

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.123

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИАГРАММ
СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ
В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК**

© 2022 г. А. М. Тойкка^{а,*}, Б. И. Горовиц^а, М. А. Тойкка^а^а Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, 198504, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.toikka@spbu.ru

Поступила в редакцию 12.09.2021 г.

После доработки 15.09.2021 г.

Принята к публикации 16.09.2021 г.

Получены термодинамические соотношения для анализа некоторых закономерностей структуры диаграмм состояния систем с химическим взаимодействием веществ в окрестности критических точек на основе подхода, заключающегося во введении новых переменных (аналогов мольных долей). Выведено общее уравнение изотермо-изобарической кривой химического равновесия в обобщенных концентрационных переменных. Проведен анализ поведения химически реагирующих систем жидкость–жидкость в окрестности критических точек двухфазных равновесий, приведены соответствующие диаграммы.

Ключевые слова: термодинамика, жидкость–жидкость, критические состояния

DOI: 10.31857/S0044453722030244

Основы термодинамической теории критических явлений были разработаны Гиббсом [1]. В последующие годы различные аспекты теории критического состояния рассматривались в многочисленных статьях и монографиях (см., например, книги [2–6]). Основное внимание в теории [7] и экспериментах [8] уделялось критическому состоянию чистого вещества, а также бинарным системам. Термодинамические закономерности, связанные с диаграммами многокомпонентных систем и критическими состояниями также рассматривались в различных теоретических работах, например, в статьях [9–11], позднее систематизированных в [12]. В то же время, определенные сложности математического описания термодинамических свойств даже трехкомпонентных систем ограничивают возможности анализа диаграмм с критическими точками. В этой связи ранее в статьях [13–16] был предложен новый подход к исследованию критических явлений, основанный на введении новых переменных состава, приводящих матрицу устойчивости системы к диагональному виду. Соответственно, была разработана классификация критических точек равновесия жидкость–жидкость в тройных системах без химических реакций.

В настоящее время, несмотря на очевидные успехи в разработке теории критического состояния, многие проблемы продолжают привлекать внимание исследователей, включая аспекты тер-

модинамической теории критического состояния многокомпонентных систем в случае протекания химических реакций [17–20]. В настоящей статье особенности критических состояний в химически реагирующих системах жидкость–жидкость будут рассматриваться на основе подхода, предложенного в [13–16] для систем без реакций. Цель настоящей работы – представить основные термодинамические соотношения, на базе которых будут исследоваться особенности структуры диаграмм состояния реакционных систем жидкость–жидкость в окрестности критических точек.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Гиббсом были предложены условия критического состояния (“critical phases” [1], С. 129–134) как следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n}\right)_{T,V,\mu_1,\mu_2,\dots,\mu_{n-1}} = 0, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_n}{\partial m_n^2}\right)_{T,V,\mu_1,\mu_2,\dots,\mu_{n-1}} = 0, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_n}{\partial m_n^3}\right)_{T,V,\mu_1,\mu_2,\dots,\mu_{n-1}} \geq 0, \quad (3)$$

где T – абсолютная температура, V – объем, μ_i – химический потенциал вещества i , m_i – число мо-

лей вещества i . Первые два соотношения, (1) и (2), являются уравнениями критической точки. Соотношение (3) является условием ее устойчивости: если оно выполнено со знаком равенства, то должны быть приняты во внимание бесконечно малые высших порядков. Далее в [1] рассматривались и матричные формы записи условий критического состояния. В последующем тексте, рассматривая эти общие условия, мы будем использовать термин “критические фазы” в соответствии с терминологией Гиббса [1], так же как и в книгах [12, 21].

