

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ФУНКЦИИ СИСТЕМ СО СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ П. НАБЛЮДАЕМЫЕ СВОЙСТВА И ПРОБЛЕМА ПОЛНОТЫ НАБОРА КОМПОНЕНТОВ

©2015 А. В. Наумов

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

Поступила в редакцию 03.07.2015 г.

Аннотация. Во второй части статьи рассматриваются преобразование пространства составов при переходе от полного набора реагирующих компонентов к набору независимых компонентов и известное свойство инвариантности химических потенциалов независимых компонентов относительно такого перехода. Исследуется поведение молярных функций (наблюдаемых свойств) и парциальных молярных функций, определенных на пространстве составов в базисе независимых компонентов. Общий аппарат остается в силе для этих функций, однако они не обладают свойством инвариантности и несут информацию о химическом поведении системы. В связи с этим обсуждается проблема полноты набора компонентов, возникающая при феноменологическом описании и моделировании многокомпонентных систем.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, парциальные молярные функции.

ВВЕДЕНИЕ

Формализм парциальных молярных функций (п. м. ф.) обыкновенно вводится для фаз многокомпонентных систем, компоненты которых не связаны химическими реакциями. В случае стехиометрических связей между компонентами определение п. м. ф. должно быть дано в предположении заторможенности всех реакций для того, чтобы можно было рассматривать экстенсивные свойства как функции $F(n)$ при независимых переменных $n = (n_1, \dots, n_{N_0}) \in Y_0$, где Y_0 — пространство состояний, порожденное полным набором компонентов Λ_0^* . Тогда в любом заторможенном состоянии $f_i = \partial F / \partial n_i$, как обычно. Интенсивные переменные выступают как параметры.

При торможении всех превращений компонентов мы имеем систему $\Sigma(\Lambda_0)$, для которой можно построить стандартное пространство составов $X(\Lambda_0)$. Прием выгоден тем, что на этом пространстве справедливы все уравнения для п. м. ф. без каких-либо изменений. Нашей задачей будет переход к независимым компонентам и преобразование этих уравнений при таком переходе. Если тем или иным образом выбран базис независимых компонентов Λ , то $X(\Lambda)$ является, очевидно, гранью

симплекса $X(\Lambda_0)$. Ввиду соотношения (1) из предыдущей статьи [2] достаточно рассмотреть данное преобразование для химических потенциалов, поскольку операторы \hat{F} и ${}_{(r)}\partial_k$ коммутируют, как мы увидим далее, при подходящем построении последнего из них.

ИНВАРИАНТНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Итак, для молярной функции Гиббса имеем:

$$g = \sum_{i \in \Lambda_0} x_i \mu_i = \sum_{k \in \Lambda} x_k \mu_k + \sum_{j \in \Lambda_0 \setminus \Lambda} x_j \mu_j, \quad x \in X(\Lambda_0), \quad (1)$$

где первая сумма в правой части взята по независимым компонентам A_k , вторая — по остальным компонентам R_j . Каждый компонент $R_j \in \mathbf{q}\Lambda$ представляется линейной комбинацией:

$$R_j = \sum_{k=1}^N \tau_{kj} A_k, \quad \text{откуда } \mu_j = \sum_{k=1}^N \tau_{kj} \mu_k \quad (2)$$

по необходимому условию равновесия. Подчеркнем, что последнее относится уже к системе $\Sigma(\Lambda)$. В системе $\Sigma(\Lambda_0)$ потенциалы компонентов никак не связаны. Таким образом,

$$g = \sum_k x_k \mu_k + \sum_k \sum_j \tau_{kj} x_j \mu_k = \sum_k \left(x_k + \sum_j \tau_{kj} x_j \right) \mu_k.$$

* Все обозначения те же, что и в работах [1, 2].

Это уравнение по-прежнему еще записано на $X(\Lambda_0)$. Теперь следует перейти к симплексу $X(\Lambda)$, построенному в независимых компонентах, и к молярной функции $\tilde{g} = G|_{X(\Lambda)}$. Обозначая через ξ_k выражение $x_k + \sum_{j \in \Lambda_0 \setminus \Lambda} \tau_{kj} x_j$, имеем, что $\tilde{g} = g / \sum_{l \in \Lambda} \xi_l$. Тогда окончательно получим уравнение:

$$\tilde{g} = \sum_{k=1}^N \tilde{x}_k \mu_k, \text{ где } \tilde{x}_k = \frac{\xi_k}{\sum_l \xi_l}, \tilde{x} \in X(\Lambda), \quad (3)$$

совпадающее по форме с (1), в котором \tilde{x}_k — формальная или, как говорят, «аналитическая» доля k -ого независимого компонента. При этом возникает отображение $\pi_s: X(\Lambda_0) \rightarrow X(\Lambda)$, $x \mapsto \tilde{x}$, зависящее от коэффициентов τ_{kj} , которое переводит подлинный состав в «аналитический».

