

## К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, И. И. Наркевич

На основе статистического метода условных распределений получено уравнение состояния двойной системы, позволяющее проследить поведение парциальных величин при переходе к критической точке чистого растворителя в зависимости от параметров межмолекулярного взаимодействия. Указаны новые, нетривиальные возможности для экспериментальной проверки общей теории критических явлений в бесконечно разбавленных растворах.

Ранее были установлены интересные особенности в поведении термодинамических функций при приближении двойного разбавленного раствора к критической точке чистого растворителя (см. обзор [1]). Установлено, что парциальный мольный объем растворителя оказывается в пределе и не равным мольному объему чистого растворителя. Это нашло свое теоретическое и экспериментальное подтверждение. При этом предельное значение парциального объема зависит от подхода к критической точке чистого растворителя. Такой же характер носит поведение и других парциальных величин.

В дальнейшем будем различать следующие пути приближения к критической точке: переход вдоль критической кривой двойной системы, по изохоре-изотерме и изобаре-изотерме. Для парциального молекулярного объема  $\bar{v}_1$  используем соотношение [2]

$$\bar{V}_1 = V + N_2 \frac{(\partial P / \partial N_2)_{T,v}}{(\partial P / \partial v)_{T,N_2}}, \quad (1)$$

где  $V$  — молекулярный объем,  $P$  — давление,  $N_2$  — мольная доля растворенного вещества,  $T$  — температура.

Поведение парциального объема определяется поведением производных давления соответственно по мольной доле и объему при  $N_2 \rightarrow 0$ . В работах [3, 4] было термодинамически показано, что при этом вдоль критической кривой

$$(\partial P / \partial V)_{T,N_2} = AN_2. \quad (2)$$

Выражение для летучести второго компонента  $f_2$  приведем в виде [2]

$$kT \ln f_2 = kT [kTN_2/V] - \int_0^v (P - P_{пл}) dV - N_1 \int_0^v \left( \frac{\partial P}{\partial N_2} \right)_{v,T} dV + PV - kT. \quad (3)$$

Критерий критической фазы

$$(\partial kT \ln f_2 / \partial N_2)_{P,T} = (\partial kT \ln f_2 / \partial N_2)_{V,T} - \frac{(\partial P / \partial N_2)_{V,T} (\partial kT \ln f_2 / \partial V)_{T,N_2}}{(\partial P / \partial V)_{T,N_2}} = 0. \quad (4)$$

На основании этих общих выражений чисто термодинамическим путем следует, что

$$A = \frac{(\partial P / \partial N_2)_{V,T}^2}{kT_{1k}}. \quad (5)$$

Здесь параметры относятся к критической точке чистого растворителя. В общем случае  $A$  конечно и отлично от нуля. Это и означает, что  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{V}_1 \neq V$ .

Приведенные результаты, равно как и другие сюда относящиеся данные, носят принципиальный характер. Однако их существенным недостатком является отсутствие конкретных указаний на возможное различие в поведении парциальных величин у тех или иных систем. Этот недостаток может быть преодолен лишь статистическим путем, когда удастся выявить влияние параметров межмолекулярного взаимодействия на поведение термодинамических функций, что может служить важным указанием для отбора систем с интересующими нас особенностями. В статистическом методе условных распределений [5, 6] уравнение состояния двойной жидкой системы можно записать в основном приближении  $F_{11}$

$$P = \frac{kT}{V} - \frac{2\pi}{3V^2} \int_{r_0}^{\infty} [N_1^2 \Phi_{11}' \Phi_{11} + 2N_1 N_2 \Phi_{12}' \Phi_{12} + N_2^2 \Phi_{22}' \Phi_{22}] r^3 dr, \quad (6)$$

где  $\Phi_{ij}(r)$  — потенциальная энергия взаимодействия частиц  $i$  и  $j$  сортов,  $\varphi_{ij}(r)$  — функция, характеризующая взаимное расположение пары частиц при фиксированных координатах одной из них,  $r_0$  — радиус сферы объемом  $V$  (молекулярный объем).