Соотношения (1)–(3) при кажущейся простоте не вполне удобны для термодинамического анализа, так как включают химические потенциалы веществ в качестве независимых переменных. В переменных $T, P, m_1, m_2, \dots, m_n$, где P – общее давление, уравнения критической фазы удобно записывать в матричной форме [1]. Ограничимся случаем системы из трех веществ и приведем уравнения критической фазы в матричной форме для переменных $T, P, x_1, x_2, \dots, x_n$, где x_i – мольные доли веществ. При $T, P = \text{const}$ первым уравнением критической фазы является [12, 21]

$$D \equiv \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

где g_{ij} – вторые производные мольной энергии Гиббса g по соответствующим мольным долям веществ:

$$g_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu_n}{\partial x_j}. \quad (5)$$

Второе уравнение критической фазы в данном случае имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial D}{\partial x_1} & \frac{\partial D}{\partial x_2} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{или} \quad \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ \frac{\partial D}{\partial x_1} & \frac{\partial D}{\partial x_2} \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Пусть теперь в системе протекает равновесная химическая реакция (химическое равновесие):

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i R_i = 0, \quad (7)$$

где R_i – символ вещества i , ν_i – его стехиометрический коэффициент в реакции (7). Стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции, как обычно, принимаются положительными, для исходных веществ – отрицательными. Химическому равновесию отвечает условие

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \mu_i = 0, \quad (8)$$

а его смещению – уравнение

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i d\mu_i = 0. \quad (9)$$

Таким образом, задача о химическом равновесии в критическом состоянии или о смещении указанного равновесия сводится к совместному рассмотрению уравнений критической фазы (4) и (6) и условия химического равновесия (8) (или (9)). Однако их непосредственное объединение приводит к достаточно громоздким соотношениям, анализ которых оказывается затруднительным. Поэтому для решения поставленной задачи используем предложенный ранее прием, заключающийся в преобразовании матрицы устойчивости к диагональному виду, и соответствующему представлению уравнений критической фазы [13–16].

Введем новые переменные \tilde{m}_i , определяемые следующим соотношением:

$$\tilde{m}_i = \sum_{j=1}^n c_{ji} m_j, \quad (10)$$

где c_{ji} – некоторые вещественные коэффициенты. Условно назовем эти переменные “обобщенными числами молей”. В матричных обозначениях (10) имеет вид:

$$\tilde{m} = cm, \quad (11)$$

где \tilde{m} и m – векторы-столбцы обобщенных и обычных чисел молей соответственно. В отношении матрицы линейного преобразования $\|c_{ij}\|$ будем предполагать лишь то, что она ортогональна. В соответствии с (10) аналоги мольных долей \tilde{x}_i определяются соотношением:

$$\tilde{x}_i = \frac{\tilde{m}_i}{\sum \tilde{m}_i}. \quad (12)$$

Как и для обычных мольных долей, для \tilde{x}_i выполняется условие $\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i = 1$. Кроме того, очевидно, что линейное преобразование $m_i \rightarrow \tilde{m}_i$ совпадает с линейным преобразованием $x_i \rightarrow \tilde{x}_i$:

$$\tilde{x}_i = \sum_{j=1}^n c_{ji} x_j, \quad (13)$$

в чем легко убедиться, приняв общее число обобщенных молей за единицу,

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i = 1.$$

Введем “обобщенные химические потенциалы” $\tilde{\mu}_i$, определив их из соотношения

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \tilde{\mu}_i d\tilde{m}_i \quad (14)$$

(S и G – соответственно, энтропия и энергия Гиббса), т.е.:

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{m}_i} \right)_{P, T} \quad (15)$$

Связь между химическими потенциалами и величинами $\tilde{\mu}_i$ легко установить, исходя из соотношений (10) и (15):

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial m_i} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial G}{\partial \tilde{m}_j} \frac{\partial \tilde{m}_j}{\partial m_i} = \sum_{j=1}^n \tilde{\mu}_j c_{ij}. \quad (16)$$

