

## ЛЕТУЧЕСТЬ И АКТИВНОСТЬ

### 10.1. Летучесть

Понятия «летучесть» и «активность» были введены Льюисом формально, с целью стандартизировать измерения различных величин, характеризующих отступление реальных веществ от идеальноегазового состояния. Но можно к тем же понятиям подойти и иначе. При этом обнаруживается, что другой подход имеет некоторые преимущества, так как позволяет с наибольшей ясностью сопоставить различные способы вычисления летучести и активности.

Будем руководствоваться принципом термодинамической допустимости (см. гл. VI). Вообразим, что реализована и всегда находится в нашем распоряжении такая среда (назовем ее  $\alpha$ -фазой), которая не оказывает никакого сопротивления движущимся в ней молекулам, совершенно не взаимодействует с ними (в отличие от  $\omega$ -фазы, рассмотренной на стр. 202) и в которой исчезают также и силы взаимодействия между любыми молекулами, проникшими в эту фазу. Поэтому всякое вещество, проникшее или внедренное в  $\alpha$ -фазу, становится в ней идеальным газом. Чтобы воображаемая реализация  $\alpha$ -фазы не противоречила основам термодинамики, мы должны считать, что испарение веществ в  $\alpha$ -фазу происходит без нарушения закона сохранения энергии и что  $\alpha$ -фаза абсолютно не теплоемка и поэтому не вносит ни положительного, ни отрицательного вклада в энтропийный баланс. Будем считать также, что для осуществления рабочих процессов в  $\alpha$ -фазе в нашем распоряжении имеются изготовленные из идеализированных материалов рабочие цилиндры, поршни, полупроницаемые перегородки и т. п.

Теперь примем решение: термодинамически изучая какую-либо химическую систему, будем представлять себе, что реальные фазы этой системы дополнены соприкасающейся с ними  $\alpha$ -фазой и что при всех изменениях в системе мы регистрируем равновесное значение насыщенного  $\alpha$ -пара каждого из компонентов системы. Это равновесное давление  $\alpha$ -пара и есть не что иное, как *летучесть*  $f_i$  реальной фазы:

$$p_i^\alpha \equiv f_i. \quad (10.1)$$

Если при неизменной температуре мы будем увеличивать давление  $p$  на реальную фазу, то это вызовет проникновение дополнительной части вещества в  $\alpha$ -фазу, т. е. приведет к увеличению равновесного состояния  $\alpha$ -пара. Иначе говоря, летучесть вещества при увеличении давления на вещество возрастает. У жидкостей и твердых тел летучесть возрастает при увеличении давления не сильно. Для газов, напротив, возрастание  $f$  с ростом  $p$  велико. В зависимости от природы и состояния газа летучесть газа может превышать его давление (например, в 2—3 раза, что характерно для приведенных давлений  $\pi$  порядка 50 и температур, в 3—5 раз превышающих критическую). Но летучесть газа может оказаться и меньше давления. Для большинства газов при комнатной температуре и  $p = 1$  атм летучесть мало отличается от давления.

Итак, равновесное давление  $\alpha$ -пара, т. е. летучесть  $f$  вещества, зависит от его природы, от температуры, от давления на вещество, а также, вообще говоря, и от того, взято ли рассматриваемое вещество в чистой фазе или же

в виде смеси. Однако очевидно, что если реальные фазы находятся в термодинамическом равновесии (жидкость и ее насыщенный пар, кристалл и его расплав, чистая фаза и ее насыщенный раствор), то и летучести этих равновесных фаз одинаковы, как одинаковы давления их насыщенных паров.

Допустим, что нам известно равновесное давление  $p_i^\alpha$ , т. е. летучесть  $f$  вещества. Тогда по формуле (7.114) мы можем определить и химический потенциал интересующего нас  $i$ -го компонента системы в состоянии насыщенного  $\alpha$ -пара

$$\mu_i^\alpha = (\mu_i^\circ)_{f=1} + RT \ln f_i, \quad (10.2)$$

где

$$(\mu_i^\circ)_{f=1} = U_i^\alpha + RT - TS_{i(T)}^{\alpha*}. \quad (10.3)$$

Но при термодинамическом равновесии химический потенциал  $i$ -го компонента во всех фазах одинаков, и поэтому в формуле (10.2), сохраняя в правой ее части выражение химического потенциала насыщенного  $\alpha$ -пара  $i$ -го компонента, можно в левой части вместо  $\mu_i^\alpha$  написать просто  $\mu_i$  — химический потенциал того же компонента в изучаемой нами термодинамической системе. Таким образом, представление о летучести сводит задачу вычисления химического потенциала  $\mu_i$  вещества к изучению давления  $f_i$  равновесного  $\alpha$ -пара:

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{f=1} + RT \ln f_i. \quad (10.2')$$

Понятно, что для чистых фаз в формуле (10.2') величина  $\mu$  может быть заменена  $Z$ :

$$Z = Z^\circ + RT \ln f. \quad (10.2'')$$

В формулах (10.2') и (10.2'') первый член в правой части может быть вычислен по выражению (10.3) с применением формул статистической термодинамики.

