кман

нием степени ассоциации частиц
ежду силами сцепления частиц
различным компонентам раство-

эфиров целлюлозы характерны
обладании сил адхезии — концен-
е и 2) при преобладании кохе-
иcy.

Поступило в редакцию
9 ноября 1937 г.

ЛИТЕРАТУРА

492, 1938.
полимерных органических естественных
1, 1041, 1931; 55, 64, 1931; 57, 330, 1932.
эник 1, 3, 1935.
52, 178, 1929.
, 628, 1932; 60, 52, 1932.
512, 1938.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Я. Зельдович

Единственность состояния химического равновесия смеси реагирующих газов интуитивно более или менее очевидна. Быть может, однако, представляет некоторый интерес строгое доказательство того, что система уравнений закона действующих масс (ЗДМ) вместе с наложенными условиями сохранения вещества при данных T и v или T и p имеет всегда одно и только одно вещественное и положительное решение.

Для проведения доказательства заметим, что уравнения ЗДМ эквивалентны требованию экстремума некоторой функции от концентраций — свободной энергии F при $v = \text{const}$ или термодинамического потенциала Φ при $p = \text{const}$. Именно таким образом, как известно, может быть выведен ЗДМ из общих принципов термодинамики. Мы решим задачу, если докажем, что поверхность F или Φ при наложенных на концентрации условиях и постоянном v или p имеет всегда один и только один минимум и не имеет ни максимумов, ни других стационарных точек (так называемых минимаксов, седловин).

Рассмотрим сперва случай $v = \text{const}$.

В идеальной системе, — а только для такой системы имеет место ЗДМ, — может быть проведено наше доказательство

$$f = \frac{F}{kT} = \sum_{i=1\ldots m} N_i \lg \frac{N_i}{v} + a_i' N_i = \sum_{i=1\ldots m} N_i \lg N_i + a_i N_i , \tag{1}$$

где N_i — полные количества различных компонентов, а $a_i = a_i' - \lg v$.

Условия сохранения вещества пишутся в форме

$$\sum_{i=1\ldots m} B_{ij} N_i = C_j, \quad j = 1\ldots n \tag{2}$$

по числу элементов в системе n; при этом все $B_{ij} > 0$. Так, при диссоциации водяного пара при высокой температуре мы имеем в системе вещества H_2O, H_2, O_2, OH, H, O.

Сохранение вещества дает два условия:

$$\begin{aligned} 2H_2O + 2H_2 + OH + H &= H^\circ, \\ H_2O + 2O_2 + OH + O &= O^\circ, \end{aligned} \tag{2a}$$

где H° и O° — полное количество атомов H и O в системе. При n линейных уравнениях (2), связывающих m переменных $N_1 \ldots N_m$, мы можем выбрать $m - n$ независимых переменных $\xi_1 \ldots \xi_{m-n}$, через которые все концентрации N_i будут выражены линейно

$$N_i = \sum_{k=1\ldots m-n} D_{ik}\xi_k + d_i,\ i = 1\ldots m \tag{3}$$

(D_{ik} могут быть и положительны и отрицательны). Найдем последовательно

$$\frac{\partial f}{\partial \xi_l} = \sum_i D_{il}(\lg N_i + a_i + 1). \tag{4}$$

Приравнивая $\frac{\partial f}{\partial \xi_l} = 0$, мы получим как раз $m-n$ уравнений ЗДМ

$$\sum_i D_{il}(\lg N_i + a_i + 1) = 0, \tag{5}$$

$$\lg \prod_i N_i^{D_{il}} = -\sum D_{il}(a_i + 1) = \lg k_l, \tag{6}$$

где k_l есть константа равновесия реакции, соответствующей изменению одной переменной ξ_l при всех других $m-n-1$ переменных ξ_i постоянных.

Вторые производные

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \xi_k \partial \xi_l} = \sum_i \frac{D_{ik} D_{il}}{N_i}. \tag{7}$$

Квадратичная форма $\frac{\partial^2 f}{\partial \xi_k \partial \xi_l}$ положительно определенная, так как при любой системе значений $z_1 \ldots z_{m-n}$ величина

$$\sum_k \sum_l \frac{\partial^2 f}{\partial \xi_k \partial \xi_l} z_k z_l = \sum_k \sum_l \sum_i \frac{D_{il} D_{ik}}{N_i} z_k z_l = \sum_i \frac{\left(\sum_k D_{ik} z_k\right)^2}{N_i} > 0, \tag{8}$$

потому что, очевидно, все количества $N_i > 0$. Поверхность f в переменных ξ обращена выпуклостью вниз во всей области ξ, в которой все $N_i > 0$. Отсюда сразу видна единственность минимума, если он есть [1].

Существование минимума видно из того, что у всех краев области определения f последняя ведет себя при приближению к краю, как $x \lg x$ при приближении x к нулю.

Поэтому f не может достигать своего наименьшего значения на самом краю области, как у самого края она при подходе к краю наверняка растет. Следовательно, наименьшее значение f достигается внутри области. Единственность минимума доказана выше.

Немногим сложнее и доказательство при $p = \text{const}$. Здесь

$$\Phi = \frac{\Phi}{kT} = \sum N_i \lg \frac{N_i}{v} + a' N_i. \tag{9}$$

Но v более непостоянно, и $\lg v$ не может содержаться в a'. Теперь

$$v = \frac{kT}{p} \sum N_i. \tag{10}$$

[1]) Легко показать, что в переменных ξ область определения f (все $N_i > 0$) выпукла.

Подставляя, найдем

$$\Phi = -\left(\sum N_j\right) \lg \sum N_j + \sum N_i \lg N_i + a_i N_i \tag{11}$$

[a_i и a_i' не те, что в (1)]. Условия (2) для N не изменились, ибо как уже сказано, N_i суть не концентрации, но полные количества вещества в системе, что существенно при переменном — пропорциональном ΣN_j-объеме.

Вводя совершенно так же, как раньше, новые переменные $\xi_1 \ldots \xi_{m-n}$ и составляя $\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_k}$ и $\frac{\partial^2\Phi}{\partial\xi_k\,\partial\xi_l}$, мы получим ЗДМ в форме

$$-\sum D_{ik} \lg \left(\sum_j N_j\right) + \sum D_{ik} \lg N_i = \lg \prod_i \left(\frac{N_i}{\sum\limits_j N_j}\right)^{D_{ik}} =$$

$$= \lg \prod \left(\frac{N_i}{v}\right)^{D_{ik}} + A = B, \tag{12}$$

где A и B — постоянные. Так как объем переменный, существенно что в ЗДМ должны входить именно концентрации $\frac{N_i}{v}$, а не сами количества N_i. Из вторых производных получим

$$\sum_k \sum_l \frac{\partial^2 f}{\partial\xi_k\,\partial\xi_l} z_k z_l = \sum_i \left(\sum_k D_{ik} z_k\right)^2 \left(\frac{1}{N_i} - \frac{1}{\sum N_j}\right) > 0,$$

так как все

$$N_i > 0, \quad N_i < \sum N_j, \qquad \frac{1}{N_i} > \frac{1}{\sum N_j}. \tag{13}$$

Тем самым устанавливается единственность решения уравнений ЗДМ также для идеальной системы при постоянном давлении.

Понятно, что исследование отрицательных и комплексных решений уравнений ЗДМ, их точек разветвления и т. п.[1]) лишено физического смысла.

Ленинград
Физико-химическая лаборатория
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
13 января 1938 г.

---

[1]) Степанов, Успехи химии, 5, 972, 1936.