Отметим, что в силу линейного характера преобразования, отвечающего соотношению (10), энергия Гиббса остается однородной функцией первой степени относительно обобщенных чисел молей \tilde{m}_j и может быть представлена в следующем интегральном виде:

$$G = \sum_{i=1}^n \tilde{m}_i \tilde{\mu}_i, \quad (17)$$

а для мольной энергии Гиббса справедливо:

$$g = \sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \tilde{\mu}_i. \quad (18)$$

Из (14) и (17) для изотермо-изобарических условий следует уравнение

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i d\tilde{\mu}_i = 0 \quad (19)$$

– результат преобразований Лежандра, являющийся аналогом уравнения Гиббса–Дюгема при $T, P = \text{const}$. Для частных производных будут выполнены равенства:

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{m}_j} \right) = 0 \quad (20)$$

или, с учетом соотношений взаимности:

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{m}_i} \right) = 0. \quad (21)$$

Эти же соотношения могут быть записаны через обобщенные мольные доли веществ:

$$\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j} = 0, \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{x}_i} = 0. \quad (23)$$

Соотношение (22) отвечает изменению состояния при постоянстве чисел обобщенных молей всех веществ, кроме вещества j , а соотношение (23) связывает частные производные химического потенциала данного вещества (j) по обобщен-

ным молям всех веществ. Эти соотношения также являются аналогами частных форм уравнения Гиббса–Дюгема при $T, P = \text{const}$ [22].

Дифференцирование g по независимым переменным состава \tilde{x}_i ($i = 1, 2, \dots, n-1$) приводит к соотношению

$$\frac{\partial g}{\partial \tilde{x}_i} = \tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_n. \quad (24)$$

Для этих частных производных введем обозначения, подобные (5):

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{ii} &= \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_i} - \frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_i} \\ \text{и } \tilde{g}_{ij} = \tilde{g}_{ji} &= \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j} - \frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_j} = \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{x}_i} - \frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_i}. \end{aligned} \quad (25)$$

Характер линейного преобразования (10) дает возможность записать условия устойчивости [1] непосредственно в терминах производных от обобщенных мольных долей \tilde{x}_i . В случае системы из трех веществ получим:

$$\begin{vmatrix} \tilde{g}_{11} & \tilde{g}_{12} \\ \tilde{g}_{21} & \tilde{g}_{22} \end{vmatrix} \geq 0, \quad \tilde{g}_{11} \geq 0, \quad \tilde{g}_{22} \geq 0. \quad (26)$$

Соответственно, первое уравнение критической фазы (4) принимает вид:

$$\tilde{D} = \begin{vmatrix} \tilde{g}_{11} & \tilde{g}_{12} \\ \tilde{g}_{21} & \tilde{g}_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (27)$$

Теперь преобразуем в терминах обобщенных мольных долей условие химического равновесия

$$\sum_{i=1}^n v_i \mu_i = 0, \quad (28)$$

записав его с учетом (16) следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n v_i \sum_{j=1}^n \tilde{\mu}_j c_{ij} = \sum_{j=1}^n \tilde{\mu}_j \sum_{i=1}^n v_i c_{ij} = 0. \quad (29)$$

Введем обозначения: $\tilde{v}_j \equiv \sum_{i=1}^n v_i c_{ij}$. Тогда условие химического равновесия (29) принимает вид

$$\sum_{j=1}^n \tilde{v}_j \tilde{\mu}_j = 0, \quad (30)$$

совпадающий с условиями химического равновесия в обычных переменных.

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

Химические реакции в системах их трех веществ (тройные системы) с расслаиванием жидкой фазы имеют ряд специфических особенностей [18–20]. В общем случае химическому равновесию при заданных температуре и давлении на диаграмме состояния отвечает кривая в концен-

трационном треугольнике, соединяющая точки составов двух чистых реагирующих веществ, т.е. две вершины треугольника. В области расслаивания кривая химического равновесия совпадает с так называемой уникальной реакционной нодой жидкость–жидкость (unique reactive tie-line) [18–20, 23, 24]. При изменении внешних параметров (например, температуры) эта нода может смещаться к критической точке. В этом случае реализуется совместное химическое равновесие и критическое состояние. Предложенная ранее краткая предварительная классификация таких диаграмм охватывает, преимущественно, обычные для практики системы [20–25]. Общий теоретический термодинамический анализ при этом не проводился. Рассмотрим ряд особенностей поведения тройных систем жидкость–жидкость с химическим взаимодействием веществ в окрестности критического состояния, основываясь на выше приведенных соотношениях.