Приведенная выше трактовка летучести подсказывает, что все экстенсивные термодинамические величины  $G$  полезно рассматривать как сумму двух частей, из которых первая не зависит от сил взаимодействия и в точности сохраняет свое значение при тех же  $T$  и  $p$  для  $\alpha$ -пара (ее будем обозначать  $G^\alpha$ ), а вторая определяется потенциальной энергией  $\phi$  взаимодействия молекул и алгебраически дополняет первую до значения  $G$ , т. е. может быть положительной или же отрицательной (для нее введем обозначение  $G^\circ$ ):

$$G = G^\alpha + G^\circ. \quad (10.4)$$

Здесь под  $G$  можно понимать;  $v$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $F$  или  $Z$ . Так, например ( $T$  и  $p = \text{const}$ ),

$$H = H^\alpha + H^\circ,$$

где

$$H^\alpha = U^\alpha + pv^\alpha,$$

$$H^\circ = U^\circ + pv^\circ.$$

Величина  $(-H^\circ)$  приближенно представляет собой для газа полный эффект Джоуля — Томсона. Вследствие преобладания аттракционных сил над репульсионными (силами отталкивания)  $v^\circ < 0$ . Преобладание молекулярных сил притяжения сказывается также в том, что, как правило,  $U^\circ < 0$ . Понятно, что в величину  $U^\circ$ , кроме потенциальной энергии  $\Pi$  взаимодействия молекул, входит также и сопряженная с  $\Pi$  по теореме о вириале сил определенная часть молекулярно-кинетической энергии  $E^\circ$ .

Пусть рассматриваемое нами вещество имеет температуру  $T$ , давление  $p$  и летучесть  $f$ . Равновесный  $\alpha$ -пар этого вещества имеет ту же температуру

$T$  и давление  $p^\alpha = f$ . В этих состояниях вещества его полные термодинамические потенциалы одинаковы

$$Z_{(T,p)} = Z_{(T,f)} \quad (10.5)$$

(если вещество — компонент смеси, то соответственно одинаковы химические потенциалы). Используя (10.4), получаем

$$Z_{(T,p)}^\circ = Z_{(T,f)}^\alpha - Z_{(T,p)}^\alpha = RT \ln \frac{f}{p}. \quad (10.6)$$

Если рассматриваемое вещество представляет собой компонент смеси, то понятно, что получается точно такое же уравнение для части химического потенциала, зависящей от молекулярного взаимодействия  $\mu^\circ$ :

$$\mu_{i,(T,p)}^\circ = RT \ln \frac{f_i}{p_i} = RT \ln \gamma_i. \quad (10.7)$$

Здесь для отношения летучести к отвечающему ей давлению применено общепринятое обозначение  $\gamma$ . Это отношение  $\gamma$  называют *коэффициентом летучести*.

К формуле (10.6) и ближайшим следствиям из нее приводит также анализ простейшего кругового процесса. Подсчитаем сумму изотермических работ, производимых 1 г-молекулы вещества при: 1) его  $\alpha$ -сублимации, 2) изменении давления  $\alpha$ -пара от  $f$  до  $p$  и 3) возвращении в реальную фазу. Очевидно, работа, производимая в первом процессе, есть  $RT - pv$ ; во втором равна  $RT \ln \frac{f}{p}$ ; в третьем процессе она равна убыли свободной энергии, т. е.

$$F_{T,p}^\alpha - [F_{(T,p)}^\alpha + F_{(T,p)}^\circ] = F_{(T,p)}^\circ.$$

Сумма этих работ равна нулю. Следовательно,

$$F_{(T,p)}^\circ = RT \ln \frac{f}{p} + RT - pv. \quad (10.8)$$

В сущности это та же формула (10.6), так как

$$Z^\circ = F^\circ + pv^\circ = F^\circ + p(v - v^\alpha),$$

а  $pv^\alpha = RT$ . Здесь, кстати, уместно отметить, что из соотношений  $v = v^\alpha + v^\circ$  и  $v^\alpha = RT/p$  следует

$$v^\circ = v - \frac{RT}{p}. \quad (10.9)$$

Положительную величину ( $-v^\circ$ ) часто обозначают через  $\alpha$ . Для реальных газов это изменение объема  $\alpha$ , вызываемое молекулярным взаимодействием, было детально исследовано (при различных значениях  $T$  и  $p$ ) многими авторами.