Найдем теперь, как связаны операции дифференцирования ${}_{(r)}\tilde{\partial}_k$ и ${}_{(r)}\partial_k$. Для этого используем цепное правило:

$${}_{(r)}\tilde{\partial}_k = \sum_{i=1}^N {}_{(r)}\partial_k \tilde{x}_i \cdot {}_{(r)}\tilde{\partial}_i.$$

Вычисляя производную ${}_{(r)}\partial_k \tilde{x}_i$, обратим внимание, что $k, i \neq r$ здесь — индексы независимых компонентов, поэтому ${}_{(r)}\partial_k \xi_i = \delta_{ki}$ и одновременно

$${}_{(r)}\partial_k \sum_{l=1}^N \xi_l = \sum_{l \neq r} {}_{(r)}\partial_k \xi_l + {}_{(r)}\partial_k \xi_r = \sum_{l \neq r} \delta_{kl} - 1 = 0.$$

Таким образом,

$${}_{(r)}\partial_k \tilde{x}_i = \frac{1}{\sum_l \xi_l} \cdot {}_{(r)}\partial_k \xi_i - \frac{\xi_i}{(\sum_l \xi_l)^2} \cdot {}_{(r)}\partial_k \sum_l \xi_l = \frac{1}{\sum_l \xi_l} \delta_{ki}.$$

В конечном счете, для связи операторов дифференцирования, действующих на $X(\Lambda_0)$ и $X(\Lambda)$, получается формула:

$${}_{(r)}\tilde{\partial}_k = \frac{1}{\sum_l \xi_l} \cdot {}_{(r)}\tilde{\partial}_k. \quad (4)$$

Вернемся к выражению (3). Напомним, что разложение молярной функции \tilde{g} в сумму, стоящую в правой части (3), не гарантирует того, что образующие это разложение функции μ_k являются парциальными молярными относительно $X(\Lambda)$ [2]. Если потенциалы μ_k , так сказать, истинные, определены для заторможенной системы, то $\tilde{\mu}_k$ отвечают равновесной реагирующей системе, изменяющей свой состав при введении k -ого независимого компонента двояко: во-первых, за счет переноса вещества, а, во-вторых, за счет реакции (реакций). Но состав, соответствующий построению $\tilde{\mu}_k$, исчисляется на $X(\Lambda)$, то есть «аналитически», а не истинно — так, как если бы экспериментатор, измеряющий молярные свойства \tilde{f} и вычисляющий

затем парциальные молярные \tilde{f}_k , вовсе и не знал бы о протекающих в действительности реакциях. Поэтому необходимо отдельно показать, как связаны между собой потенциалы истинный μ_k и эмпирический $\tilde{\mu}_k$.

Вычислим производную ${}_{(r)}\tilde{\partial}_k \tilde{g}$, используя соотношение (4):

$${}_{(r)}\tilde{\partial}_k \tilde{g} = \sum_l \xi_l \cdot {}_{(r)}\partial_k \frac{g}{\sum_l \xi_l} = {}_{(r)}\partial_k g.$$

Отсюда по уравнению (4) из [2] имеем, что $\tilde{\mu}_k - \tilde{\mu}_r = \mu_k - \mu_r$ для всех пар независимых компонентов с номерами k и r . Следовательно, все разности

$$\tilde{\mu}_k - \mu_k = \tilde{\mu}_r - \mu_r \equiv \alpha(x)$$

представляют собой одну и ту же неизвестную функцию $\alpha(x)$. Но, с другой стороны, по общему соотношению (2) [2], записанному для функции на $X(\Lambda)$,

$$\tilde{g} = \sum_{k=1}^N \tilde{x}_k \tilde{\mu}_k = \sum_{k=1}^N \tilde{x}_k (\mu_k + \alpha) = \sum_{k=1}^N \tilde{x}_k \mu_k + \alpha.$$

Сравнивая последнее с независимым результатом (3), вытекающим из условия равновесия, заключаем, что $\alpha \equiv 0$. Отсюда

$$\tilde{\mu}_k(\tilde{x}) = \mu_k(x), \tilde{x} = \pi_s(x). \quad (5)$$

Этой формуле следует придавать первостепенное значение, ибо она выражает свойство инвариантности химического потенциала: *химический потенциал независимого компонента не изменяется при переходе $\Lambda_0 \rightarrow \Lambda$ от полного (заторможенного) базиса равновесной реагирующей системы к базису независимых компонентов, если одновременно подлинный состав заменить соответствующим ему «аналитическим».*

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Преобразование π_s осуществляет переход $X(\Lambda_0) \rightarrow X(\Lambda)$ и, таким образом, переход к независимым компонентам. Прообраз (полный) $\pi_s^{-1}(\tilde{x})$ является плоским множеством в $X(\Lambda_0)$. На рис. 1 преобразование дано графически для бинарной системы $\Sigma(A, B)$ со стехиометрической связью $A + 2B = AB_2$. Построение состоит в том, что каждому отрезку в треугольнике как образ отвечает точка на его стороне $X(A, B)$, а продолжения отрезков пересекаются вне треугольника в одной точке, образуя перспективу.