Для проведения качественного анализа можно воспользоваться следующим выражением для функции  $\varphi$ :

$$\varphi(r) = B \exp \left\{ -\frac{\Phi(r+b)}{kT} \right\}, \quad (7)$$

где  $B$  — нормировочный множитель,  $b$  — малый параметр. В связи с тем, что функция в показателе экспоненты обладает выраженным максимумом, для оценки интегралов в уравнении состояния воспользуемся методом Лапласа. В первом приближении по этому методу

$$\int_{a_1}^{a_2} \psi(r) e^{\lambda f(r)} dr = e^{\lambda f(r_m)} \left( \frac{\pi}{\lambda} \right)^{1/2} \psi(r_m) \left( -\frac{2}{f''(r_m)} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $r_m$  — точка максимума функции  $f(r) = -\Phi(r+b)$ ,  $a_1 \leq r_m \leq a_2$ ,  $\lambda = 1/kT$ .

Для простой жидкости можно предположить, что средние положения частиц образуют в приближении  $F_{11}$  простую кубическую решетку с параметром  $a = v^{1/3}$ . Так как  $\varphi$  имеет резкий пик, полагаем, что он приходится для шести пар (избранная частица одна и та же для всех пар и находится в центре избранной молекулярной ячейки  $V_1 = V$ ) на расстоянии  $r_m = a$ , для 12 пар  $r_m = a\sqrt{2}$  и для восьми пар  $r_m = a\sqrt{3}$ . Используя для неполярных систем потенциал Леннарда-Джонса, получим соответственно  $b_1 = \sigma\sqrt{2} - a$ ,  $b_2 = \sigma\sqrt{2} - a\sqrt{2}$  и  $b_3 = \sigma\sqrt{2} - a\sqrt{3}$ . Тогда уравнение состояния (6) окончательно примет вид

$$P = kT/V - a/V^3 + b/V^5, \quad (9)$$

где

$$a = 31,12(N_1^2 \varepsilon_1 \sigma_1^6 + 2N_1 N_2 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^6 + N_2^2 \varepsilon_2 \sigma_2^6);$$

$$b = 48,4(N_1^2 \varepsilon_1 \sigma_1^{12} + 2N_1 N_2 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^{12} + N_2^2 \varepsilon_2 \sigma_2^{12}).$$

Используя (9), согласно (3), получим

$$kT \ln f_2 = kT \ln [N_2 kT/V] - c/V^2 + d/V^4, \quad (10)$$

где

$$c = 1,5a + N_1 c_1/2; \quad d = 1,25b + N_1 d_1/4;$$

$$c_1 = 62,24[N_1(\varepsilon_{12} \sigma_{12}^6 - \varepsilon_1 \sigma_1^6) + N_2(\varepsilon_2 \sigma_2^6 - \varepsilon_{12} \sigma_{12}^6)];$$

$$d_1 = 96,8[N_1(\varepsilon_{12} \sigma_{12}^{12} - \varepsilon_1 \sigma_1^{12}) + N_2(\varepsilon_2 \sigma_2^{12} - \varepsilon_{12} \sigma_{12}^{12})],$$

а также

$$(\partial P / \partial N_2)_{T,V} = -c_1/V^3 + d_1/V^5. \quad (11)$$

Сейчас, используя критерий (4), легко подтвердить результат (5). Располагая явным выражением для коэффициента  $A$ , можно произвести численные оценки. Полагая, что  $\sigma_{12} = (\sigma_1 \sigma_2)^{1/2}$  и  $\varepsilon_{12} = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ , для системы  $\text{SF}_6 - \text{CO}_2$  получим предельное значение  $\bar{V}_1$  вдоль критической кривой, равное  $-294 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что находится в удовлетворительном согласии с опытными данными [7]. Совершим предельный переход по изохоре-изотерме. Снова имеет место пропорциональность между  $(\partial P / \partial V)_{T,N_2}$  и  $N_2$ , но коэффициент пропорциональности  $A$  имеет уже другое значение по сравнению с (5), т. е.

$$(\partial P / \partial V)_{T,N_2} = -\frac{93,36}{V^4} (2\varepsilon_1 \sigma_1^6 - 2\varepsilon_{12} \sigma_{12}^6 - 5,3\varepsilon_1 \sigma_1^{12}/V^2 + 5,3\varepsilon_{12} \sigma_{12}^{12}/V^2)_{N_2}. \quad (12)$$