При смещении химического равновесия реакции (7)

$$v_1 R_1 + v_2 R_2 + v_3 R_3 = 0$$

из (30) следует очевидное условие:

$$\sum_{i=1}^3 \tilde{v}_i \tilde{\mu}_i = 0. \tag{31}$$

Для совместного решения этого уравнения и уравнения критической фазы удобно выразить условие (31) через величины \tilde{g}_{ij} . Представим величины $\tilde{\mu}_i$ как функции независимых переменных \tilde{x}_1 и \tilde{x}_2 (при $T, P = \text{const}$):

$$d\tilde{\mu}_i = \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_1} d\tilde{x}_1 + \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_2} d\tilde{x}_2. \tag{32}$$

Тогда уравнение (31) принимает вид

$$\left(\tilde{v}_1 \frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial \tilde{x}_1} + \tilde{v}_2 \frac{\partial \tilde{\mu}_2}{\partial \tilde{x}_1} + \tilde{v}_3 \frac{\partial \tilde{\mu}_3}{\partial \tilde{x}_1} \right) d\tilde{x}_1 + \left(\tilde{v}_1 \frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial \tilde{x}_2} + \tilde{v}_2 \frac{\partial \tilde{\mu}_2}{\partial \tilde{x}_2} + \tilde{v}_3 \frac{\partial \tilde{\mu}_3}{\partial \tilde{x}_2} \right) d\tilde{x}_2 = 0. \tag{33}$$

Выразив из (25) величины $\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j}$ и подставив их в уравнение (33), получим:

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{x}_j} = (1 - \tilde{x}_j) \tilde{g}_{jj} - \sum_{i \neq j} \tilde{x}_i \tilde{g}_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, (n-1). \tag{34}$$

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j} = \tilde{g}_{ij} - \sum_{k=1}^{n-1} \tilde{x}_k \tilde{g}_{kj}, \tag{35}$$

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_j} = - \sum_{k=1}^{n-1} \tilde{x}_k \tilde{g}_{kj}. \tag{36}$$

Используя уравнения (34)–(36), получим из (33):

$$\left[\tilde{g}_{11}(\tilde{v}_1 - \tilde{x}_1 \Delta \tilde{v}) + \tilde{g}_{12}(\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2 \Delta \tilde{v}) \right] d\tilde{x}_1 + \left[\tilde{g}_{22}(\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2 \Delta \tilde{v}) + \tilde{g}_{12}(\tilde{v}_1 - \tilde{x}_1 \Delta \tilde{v}) \right] d\tilde{x}_2 = 0, \tag{37}$$

где $\Delta \tilde{v} = \sum_{i=1}^3 \tilde{v}_i$. Отметим, что при сохранении чисел молей в ходе реакции (т.е. когда $\sum_{i=1}^3 v_i = 0$) сумма $\sum_{i=1}^3 \tilde{v}_i$, в отличие от обычных стехиометрических коэффициентов, необязательно равна нулю. Уравнение (37) является уравнением изотермо-изобарической кривой химического равновесия тройной реакционной системы в обобщенных концентрационных переменных.

Очевидно, что для дифференциала внутренней энергии в данных переменных также справедливо

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \tilde{\mu}_i d\tilde{m}_i. \tag{38}$$

Следовательно, при записи фундаментальных уравнений в переменных \tilde{m}_i условия термического и механического равновесий, как и следовало ожидать, имеют обычную форму, а условие равновесия относительно диффузии выполнено в терминах обобщенных химических потенциалов $\tilde{\mu}_i$.