Мы подошли к этой задаче со стороны преобразования молярных функций. В тоже время на каждом множестве $\pi_s^{-1}(\tilde{x})$ сохраняется заданное

соотношение инвариантов реакции; в рассмотренном примере этими инвариантами являются просто A и B . Поэтому множества $\pi_S^{-1}(\tilde{x})$ — суть не что иное, как проецированные на $X(\Lambda_0)$ стехиометрические многообразия $S(x)$ [1], если каждой точке $n \in S$ поставить в соответствие состав $x \in X(\Lambda_0)$: $\pi_S^{-1}(\tilde{x}) = \pi_0(S(x))$. Вместо точки x , через которую в пространстве Y_0 проходит прямая S , может быть взята любая эквивалентная точка.

Пусть $n^a \in S(x)$ — точка равновесия химической реакции, то есть точка, доставляющая условный минимум функции $G|_S$. Вопрос о смещении равновесия в открытой системе можно решить из общих оснований, не зная конкретного вида потенциалов и не прибегая, таким образом, к константе равновесия. Поскольку $G(n)$ — линейно однородная функция, постольку и точка минимума для сужения $G|_S$ переместится по лучу $n^{a'} = \lambda n^a$ при кратном увеличении количеств веществ. В самом деле, в левой части необходимого условия равновесия $\sum_{i=1}^{N_0} \nu_i \mu_i = 0$ стоит сумма интенсивных функций, которые не изменятся при подстановке кратных значений n^a . В случае одной реакции стехиометрическое многообразие можно переносить в (N_0-1) -ом измерении без совмещения с собой. Если произойдет небольшой сдвиг $S(n^a) \rightarrow S(n^{a'})$ в произвольном направлении, не совпадающем с прямой $[n^a]$, то положение равновесия перейдет в близкую точку $n^{a''}$, через которую проходит прямая $[n^{a''}]$ с теми же свойствами. Таким образом, в пространстве Y_0 образуется линейчатая гиперповерхность — поверхность минимумов функции G , однозначно соответствующая данной стехиометрической связи. Описанные прямые, проходящие через точку 0 , являются ее образующими, а направляющую можно получить при пересечении самой гиперповерхности с симплексом составов $X(\Lambda_0)$. В соответствии с этой проективной техникой, обеспечивающей переход от экстенсивных величин к молярным, в $X(\Lambda_0)$ образуется *многообразие равновесных составов*. Размерность его равна N_0-2 , а край является объединением некоторых (N_0-3) -граней симплекса. Этот край представляет собой множество нереагирующих составов, при которых S проходит через пространство Y_0 только в одной точке. Ввиду того, что равновесие должно быть единственным на каждом $S(c)$, единственной, разумеется, будет и точка пересечения многообразия равновесных составов с $\pi_S^{-1}(\tilde{x})$. Это обеспечивает взаимно однозначное соответствие $x \leftrightarrow \tilde{x}$ при равновесии.

В частности, для системы на рис. 1 многообразие равновесных составов может выглядеть так,

как показано на этом рисунке жирной кривой. С точки зрения константы равновесия (если последняя существует) это как раз та линия, на которой выполняется закон действующих масс: в ее точках x_{AB_2} пропорционально произведению $x_A x_B^2$. Край состоит из двух точек a^A и a^B . Если имеется связь между четырьмя формами, то можно найти два соотношения:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \nu_3 R_3 = \nu_4 R_4 \text{ и } \nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 = \nu_3 R_3 + \nu_4 R_4.$$