И тогда

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{V}_1 = V_{1k} + \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial P / \partial N_2)_{V,T} / A. \quad (13)$$

Сложнее производится предельный переход по изобаре-изотерме. Но и здесь имеет место та же особенность в поведении парциального объема растворителя. Разность между предельным значением  $\bar{V}_1$  и молекулярным объемом чистого растворителя по изохоре-изотерме и изобаре-изотерме оказывается одинаковой. Эта разность может оказаться для различных систем положительной или отрицательной. Возможно подобрать систему, для которой эта разность (в пределе критической кривой) может оказаться очень большой (это будет, если  $(\partial P / \partial N_2)_{V,T}$  очень мало). При обсуждении данной работы И. Р. Кричевским было высказано предположение, что указанный случай может быть реализован для смеси изотопов. Из приведенных выше выражений следует, что для системы

$$\text{SF}_6 - \text{CO}_2 \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{V}_1 / \partial N_2)_{P,T} = +\infty.$$

В заключение отметим, что при движении к критической точке чистого растворителя производная химического потенциала растворенного вещества по мольной доле по изобаре-изотерме или изохоре-изотерме обращается в бесконечность (при движении же по критической кривой производная все время равна нулю). Можно полагать, что указанные факты представляют интерес для экспериментальных исследований и могут привести к ряду нетривиальных следствий.

Белорусский  
технологический институт  
им. С. М. Кирова  
Минск

Поступила  
11.VII.1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, *Ж. физ. химии*, **41**, 2458, 1967.
2. И. Р. Кричевский, *Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях*, Госхимиздат, 1952.
3. Л. А. Ротт, *Ж. физ. химии*, **35**, 2095, 1961.
4. М. А. Леонтович, *Ж. эксперим. и теор. физ.*, **49**, 1629, 1965.
5. Л. А. Ротт, *Ж. физ. химии*, **31**, 1468, 1957; **32**, 1425, 2486, 1958.
6. В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, *Докл. АН БССР*, **11**, 4, 1967.
7. И. Р. Кричевский, Л. А. Макаревич, *Докл. АН СССР*, **175**, 117, 1967.

УДК 542.7

### ВСАЛИВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*И. М. Коренман*

Объяснение всаливания органических веществ как процесса образования комплексных соединений. Определены состав и константы образования некоторых комплексных соединений.

В обзорах теорий всаливания [1, 2] отмечается недостаточность ряда теорий или только их качественный характер. В частности, высказывались предположения об образовании комплексных соединений как причине всаливания. Некоторые авторы отрицают возможность образования новых соединений при всаливании [3]. С другой стороны, в обзорах способов исследования органических комплексных соединений [4, 5] метод растворимости не упоминается. Для всаливания неэлектролитов под влиянием минеральных кислот и солей лития В. А. Михайлов [5] допускает образование ионных соединений

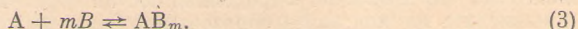


причем

$$s = s_0(1 + K[H^+]), \quad (2)$$

где  $s_0$  — растворимость А в воде, *моль/л*;  $s$  — растворимость А в растворе кислоты, *моль/л*;  $K$  — константа равновесия процесса (1). В статье В. А. Михайлова не приводятся данные, подтверждающие уравнения (1) и (2). Его соображения нам кажется возможным распространить на всаливание не только под действием кислот и солей лития, но и под влиянием других всаливателей. Ниже рассматривается этот вопрос в общей форме.

Можно допустить, что находящееся в водном растворе вещество А вступает с добавленным веществом В (всаливатель) в реакцию с образованием комплексного соединения (или сольвата)



Растворимость  $s$  вещества А в воде, содержащей некоторое количество В, равна

$$s = [A] + [AB_m]. \quad (4)$$

Здесь  $A = s_0$  соответствует растворимости А в чистой воде. Принимая во внимание константу образования  $AB_m$ , находим, что

$$s = s_0(1 + K[B]^m), \quad (5)$$

откуда

$$K = \frac{s/s_0 - 1}{[B]^m}. \quad (6)$$