Применим условие (26) для анализа поведения химически реагирующих систем в окрестности критических точек двухфазных равновесий жидкость–жидкость. Определим характер линейного ортогонального преобразования (1) таким образом, чтобы оно приводило вещественную симметричную матрицу $\left\| \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right\| \equiv \|\tilde{g}_{ij}\|$ к диагональному виду. Это, согласно [26], всегда возможно. Разложим функции \tilde{g}_{ij} в ряд в окрестности критической точки. Величины, относящиеся к критическому состоянию, будем обозначать верхним индексом “о”. Тогда, в силу диагональности матрицы $\|\tilde{g}_{ij}\|$ ($\tilde{g}_{ij} = 0$ при $i \neq j$), получим

$$\tilde{g}_{11} = \tilde{g}_{11}^o + \tilde{g}_{111}^o d\tilde{x}_1 + \tilde{g}_{112}^o d\tilde{x}_2 + \frac{1}{2}(\tilde{g}_{1111}^o d\tilde{x}_1^2 + 2\tilde{g}_{1112}^o d\tilde{x}_1 d\tilde{x}_2 + \tilde{g}_{1122}^o d\tilde{x}_2^2) + \dots, \tag{39}$$

$$\tilde{g}_{12} = \tilde{g}_{12}^o d\tilde{x}_1 + \tilde{g}_{122}^o d\tilde{x}_2 + \frac{1}{2}(\tilde{g}_{1112}^o d\tilde{x}_1^2 + 2\tilde{g}_{1122}^o d\tilde{x}_1 d\tilde{x}_2 + \tilde{g}_{1222}^o d\tilde{x}_2^2) + \dots, \tag{40}$$

$$\tilde{g}_{22} = \tilde{g}_{22}^o + \tilde{g}_{122}^o d\tilde{x}_1 + \tilde{g}_{222}^o d\tilde{x}_2 + \frac{1}{2}(\tilde{g}_{1122}^o d\tilde{x}_1^2 + 2\tilde{g}_{1222}^o d\tilde{x}_1 d\tilde{x}_2 + \tilde{g}_{2222}^o d\tilde{x}_2^2) + \dots \tag{41}$$

где \tilde{g}_{ijk} и \tilde{g}_{ijkl} – первые и вторые производные величин \tilde{g}_{ij} по \tilde{x}_k и \tilde{x}_l ($k, l = 1, 2$). Для критической фазы определитель в (26) имеет нулевое значение.

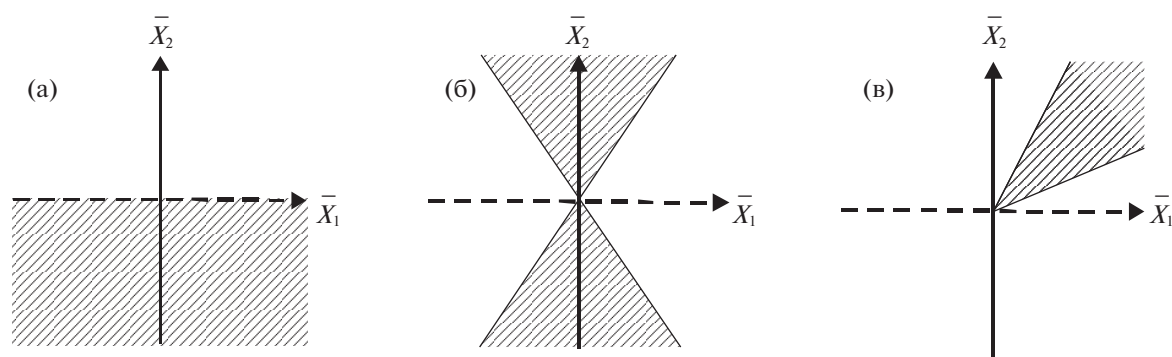


Рис. 1. Схематическое изображение хода кривой химического равновесия в тройной системе с химической реакцией (однократное вырождение матрицы устойчивости) в окрестности критической точки (а–в). Гетерогенная область заштрихована. Представлены касательные к бинодали (сплошные линии) и к кривой химического равновесия (пунктирные линии).