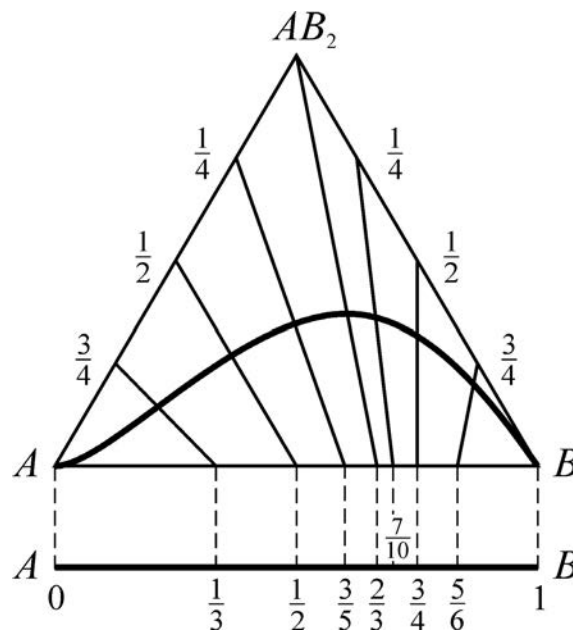


Рис. 1. Преобразование π_S для системы со стехиометрической связью $(-1, -2, 1)$ (пояснения в тексте)

Этим двум типам стехиометрических связей соответствуют две фигуры края: в первом случае — это объединение 1-граней (ребер)

$$(a^1, a^2) \cup (a^2, a^3) \cup (a^3, a^1)$$

симплекса, построенного на вершинах a^1, \dots, a^4 , соответствующих R_1, \dots, R_4 , во втором — объединение

$$(a^1, a^4) \cup (a^4, a^2) \cup (a^2, a^3) \cup (a^3, a^1).$$

Само многообразие представляет собой гладкую гиперповерхность, целиком содержащуюся в $X(\Lambda_0)$, натянутую на свой ломаный край.

НАБЛЮДАЕМЫЕ СВОЙСТВА

Рассмотрим теперь, как действуют операторы дифференцирования по интенсивным параметрам \hat{F} на функции $\tilde{\mu}_k$. Уравнение (1) [2] остается справедливым и для парциальных молярных функций \tilde{f}_k , построенных на пространстве составов

$X(\Lambda)$, то есть по-прежнему $\tilde{f}_k = \hat{F}\tilde{\mu}_k$. Ввиду инвариантности потенциалов (5) вместо $\tilde{\mu}_k$ можно поставить μ_k , но зависимость последних от интенсивных параметров приобретает новый характер. Пусть система находится в точке \tilde{x} . Придадим изменение температуре или давлению; тогда подлинный состав системы x будет изменяться по множеству $\pi_s^{-1}(\tilde{x})$ в соответствии с законом смещения равновесия, ибо через каждую точку x проходит единственное многообразие равновесных составов. Однако в каждой точке x химический потенциал μ_k имеет собственную зависимость от интенсивных параметров, поэтому

$$\hat{q}\tilde{\mu}_k = \hat{q}\mu_k - \sum_{i=1}^{N_0} {}_{(r)}\partial_i \mu_k \frac{\partial x_i}{\partial P}, \quad (6)$$

где $\hat{q} = -\partial/\partial P$ — оператор обобщенной координаты; P — обобщенная сила; сумма по всем компонентам.

Коммутация операторов \hat{F} и ${}_{(r)}\tilde{\partial}_k$ не нарушается ввиду того, что точка \tilde{x} неизменна. Основные уравнения для парциальных молярных функций остаются теми же. Так, уравнения (2) и (7) [2], записанные в виде

$$\tilde{f} = \sum_{k=1}^N \tilde{x}_k \tilde{f}_k \quad \text{и} \quad \tilde{f}_k = \tilde{D}_k \tilde{f},$$

и соответствующее им условие Гиббса — Дюгема выражают своего рода «лабораторную точку зрения», при которой оперируют с независимыми компонентами, состав фиксируют на $X(\Lambda)$, а измеренные экстенсивные свойства относят к 1 моль независимых. При этом подлинный состав может оставаться неизвестным, и более того — может оставаться неизвестным полный набор компонентов Λ_0 . Подобная точка зрения и не требует полноты. Обойти это требование позволяет инвариантность химических потенциалов. В то же самое время наблюдаемые парциальные молярные свойства \tilde{f}_k не являются инвариантными: как следует из (6), $\tilde{f}_k \neq f_k$. «Необычное» поведение этих свойств по сравнению с простым раствором, качественное своеобразие их зависимостей, прежде всего, от интенсивных параметров служит указанием на протекающие реакции. Пример одной такой зависимости мы рассмотрим в Дополнении к данной работе.

О МОДЕЛИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ. ПРОБЛЕМА ПОЛНОТЫ

Для теории растворов неэлектролитов полезной оказывается постановка задачи в обратном смысле: если имеется гомогенная смесь, образованная не-

зависимыми компонентами в системе $\Sigma(\Lambda)$, то реакция компонентов приводит к отклонению потенциалов $\tilde{\mu}_k(\tilde{x})$, $k \in \Lambda$ от идеальной формы, даже если потенциалы $\mu_i(x)$, $i \in \Lambda_0$ в системе $\Sigma(\Lambda_0)$ идеальны [3]. Если в реакциях (2) все коэффициенты τ_{kj} положительны и остаются целыми числами, то эти реакции имеют характер соединения или ассоциации, поскольку при таком условии всякие обменные связи, возникающие между формами

$$R_j \equiv (A_1)_{\tau_{1j}} \dots (A_N)_{\tau_{Nj}}, \quad \tau_{kj} \in \mathbf{Z}_+,$$

не независимы и могут быть представлены как комбинации ассоциативных связей*. Формы R_j выступают, таким образом, как ассоциаты или «комплексы» независимых компонентов, причем не исключаются образование гомоассоциатов типа $(A_k)_{\tau_{kj}}$ ($\tau_{kj} = 0$ для $k' \neq k$). Таким образом возникает представление о смеси, в которой взаимодействие компонентов описывается реакциями ассоциации, и это взаимодействие принимается за главную причину формирования наблюдаемых свойств смеси. Парциальные свойства компонентов, связанные в базисе Λ с потенциалами $\tilde{\mu}_k$, будут испытывать отклонения от идеального случая именно потому, что истинный (реальный) состав смеси x отличается теперь от заданного аналитического \tilde{x} . В теории растворов подобное представление известно как *модель ассоциированного раствора*. Основной целью в этой модели становится вычисление отклонений в упомянутом смысле и построение тем самым модели для потенциалов $\tilde{\mu}_k: X(\Lambda) \rightarrow \mathbf{R}$.

Модель ассоциированного раствора отличается от обыкновенных расчетов химического равновесия (ассоциации—диссоциации) только точкой зрения и способом представления результатов. Если во втором случае требуется определить равновесный состав, то в первом — отличие равновесного состава от аналитического рассматривается в плане специфических взаимодействий, влияющих на форму химических потенциалов независимых компонентов смеси. Однако, значение модели не сводится к простому оправданию той «лабораторной точки зрения» на системы со стехиометрическими связями, о которой говорилось выше. Во-первых,

* В противном случае (если τ_{kj} — не целые) независимая связь (2) имеет характер замещения или обмена. Менделеев считал, что, например, реакцию $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ нужно рассматривать как обмен, а не простое соединение: $\text{H}\cdot\text{H} + \text{Cl}\cdot\text{Cl} = \text{H}\cdot\text{Cl} + \text{Cl}\cdot\text{H}$ [4]. Впервые такое суждение высказал Авогадро (1811) и, еще более определенно, Р. Пириа (R. Piria, 1857) [5].

этот подход, наряду с другими в термодинамике растворов неэлектролитов, позволяет описывать наблюдаемые свойства реальных смесей, опираясь на химическое учение о растворах. Представление о нестойких химических соединениях, существующих в растворе в динамическом равновесии с продуктами своего распада, принадлежит, как известно, Д. И. Менделееву: «растворы можно рассматривать как ... непрочные, определенные химические соединения в состоянии диссоциации» [6]*.

Во-вторых, такой подход нуждается в конкретных сведениях о стехиометрии, изомерии и устойчивости образующихся соединений, то есть в собственно модели химических отношений в системе. А это, в свою очередь, требует выделения такого набора компонентов Λ_0 , который являлся бы для данной модели полным. Таким образом, химическая теория растворов приводит к вопросу о полноте в отношении «истинного» состава многокомпонентной системы. С одной стороны, существуют, как правило, достаточные основания для того, чтобы выделять связанные системы частиц, рассматриваемые как самостоятельные сложные частицы, с которыми мыслимо однозначно соотнести химический потенциал. Тем самым в пополняемый набор Λ_0 будут включаться молекулярные комплексы, ионные и ион-дипольные ассоциаты, многоатомные кластеры и тому подобные структурные фрагменты в фазах, имеющих молекулярную структуру. Образование этих частиц описывается ассоциативно-диссоциативными, обменными связями или же связями типа изомеризации. Таким образом, на этом этапе модель зависит, по выражению В. И. Белаванцева, от «уровня детализации», а вводимые наборы компонентов стремятся по возможности более полно описать «детальный состав» системы [7]. Понятие частицы относится к внутреннему состоянию объекта, все внешние связи могут быть учтены соответствующим выбором избыточной части потенциала. С другой стороны, отсутствуют термодинамические подходы к определению полноты, которые позволили бы ограничить пополняемый набор Λ_0 , поскольку каждый сколь угодно сложный и короткоживущий ассоциат возможно, в принципе, рассматривать как самостоятельный компонент. Ни структурные, ни динамические критерии, ни характеристики связи также не являются определяющими, как показывают примеры короткоживущих

и неустойчивых частиц, таких как поворотные состояния конформационных изомеров, ван-дер-ваальсовы молекулы в газах, эксимерные молекулы.