Используя уравнение (7.54), находим

$$\left( \frac{\partial Z^\circ}{\partial T} \right)_p = -S^\circ. \quad (10.10)$$

Отсюда и по (10.6)

$$-S^\circ = R \ln \frac{f}{p} + RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p. \quad (10.11)$$

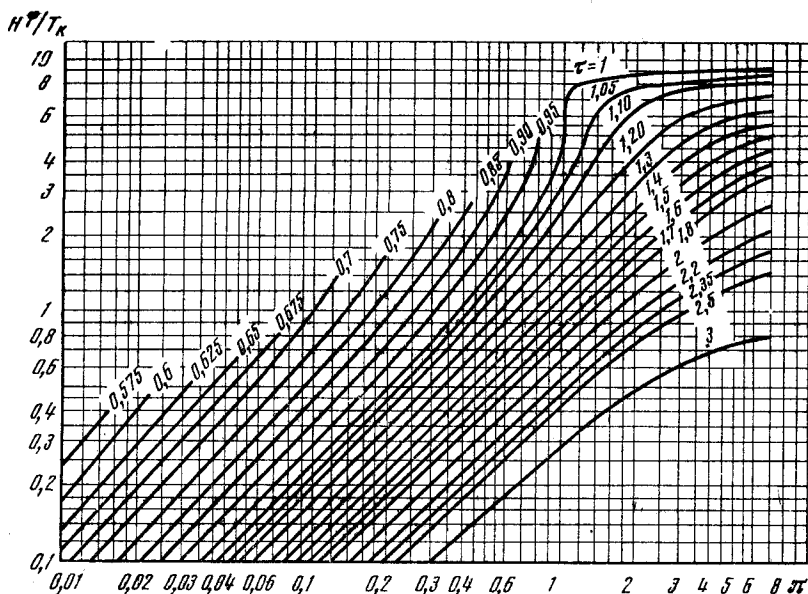


Рис. 35. Зависимость разности в энтальпии идеального и реального газов, отнесенной к критической температуре, от приведенных давления и температуры

Умножив все члены уравнения (10.11) на  $T$  и учитывая (10.6), находим

$$-H^\circ = RT^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p. \quad (10.12)$$

На основе измерений и вычислений летучести реальных газов были определены по формуле (10.12) и сопоставлены с эффектами Джоуля — Томсона энтальпии  $H^\circ$  молекулярного взаимодействия в газах. Оказалось, что отношение этих величин к критической температуре  $T_k$  вещества для ряда газов приблизительно одинаково зависит от приведенной температуры  $\tau$  и от приведенного давления  $\pi$ . Усредняя эту характеристику отступления реальных газов от идеальности, Хоуген и Ватсон построили диаграмму, воспроизведенную на рис. 35. Диаграмма эта построена в основном по данным для  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_8$  и  $C_5H_{12}$ . На оси ординат в логарифмическом масштабе отложены величины  $H^\circ/T_k$ , выраженные в кал/моль  $\cdot$   $^\circ K$ . На оси абсцисс (также в логарифмическом масштабе) даны значения  $\pi$ . Числа против изотерм указывают значения  $\tau$ .

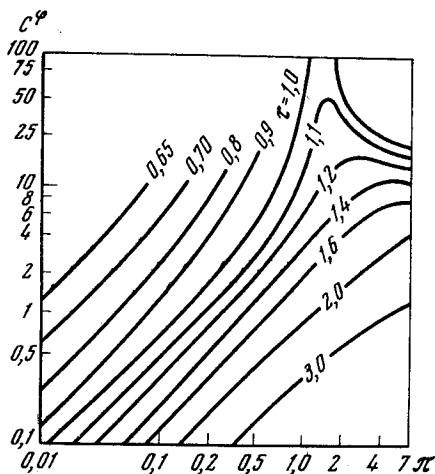


Рис. 36. Зависимость разности теплоемкости реального и идеального газов от приведенных давления и температуры

Дифференцируя  $H^\circ$  по  $T$  при  $p = \text{const}$ , получаем  $C_p^\circ$ , т. е. вызванное молекулярным взаимодействием отступление теплоемкости  $C_p$  от теплоемкости того же вещества в его идеальном газе состоянии. Диаграмма Хоугена и Ватсона для  $C^\circ = f(\tau, \pi)$  представлена на рис. 36. Эта диаграмма построена аналогично предыдущей.