Таким образом, в результате диагонализации матрицы устойчивости $\|\tilde{g}_{ij}\|$ уравнения критической фазы принимают вид:

$$\begin{vmatrix} \tilde{g}_{11}^{\circ} & 0 \\ 0 & \tilde{g}_{22}^{\circ} \end{vmatrix} = 0, \quad \tilde{g}_{11}^{\circ} \geq 0, \quad \tilde{g}_{22}^{\circ} \geq 0. \quad (42)$$

Как следует из (42), в критической точке диагональная матрица $\|\tilde{g}_{ij}\|$ должна быть вырождена. Рассмотрим сначала случай однократного вырождения матрицы устойчивости, когда одна из величин $-\tilde{g}_{11}^{\circ}$ или \tilde{g}_{22}° — принимает нулевое значение. Оба варианта тождественны, поэтому достаточно рассмотреть случай

$$\tilde{g}_{11}^{\circ} = 0, \quad \tilde{g}_{22}^{\circ} > 0. \quad (43)$$

Тогда, как было показано в [11] и [15], $\tilde{g}_{111}^{\circ} = 0$. Поэтому, подставив (39)–(41) в (37) получим, с точностью до бесконечно малых первого порядка:

$$\tilde{g}_{22}^{\circ}(\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2^{\circ}\Delta\tilde{v})d\tilde{x}_2 = 0. \quad (44)$$

Так как $\tilde{g}_{22}^{\circ} > 0$ и, в общем случае, $\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2^{\circ}\Delta\tilde{v} \neq 0$, то, следовательно:

$$d\tilde{x}_2 = 0. \quad (45)$$

Последнее равенство означает, что в случае однократного вырождения матрицы устойчивости касательная к кривой химического равновесия в окрестности критической точки параллельна координатной оси $O\tilde{x}_1$. Будем принимать, что критическая точка находится в начале координат: это может быть достигнуто за счет параллельного переноса координатных осей, что не ограничивает общности приведенных и дальнейших выводов. Очевидно, что тогда касательная к кривой химического равновесия в окрестности критической точки просто совпадает с координатной осью $O\tilde{x}_1$. В работах [13–16] были определены формы бино-

далей двухфазных равновесий при однократном и полном вырождениях матрицы устойчивости в окрестности критических точек. Используем эти результаты для анализа поведения кривой химического равновесия. Варианты для случая однократного вырождения матрицы устойчивости представлены на рис. 1. Так как рассматривается малая окрестность критической точки, достаточно рассмотреть расположение касательных к искомым кривым (химического равновесия и бинодали). Очевидно, что только вид бинодали на рис. 1а отвечает их обычному расположению — “гладкая бинодаль” [13, 16]. Расположение бинодалей на рис. 1б (две области с точкой излома) и на рис. 1в (область с точкой возврата) теоретически возможно [13, 16], но только в случае гладкой бинодали имеет место касание бинодали и кривой химического равновесия.

Рассмотрим случай полного вырождения матрицы устойчивости. В этом случае $\tilde{g}_{11}^{\circ} = \tilde{g}_{22}^{\circ} = 0$ и, как было показано в [14] $\tilde{g}_{ijk}^{\circ} = 0$ ($i, j, k = 1, 2$). Тогда, после подстановки выражений (38)–(41) в уравнение (37) с учетом бесконечно малых третьего порядка, получим

$$\begin{aligned} & (\tilde{g}_{1111}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{g}_{1112}^{\circ}\alpha_2)d\tilde{x}_1^3 + \\ & + 3(\tilde{g}_{1112}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{g}_{1122}^{\circ}\alpha_2)d\tilde{x}_1^2d\tilde{x}_2 + \\ & + 3(\tilde{g}_{1122}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{g}_{1222}^{\circ}\alpha_2)d\tilde{x}_1d\tilde{x}_2^2 + \\ & + (\tilde{g}_{1222}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{g}_{2222}^{\circ}\alpha_2)d\tilde{x}_2^3 = 0, \end{aligned} \quad (46)$$