Понятие компонента выступает как понятие о «сорт материи», составной части системы, переносимой определенные парциальные свойства, из которых при взаимодействии складывается общее экстенсивное свойство системы. Это позволяет рассмотреть задачу о зависимостях «состав— свойство», постановка которой характерна для физико-химического анализа и термодинамической теории растворов. Однако, уже содержательное построение теории растворов, не опирающееся только на феноменологию и старающееся связать наблюдаемые свойства системы с ее молекулярной конституцией, хотя бы в плане химических взаимодействий компонентов, вызывает проблему «истинного» состава. Критерии полноты затруднены, и поэтому невозможно построить «истинное» разложение молярного свойства по парциальным молярным. Основным результатом в этой области, позволяющим избежать кризиса, является свойство инвариантности химического потенциала. Будучи впервые получено как технический результат для нужд теории ассоциированных растворов [8], оно открывает путь для корректного феноменологического описания многокомпонентных систем даже в тех условиях, когда мы не имеем сколь либо полных сведений о действительном составе.

ДОПОЛНЕНИЕ. ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим задачу о теплоемкости закрытой гомогенной системы, в которой протекает единственная химическая реакция. Удобнее всего исходить из прямого определения изобарической

теплоемкости $C_p = \frac{\partial}{\partial T} H(T, p, n)$. Ясно, что произ-

водная должна быть вычислена при условии, что количества компонентов изменяются от температуры при смещении химического равновесия:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p} \frac{\partial n_i^a}{\partial T}$$

(далее верхний индекс «a» при символах n_i , ξ будет опущен, поскольку везде имеется в виду равновесный состав смеси). Первый член представляет собой теплоемкость $C_{p,n}$ вещества данного равновесного состава, заключенного в системе — это та теплоемкость, которая наблюдалась бы, если бы реакция находилась в полностью заторможенном

* Далее Менделеев сообщает (стр. 409), что «Пикеринг (S. Pickering) впоследствии развил подобное же воззрение».

состоянии [9]. Второй член представляет вклад в теплоемкость, обусловленный тепловому эффекту реакции. Переходя к химической переменной ξ , для второго члена имеем:

$$\sum_i \nu_i h_i \cdot \frac{\partial \xi}{\partial T} = \Delta H \frac{\partial \xi}{\partial T}.$$

Здесь $\Delta H = \Delta H^\circ + \Delta H^M$ — теплота реакции с учетом эффекта смешения. Если реагирующая смесь представляет собой идеальный (или хотя бы атермический) раствор, то $h_i = h_i^\circ$, $\Delta H^M = 0$ и

$$C_p = C_{p,n} + \Delta H^\circ \frac{\partial \xi}{\partial T}.$$

Реакционная добавка к теплоемкости всегда положительна. Если $\Delta H^\circ > 0$, то есть реакция является эндотермической при пробеге слева направо (в положительном направлении изменения параметра ξ), то увеличение температуры приводит к сдвигу равновесия в том же направлении: $\partial \xi / \partial T > 0$, как требует принцип Ле Шателье. В противоположном случае, если $\Delta H^\circ < 0$, то и $\partial \xi / \partial T < 0$.

Вид производной $\partial \xi / \partial T$ определяется стехиометрией реакции. В общем случае

$$\frac{\partial \xi}{\partial T} = a_\nu(\xi) \frac{\partial \ln K}{\partial T} = a_\nu(\xi) \frac{\Delta H^\circ}{RT^2},$$

где зависящая от направляющего вектора ν [1] функция $a_\nu(\xi)$ обращается в ноль на краях стехиометрического многообразия. Тем самым «реакционная добавка» к теплоемкости оказывается пропорциональной квадрату стандартной теплоты реакции:

$$C_p = C_{p,n} + a_\nu(\xi) \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \right)^2$$

и поэтому может быть очень велика, составляя сотни кДж/моль.

Зависимость теплоемкости от температуры определяется, с одной стороны, изменением параметра $\xi(T)$, с другой — зависимостью стандартной теплоты $\Delta H^\circ(T)$ и парциальных молярных теплоемкостей $c_{pi}(T)$. Можно принять, что член $C_{p,n}$ не содержит сильной зависимости от температуры. В нешироком интервале температуры естественно пренебречь и изменением теплоты. Тогда зависи-

мость $C_p(T)$ определяется множителем $a_\nu(\xi) \frac{1}{T^2}$.

