

к классическому значению упругости пара, а интересующая нас разность упругостей пара двух изотопов окажется равной

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{\hbar^2 F^2}{24T^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right), \quad (94,4)$$

где P_0 — общее классическое значение P_{01} и P_{02} . Мы видим, что знак этой разности определяется разностью обратных значений масс атомов изотопов, причем упругость паров легкого изотопа больше, чем у тяжелого.

§ 95. Давление пара над концентрированным раствором

Рассмотрим равновесие раствора с находящимся над ним паром, который состоит, вообще говоря, также из обоих веществ. При этом раствор может быть как слабым, так и сильным, т. е. количества обоих веществ в нем могут быть произвольными. Напомним, что результаты, полученные в § 89, относились только к слабым растворам.

Поскольку раствор и пар находятся в равновесии друг с другом, химические потенциалы μ_1 и μ_2 обеих компонент в растворе и в паре равны друг другу. Если обозначить количества частиц обоих веществ в растворе через N_1^r и N_2^r , то можно написать для раствора выражение (24,14) в виде

$$d\Omega = -N_1^r d\mu_1 - N_2^r d\mu_2 - S^r dT - P dV^r. \quad (95,1)$$

Здесь S^r и V^r — энтропия и объем раствора; температура T и давление P одинаковы для раствора и для пара.

Предположим, что пар над раствором настолько разрежен, что может рассматриваться как идеальный газ; давление его мало. На этом основании пренебрегаем в (95,1) членами, пропорциональными P , т. е. $P dV$ и $d\Omega$. Будем сначала рассматривать все производные при постоянной температуре. Тогда получаем из (95,1)

$$N_1^r d\mu_1 + N_2^r d\mu_2 = 0. \quad (95,2)$$

С другой стороны, для газообразной фазы

$$\mu_1^g = T \ln P_1 + \chi_1(T),$$

$$\mu_2^g = T \ln P_2 + \chi_2(T).$$

Здесь P_1 и P_2 — парциальные давления обеих компонент пара. Дифференцируя эти выражения (при $T = \text{const}$), находим

$$d\mu_1^g = T d \ln P_1, \quad d\mu_2^g = T d \ln P_2.$$

Подставляя это в (95,2), получаем

$$N_1^r d \ln P_1 + N_2^r d \ln P_2 = 0. \quad (95,3)$$

Введем концентрацию ξ раствора как отношение числа частиц первой компоненты к полному числу частиц:

$$\xi = \frac{N_1}{N_1 + N_2},$$

и аналогично — концентрацию x пара. Парциальные давления P_1 и P_2 равны произведениям полного давления P пара на концентрации соответствующих компонент, т. е. $P_1 = xP$, $P_2 = (1-x)P$. Подставляя все это в (95,3) и деля это уравнение на полное число $N = N_1 + N_2$ частиц в растворе, находим

$$\xi d \ln Px + (1 - \xi) d \ln P(1 - x) = 0,$$

откуда

$$d \ln P = \frac{x - \xi}{x(1 - x)} dx,$$

или

$$\xi = x - x(1 - x) \frac{\partial \ln P}{\partial x}. \quad (95,4)$$

Это уравнение связывает концентрации раствора и пара с зависимостью упругости пара от его концентрации.

Еще одно общее соотношение можно получить, рассматривая температурную зависимость величин. Напишем условие равенства химических потенциалов в паре и растворе для одной из компонент, скажем первой:

$$\mu_1^r = \frac{\partial \Phi^p}{\partial N_1^p}.$$

Разделив обе стороны равенства на T и помня, что производная по числу частиц берется при постоянной температуре, пишем:

$$\frac{\mu_1^r}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^p} \frac{\Phi^p}{T}.$$

Возьмем теперь от обеих сторон равенства полную производную по температуре. При этом можно с достаточной точностью считать, что термодинамический потенциал конденсированной фазы (раствора) не зависит от давления. Замечая также, что частная производная по температуре

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} = -\frac{1}{T^2} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -\frac{W}{T^2},$$

получим следующее соотношение:

$$T^2 \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = \omega_1^r - \frac{\partial W^p}{\partial N_1^p}. \quad (95,5)$$

Здесь w_1^r — молекулярная тепловая функция газа первого вещества; производная же $\partial W^p / \partial N_1^p$ определяет изменение тепловой функции раствора при добавлении к нему одной молекулы этого вещества. Величина, стоящая в правой стороне равенства (95,5), представляет собой, следовательно, тепло, поглощающееся при переходе из раствора в пар одной частицы первого вещества.

Для чистого первого вещества соотношение (95,5) превращается в обычное уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$T^2 \frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^r - w_1^ж,$$

где P_{10} — упругость пара первого чистого вещества, $w_1^ж$ — его молекулярная тепловая функция в жидком состоянии. Вычитая это равенство почленно из уравнения (95,5), получим окончательно следующее соотношение:

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \quad (95,6)$$

где $q_1 = \frac{\partial W^p}{\partial N_1^p} - w_1^ж$ — молекулярная *теплота разбавления* — количество тепла, поглощающееся при переходе в раствор одной частицы из жидкого первого вещества. Такое же соотношение можно, разумеется, написать и для второго вещества.

§ 96. Термодинамические неравенства в растворах

В § 21 было показано, что тело может существовать лишь в таких состояниях, в которых выполняются определенные условия — так называемые термодинамические неравенства. Эти условия были, однако, выведены нами для тел, состоящих из одинаковых частиц. Произведем теперь аналогичное исследование для растворов, причем мы ограничимся случаем смеси всего двух веществ.

В § 21 мы пользовались в качестве условия равновесия не максимальной энтропией замкнутого тела в целом, а эквивалентным ему условием, требующим положительности минимальной работы, необходимой для того, чтобы вывести какую-либо малую часть тела из состояния равновесия в любое другое близкое состояние.

Аналогично поступим и теперь. Выделим из раствора некоторую малую часть; числа частиц растворителя и растворенного вещества в ней пусть будут N и n . В состоянии равновесия температура, давление и концентрация в этой части равны значениям тех же величин для остального раствора (играющего роль внешней среды). Определим минимальную работу, которую необходимо произвести для того, чтобы выделенная нами часть, содержащая определенное число N частиц растворителя, приобрела