где $\alpha_1 \equiv \tilde{v}_1 - \tilde{x}_1^{\circ}\Delta\tilde{v}$, $\alpha_2 \equiv \tilde{v}_2 - \tilde{x}_2^{\circ}\Delta\tilde{v}$. Уравнение (46) можно привести к кубическому уравнению относительно $\frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1}$, т.е. величине, определяющей поло-

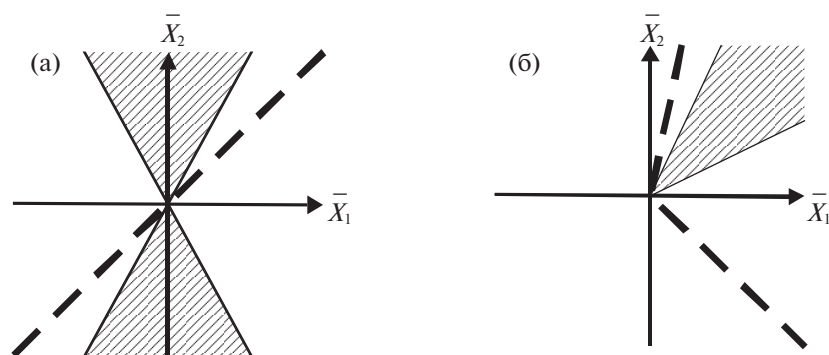


Рис. 2. Возможные случаи контакта кривой химического равновесия и бинадалей в окрестности критической точки в случае полного вырождения матрицы устойчивости; а — одна ветвь кривой химического равновесия (излома нет), б — две ветви (излом кривой). Обозначения те же, что и на рис. 1.

жение касательной к кривой химического равновесия в критической точке:

$$\begin{aligned} & (\tilde{g}_{1222}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{g}_{2222}^{\circ}\alpha_2) \left(\frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1} \right)^3 + \\ & + 3(\tilde{g}_{1122}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{g}_{1222}^{\circ}\alpha_2) \left(\frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1} \right)^2 + \\ & + 3(\tilde{g}_{1112}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{g}_{1122}^{\circ}\alpha_2) \frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1} + \\ & + \tilde{v}_1 \tilde{g}_{1111}^{\circ}\alpha_1 + \tilde{v}_2 \tilde{g}_{1112}^{\circ}\alpha_2 = 0. \end{aligned} \quad (47)$$

Так как кубическое уравнение имеет либо один, либо три действительных корня, то в случае полного вырождения матрицы устойчивости, возможно широкое многообразие взаимного расположения кривой химического равновесия и бинадалей кривых в непосредственной близости к критической точке. Варианты хода бинадалей в случае полного вырождения матрицы устойчивости, рассмотрены в [14]. Распределение действительных корней уравнения (47) можно представить следующим образом:

- 1) Один действительный корень, либо корень кратности три.
- 2) Два различных корня, один из которых имеет кратность два.
- 3) Уравнение имеет три различных действительных корня.

С физической точки зрения, случаи 1–3 соответствуют наличию одной, двух или трех ветвей кривой химического равновесия, имеющих разные направления вблизи критической точки. Другими словами, кривая химического равновесия претерпевает излом в критической точке и даже “разветвление”. Графическая иллюстрация примеров двух вариантов контакта кривой химического равновесия и бинадалей приведена на рис. 2.