Она не может быть монотонной, так как при $T \rightarrow 0$ функция a_ν стремится к нулю, причем быстрее, чем $T^2 \rightarrow 0$. Поэтому и весь множитель стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ и, очевидно, при $T \rightarrow \infty$. Схематически

реакционная часть теплоемкости показана на рис. 2. Согласно уравнению (7) максимум достигается, когда $\partial^2 \xi / \partial T^2 = 0$, то есть совпадает с перегибом на кривой $\xi(T)$. Площадь под кривой $C_p - C_{p,n}$ пропорциональна теплоте ΔH° (если последняя не изменяется с температурой).

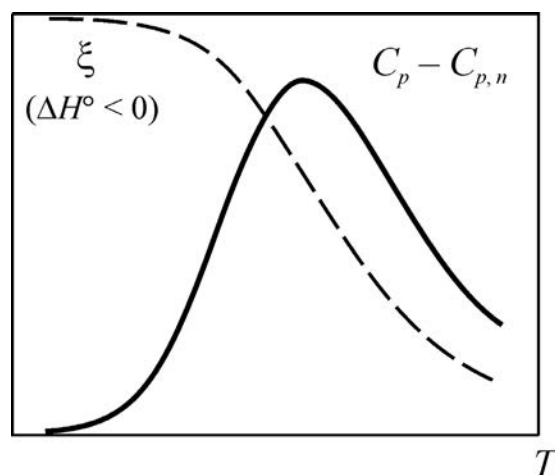
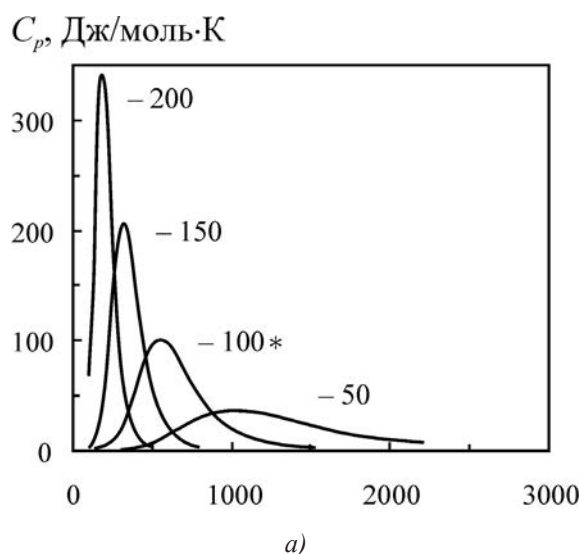


Рис. 2. Зависимость (схема) реакционной части теплоемкости $C_p - C_{p,n}$ и химической переменной ξ (для $\Delta H^\circ < 0$) от температуры

Более детальное исследование показывает, что кривые теплоемкости наиболее чувствительны к вариации величины ΔS° , которая наряду с ΔH° определяет значение константы равновесия при каждой температуре. В ряду реакций одного стехиометрического типа, например, типа $(-1, -1, 2)$, изменение стандартной теплоты при одном и том же значении ΔS° для всего ряда не влияет на высоту максимума теплоемкости. В то же время изменения ΔS° (при одинаковых ΔH°) влияют одновременно на высоту, ширину и положение пика (рис. 3).



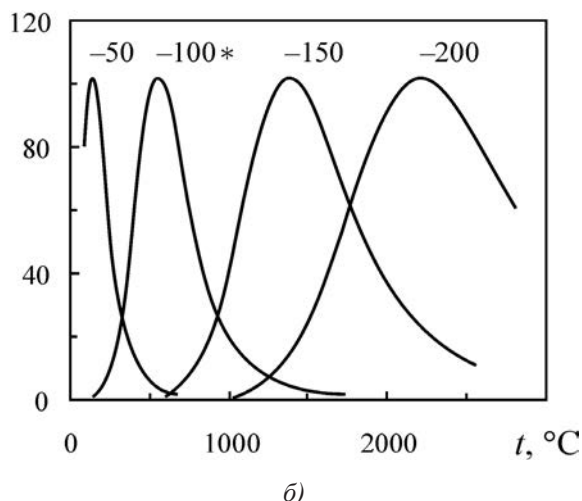


Рис. 3. Кривые теплоемкости для реакции (-1, -1, 2) в газовой фазе: при $\Delta H^\circ = 100$ кДж/моль и различных значениях ΔS° , Дж/моль·К (а); при $\Delta S^\circ = 100$ Дж/моль·К и различных значениях ΔH° , кДж/моль (б). Знаком * отмечены одинаковые кривые

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, Т. 17, № 1, с. 85—94.
2. Наумов А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, Т. 17, № 2, с. 192—200.
3. Смирнова Н. А. *Методы статистической термодинамики в физической химии*. М.: Высшая школа, 1982, 455 с.
4. Менделеев Д. И. *Избранные лекции по химии*. М.: Высшая школа, 1968, 224 с.
5. Джуа М. *История химии*. Пер. с ит. М.: Мир, 1966, 452 с.
6. Менделеев Д. И. *Основы химии*. В 2-х т., т. 1. М.: Л.: ГХИ, 1947, с. 409, 81.
7. Белеванцев В. И. // *Журн. физ. хим.*, 2002, Т. 76, с. 608—616.
8. Пригожин И., Дефэй Р. *Химическая термодинамика*. Пер. с англ. Новосибирск, Наука, 1966, 502 с.
9. Воронин Г. Ф. *Основы термодинамики*. Москва, Изд-во Моск. ун-та, 1987, 192 с.

