

так как эти значения получены, как уже упоминалось, усреднением коэффициентов летучести для довольно большого числа газов, среди которых далеко не все могут считаться действительно подобными друг другу. Так, чтобы включить в эту группу He, Ne и H₂, Ньютону пришлось искусственно «подправить» определение π и τ для этих трех газов, добавив к p_k (в атмосферах) и T_k (в градусах) по одинаковому числу 8.

Главный недостаток вычислений, выполненных Ньютоном, Доджем и др., а также аналогичных более поздних исследований заключается, так сказать, в «насильственном» (необоснованном) объединении веществ, которые в действительности далеки от термодинамического подобия. Это резко снижает точность, а стало быть, и практическую пригодность усредненных диаграмм и эмпирических формул. Вряд ли приходится сомневаться, что применение метода термодинамического подобия для быстрого определения коэффициентов летучести в будущем получит всеобщее признание. Но это произойдет только после того, как будет всесторонне разработана удачная, правильная в физической основе классификация веществ на группы, объединяющие вещества, которые по термодинамическим свойствам в достаточной мере сходны друг с другом. Для каждой такой группы должна быть построена своя диаграмма $\gamma = f(\pi, \tau)$ или найдено ее аналитическое выражение.

10.3. Летучесть и термодинамические соотношения, аналогичные e -теореме Больцмана

Сопоставим три изотермических процесса α -сублимации (три варианта «внедрения» реального вещества в α -фазу).

1. Когда такой процесс осуществляется при термодинамическом равновесии вещества и его насыщенного α -пара, то на один моль вещества затрачивается работа

$$A_{\text{равн}} = p\nu - RT. \quad (10.37)$$

2. Затрата работы на внедрение вещества в α -фазу при неизменности объема равна приросту свободной энергии $A_v = F_v^\alpha - F$, но $F = Z - p\nu$ и $F_v^\alpha = Z_v^\alpha - RT$; следовательно,

$$A_v = (Z_v^\alpha - Z) + A_{\text{равн}}. \quad (10.38)$$

3. Если вместо объема сохранять неизменным давление, то, поскольку процесс по условию изотермичен, затрата работы также будет выражаться приростом свободной энергии $A_p = F_p^\alpha - F$, однако состояние α -газа теперь будет иным ($F_p^\alpha \neq F_v^\alpha$). Аналогично предыдущему можно написать

$$A_p = (Z_p^\alpha - Z) + A_{\text{равн}}. \quad (10.39)$$

В выражение полного термодинамического потенциала α -газа, кроме чисто температурных членов, входит с положительным знаком член $RT \ln p^\alpha$. Для второго процесса (в величине Z_v^α) $p^\alpha = RT/\nu$; для третьего процесса (в величине Z_p^α) $p^\alpha = p$. Поэтому можно написать тождество

$$Z_p^\alpha - Z_v^\alpha = RT \ln \frac{p\nu}{RT},$$

или, что то же,

$$p = \frac{RT}{\nu} \exp\left(\frac{Z_p^\alpha - Z_v^\alpha}{RT}\right). \quad (10.40)$$

(Заметим, что в этом тождестве можно было бы величину $Z_p^\alpha - Z_v^\alpha$ заменить на $F_p^\alpha - F_v^\alpha = -T(S_p^\alpha - S_v^\alpha)$.)

По определению летучести f (которая для газов, как пояснено в следующем разделе, совпадает с активностью a) и по определению полного термодинамического потенциала молекулярного взаимодействия Z^* (10.6) с учетом (10.39) можно записать

$$f = p \exp\left(-\frac{A_p - A_{\text{равн}}}{RT}\right). \quad (10.41)$$

Заменяя в (10.41) величину p выражением

$$p = \frac{RT}{v} \exp\left(-\frac{A_v - A_p}{RT}\right),$$

получаемся из (10.38) — (10.41), находим

$$f = \frac{RT}{v} \exp\left(-\frac{A_v - A_{\text{равн}}}{RT}\right). \quad (10.42)$$

Заметим, что для реальных, но достаточно разреженных газов в области незначительных p величина v° мало зависит от p , и поэтому по формулам (10.13) и (10.9) $Z^\circ \approx v^\circ p = pv - RT \approx A_{\text{равн}}$. Для этой области, как было показано выше, справедливо уравнение Льюиса (10.14) о среднем. И именно в этой же области по общему выражению (10.39) для A_p получается

$$A_p \approx 0, \text{ т. е. } F \approx F_p^\alpha, F^\circ \approx 0.$$

Простейшие способы вычисления летучести (по уравнению (10.14), по уравнению Бертело, по одному только второму вириальному коэффициенту), строго говоря, справедливы лишь для указанной области малых давлений. Заметим также, что для реальных газов, включая весьма сильно сжатые газы (при нормальном выборе стандартного состояния, для которого принимается $f^\circ = 1$), летучесть совпадает с активностью.