Отметим, что варианты одно- и полного вырождения матрицы устойчивости имеют качественное различие: если в случае однократного вырождения кривая химического равновесия и бинадаль могут касаться друг друга (один из возможных вариантов, рис. 1а), то при полном вырождении касание уже не имеет места, а коэффициенты полученного кубического уравнения, и, следовательно, его корни, зависят не только от величин, определяемых положением критической точки (\tilde{g}_{ijkl}°), но и от \tilde{v}_1 и \tilde{v}_2 , т.е. от параметров, характеризующих собственно химическую реакцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы являются одним из вариантов термодинамического анализа диаграмм состояния многокомпонентных систем жидкость–жидкость, в которых реализуются критические состояния. Представленный подход к исследованию окрестности химически равновесных критических состояний основывается на введении новых концентрационных переменных, которые позволяют привести матрицу устойчивости к диагональному виду. В данном сообщении представлены вывод общего уравнения изотермы-изобары химического равновесия и анализ вариантов контактов кривой химического равновесия и критических точек тройных систем жидкость–жидкость. Отметим, что экспериментальная информация о таких системах ограничена и включает, в основном, теоретические работы [18–20, 23–25]. В то же время, проведенное исследование может быть основой термодинамического анализа критических явлений в химических реагирующих средах с большим числом компонентов, в первую очередь, в четверных системах, для которых имеется более обширная экспериментальная информация об одновременном фазовом и химическом равновесии, включая крити-

ческие состояния (например, последние работы [27, 28]).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (код проекта № 21-13-00038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibbs J.W.* The Collected Works, V. 1. Thermodynamics. London: Longmans and Green, 1931. 461 p.
2. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
3. *Стэнли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 425 с.
4. *Novak J.P., Matous J., Pick J.* Liquid-Liquid Equilibria. Prague: Academia, 1987. 320 p.
5. *Debenedetti P.G.* Metastable Liquids. Concepts and Principles. New Jersey: Princeton University Press, 1996. 424 p.
6. *Tisza L.* Generalized Thermodynamics. Cambridge (Mass.): The M.I.T. Press, 1966. 384 p.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика, ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
8. *Нестерова Т.Н., Нестеров И.А.* Критические температуры и давления органических соединений. Самара: Самарский научный центр РАН, 2009. 580 с.
9. *Сторонкин А.В., Русанов А.И.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 4. С. 749.
10. *Сторонкин А.В., Русанов А.И.* // Там же. 1960. Т. 34. № 5. С. 977.
11. *Сторонкин А.В., Русанов А.И.* // Там же. 1960. Т. 34. № 7. С. 1407.
12. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1-2. Л.: ЛГУ, 1967. 447 с.
13. *Горовиц Б.И., Соколов В.А., Маркузин Н.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1109.
14. *Горовиц Б.И., Маркузин Н.П., Соколов В.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1115.
15. *Горовиц Б.И., Соколов В.А., Маркузин Н.П.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1190.
16. *Горовиц Б.И., Маркузин Н.П., Соколов В.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 5. С. 1197.
17. *Gitterman M.* Chemistry versus physics. Chemical reactions near critical points. Singapore: World Scientific, 2010. 136 p.
18. *Toikka A., Toikka M.* // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. № 9. P. 1591.
19. *Toikka A.M., Toikka M.A., Trofimova M.A.* // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2012. V. 61. № 4. P. 741.
20. *Toikka M., Toikka A.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 1. P. 277.
21. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
22. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
23. *Ung S., Doherty M.* // Chem Eng. Sci. 1995. V. 50. P. 3201.
24. *Qi Z., Kolah A., Sundmacher K.* // Chem. Eng. Sci. 2002. V. 57. P. 163.
25. *Кочербитов В.В., Тойкка А.М.* // Вестн. С. Петербург. ун-та. Сер. 4. 1998. Вып. 3. № 18. С. 120.
26. *Беллман Р.* Введение в теорию матриц. М.: Наука, 1976. 351 с.
27. *Toikka M., Podryadova K., Kudryashova A.* // J. Chem. Thermod. 2021. V. 152. 106265.
28. *Toikka M., Smirnov A., Samarov A.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 3. P. 1466.