PARTIAL MOLAR FUNCTIONS OF SYSTEMS WITH STOICHIOMETRIC CONSTRAINTS II. THE OBSERVED PROPERTIES AND THE PROBLEM OF COMPLETENESS OF A COMPONENT SET

© 2015 A. V. Naumov

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

Received 03.07.2015

Abstract. For the systems having the stoichiometric constraints we introduce the hindered basis Λ_0 and the projection $\pi_s: X(\Lambda_0) \rightarrow X(\Lambda)$ which depends on the stoichiometry of constraints. The mapping π_s define the transition from the true composition, which is expressing by the complete set of species Λ_0 , to the composition, which is expressing by the independent components (the analytical composition). If $x \in X(\Lambda_0)$ is the true composition and $\tilde{x} \in X(\Lambda)$ is the analytical one, then

$$\tilde{x}_k = \frac{\xi_k}{\sum_{l \in \Lambda} \xi_l}, \quad \xi_k = x_k + \sum_{j \in \Lambda_0 \setminus \Lambda} \tau_{kj} x_j,$$

where τ_{kj} are the coordinates of the form R_j with respect to basis Λ . The derivatives ${}_{(r)}\partial_k$ and ${}_{(r)}\tilde{\partial}_k$ are linking together as:

$${}_{(r)}\partial_k = \frac{1}{\sum_{l \in \Lambda} \xi_l} \cdot {}_{(r)}\tilde{\partial}_k.$$

The complete preimage $\pi_s^{-1}(\tilde{x})$ of any point \tilde{x} is the projection π_0 [2] of stoichiometric manifold $S(x)$ [1]: $\pi_s^{-1}(\tilde{x}) = \pi_0(S(x))$. Then the manifold of equilibrium compositions which is enclosed in $X(\Lambda)$, is producing. It dimensionality is $N-2$, and the edge is the union of some $(N-3)$ -faces of the simplex $X(\Lambda)$. The intersection point of the equilibrium composition manifold with the $\pi_s^{-1}(\tilde{x})$ -set is unique and, according to the equilibrium state, the correspondence $x \leftrightarrow \tilde{x}$ is biunique.

We prove the invariance of chemical potential property: the chemical potential of any independent component does not change in the transition $\Lambda_0 \rightarrow \Lambda$ from the complete (hindered) basis of system in mobile chemical equilibrium to the basis of the independent components — if one passes from the true composition to the analytical one:

$$\tilde{\mu}_k(\tilde{x}) = \mu_k(x), \quad \tilde{x} = \pi_S(x).$$

In the paper the behavior of the other molar functions on $X(\Lambda)$ is discussed. For all of these functions the general apparatus is true, however they have no the invariance property and they enclose the information about the chemical behavior of the system. In connection with above-mentioned the problem of completeness of the set Λ_0 is discussed. That problem occurs in course of phenomenological description and the multicomponent system simulation.

Keywords: multicomponent systems, partial molar functions.

REFERENCES

1. Naumov A. V. *Kondensirovannye sredy i mezphasnye granitsy*, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 85—94. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_1_2015_010.pdf
2. Naumov A. V. *Kondensirovannye sredy i mezphasnye granitsy*, 2015, vol. 17, no. 2, p. 192—200. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_2_2015_008.pdf
3. Smirnova N. A. *Methody statisticheskoy termodynamiki v phisicheskoy khimii* [Methods of statistical thermodynamics in physical chemistry]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1982.
4. Mendeleev D. I. *Izbrannye lectii po khimii* [Selected lectures in chemistry.]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1968.
5. Giua M. *Storia della chimica*. Unione Tipografico-Editrice Torinese, Torino, 1962. (In Italian.)
6. Mendeleev D. I. *The Principles of Chemistry*. Cornell University Library, 2009.
7. Belevantsev V. I. *Zhurnal physicheskoy khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2002, vol. 76, p. 68—77.
8. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. Longmans Green and Co., London, New York, Toronto, 1954.
9. Voronin G. F. *Osnovy Thermodynamiki* [The principles of Thermodynamics]. Moscow, Moscow university press Publ., 1987, 192 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