin S. V. *Elements of the Theory of Functions and Functional Analysis*. vol. 1 and 2, Martino Fine Books, 2012, 280 p.

Наумов Александр Владимирович — к. х. н., научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: aither@bk.ru

Naumov Alexander V. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: aither@bk.ru.