Обратимся к растворам и рассмотрим, как может быть вычислено отношение равновесных концентраций вещества, растворенного в двух соприкасающихся, но несмешивающихся растворителях. Из условия, что химический потенциал i -го вещества в равновесных фазах одинаков $\mu_i = \mu_i'$ (см. (7.115)), для идеальных растворов при $c = 1$ находим (отбросив индексы i)

$$\frac{c''}{c'} = \exp\left(-\frac{\mu'' - \mu'}{RT}\right). \quad (10.43)$$

Для реальных растворов из того же условия равенства химических потенциалов и формулы (7.120) получаем по форме такое же выражение для отношения активностей вещества, растворенного в двух равновесных фазах при $a = 1$:

$$\frac{a''}{a'} = \exp\left(-\frac{\mu'' - \mu'}{RT}\right). \quad (10.43')$$

В выражениях (10.43) и (10.43') показатели степени при e представляют собой в основном чисто температурные функции, включающие, однако, в себя зависимость от природы сопоставляемых растворителей. Они равны отношению к RT работы, затрачиваемой на перемещение моля i -го вещества из одной фазы, когда перемещение производится для стандартных состояний ($a = 1$) при неизменности температуры, давления и состава фаз (последние нужно, очевидно, представлять себе очень обширными, чтобы перемещение моля растворенного вещества не сказалось заметно на состоянии фаз).

В e -теореме Больцмана, которая аналогична по своему функциональному строению вышеприведенным формулам и по своему физическому смыслу

близка к некоторым из них, в показателе степени при e стоит отношение потенциальной энергии молекулы в сопоставляемых фазах (когда рассматриваются одни «сторонние» силы без учета взаимодействия между молекулами, распределение которых нас интересует) к величине kT . Если учитывать взаимодействие между частицами, то потенциальная энергия этого взаимодействия по теореме о вириале сил оказывается сопряженной с определенной молекулярно-кинетической энергией и с определенной долей объемной энергии p^0 . Полный учет всего этого методами статистической механики при исследовании тех или иных проявлений молекулярного взаимодействия, очевидно, должен приводить к тем же соотношениям, которые дает термодинамика.

10.4. Активность

Летучесть f и активность a общепринято трактовать как эффективное давление и эффективную концентрацию. Это в общем правильно, если в данном случае под «эффективностью» понимать просто замену реальных величин давления p и концентрации c воображаемыми, гипотетическими величинами f и a , причем такими, чтобы химический потенциал реальных веществ выражался через эти величины в точно такой же простой форме, в какой химический потенциал идеальных газов и идеальных растворов выражается через давление и концентрацию. Концентрацию наиболее принято измерять:

- 1) числом молей m в 1000 г растворителя («моляльность»);
- 2) числом молей c в 1 л раствора («молярность»);
- 3) мольными долями N . Каждой из этих мер концентрации соответствует своя шкала активности вещества в растворе, что сказывается, однако, только на выборе единицы активности, так как во всех случаях под активностью, следуя Льюису, понимают отношение летучести f вещества как компонента раствора рассматриваемого состава к летучести f^0 того же вещества при некотором фиксированном по составу стандартном состоянии:

$$a = \frac{f}{f^0}. \quad (10.44)$$

При этом предполагается, что в обоих сопоставляемых по (10.44) состояниях температура T одинакова и давление p на раствор неизменно.

Для реальных газов и их смесей в качестве стандартного состояния газа всегда принимается состояние, в котором летучесть газа $f^0 = 1 \text{ атм}$. Поэтому активность газов совпадает с их летучестью. Такое же совпадение активности с летучестью имело бы место и для всех чистых жидкостей и чистых твердых тел, если бы в качестве их стандартного состояния принималось то, для которого $f^0 = 1$. Нужно, однако, иметь в виду, что для чистых жидкостей и твердых тел в качестве их стандартного состояния принимают не такое, для которого их насыщенный α -пар имеет давление в 1 атм (т. е. $f^0 = 1$), а такое, в котором внешнее давление на жидкое или твердое тело $p = 1 \text{ атм}$, а это может соответствовать при комнатной температуре малому значению f^0 . Не важно, как реализовано давление p^0 ; можно вообразить, например, что оно производится поверхностью несжимаемой α -фазы.

Собственно, только для растворов понятие активности и представляет интерес. При этом целесообразность применения этого понятия существенно зависит от продуманного, удачного выбора стандартных состояний шкалы активностей для растворителей и для растворенных веществ. На первый взгляд это может показаться странным, но оказывается (как уже упоминалось вскользь на стр. 296), что для растворенных веществ в качестве стандартного состояния должно быть выбрано совсем иное состояние, чем для растворителей.