

Московский государственный университет  
им.М.В.Ломоносова  
Химический факультет

Успенская И.А.

Конспект лекций по физической химии

(для студентов биоинженерии и биоинформатики)

[www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/](http://www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/)

Москва, 2005 год

(С) Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии

## Конспект лекций 6-8.

### Термодинамика растворов

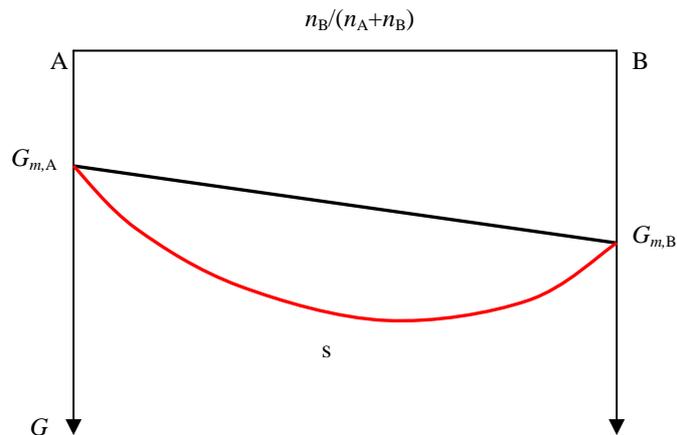
#### План

- 1) Парциальные мольные величины, методы их определения
- 2) Классификация растворов. Законы Рауля и Генри.
- 3) Термодинамические свойства идеальных растворов.
- 4) Термодинамические свойства реальных растворов. Избыточная энергия Гиббса.
- 5) Выбор уровня отсчета свойств раствора. Системы сравнения.
- 6) Термодинамические свойства растворов электролитов.

Раствор – фаза переменного состава. Рассмотрим при фиксированных значениях давления и температуры смесь двух простых веществ А и В, взятых в количествах  $n_A$  и  $n_B$ . Если эти вещества взаимно нерастворимы (образуют гетерогенную смесь), то энергия Гиббса такой смеси равна

$$G_{m,\text{het}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} G_{m,A} + \frac{n_B}{n_A + n_B} G_{m,B} \text{ (прямая линия на рис.)}$$

Если компоненты А и В образуют раствор, то линия, описывающая энергию Гиббса раствора, должна быть расположена ниже прямой  $G_{m,A}G_{m,B}$ , так как если раствор образуется, то это состояние более устойчиво, чем гетерогенная смесь, а значит  $G_{m,\text{sol}} < G_{m,\text{het}}$ . Энергии Гиббса раствора на рис. соответствует выпуклая кривая  $G_{m,A}-S-G_{m,B}$ .



Для того, чтобы охарактеризовать состояние рассматриваемого бинарного раствора при заданных условиях, необходимо указать его состав и представить в аналитическом виде функцию  $G_{m,s}$ .

Энергия Гиббса, внутренняя энергия, энтальпия и энергия Гельмгольца при фиксированных интенсивных переменных обладают свойством однородности: если количества всех компонентов возрастают в одно и то же число раз, то и значения соответствующей термодинамической функции  $Z$  увеличиваются во столько же раз. Функции нескольких переменных, удовлетворяющие уравнению

$$Z(kn_1, kn_2, \dots, kn_j) = k^\alpha Z(n_1, n_2, \dots, n_j),$$

называют однородными функциями. Параметр  $\alpha$  получил название *показателя однородности*. Термодинамические потенциалы  $G$ ,  $F$ ,  $H$ ,  $U$  являются однородными функциями первой степени от количеств веществ.

Для однородной функции первой степени выполняется теорема Эйлера:

$$Z = \sum_i \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_{i \neq j}} n_i.$$

В соответствии с ней внутренняя энергия, энтальпия, энергии Гельмгольца и Гиббса могут быть записаны в виде

$$U = \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i \quad H = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i \quad F = \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i \quad G = \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}} n_i.$$

Частные производные термодинамических функций ( $Z$ ) по количеству  $i$ -го компонента при фиксированных давлении, температуре и количествах остальных компонентов получили название *парциальных мольных величин* (ввел Льюис в 1907 г.):

$$\bar{Z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{i \neq j}}, \quad Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i,$$

где  $Z$  – любое экстенсивное свойство,  $\bar{Z}_i$  – соответствующая ему парциальная мольная величина. Частная производная энергии Гиббса по количеству вещества при фиксированных  $p, T$  представляет собой химический потенциал  $i$ -го компонента, поэтому

$$G = \sum_i \mu_i n_i.$$

Для индивидуальных веществ ( $i = 1$ ) химический потенциал тождествен мольной энергии Гиббса:

$$G_m = \frac{G}{n} = \mu.$$

#### Особенности парциальных величин:

- характеризуют не само свойство, а скорость его изменения, поэтому в отличие от мольных величин ( $Z_m = Z/n$ ) они могут принимать любые значения (положительные, отрицательные, нулевые, и даже бесконечные);
- парциальные мольные величины зависят от состава раствора, поэтому при определении численного значения парциальной величины необходимо указывать состав.
- парциальные мольные величины различных компонентов раствора зависят друг от друга.

Связь между ними можно установить, если сравнить полные дифференциалы исходной функции  $Z(T, p, n)$  и  $Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i$ :

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_i \bar{Z}_i dn_i \quad \text{и} \quad dZ = \sum_i n_i d\bar{Z}_i + \sum_i \bar{Z}_i dn_i.$$

Из равенства левых частей двух последних уравнений следует *уравнение Гиббса-Дюгема*

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,n} dp - \sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0$$

Если принять  $Z = G$ , то

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

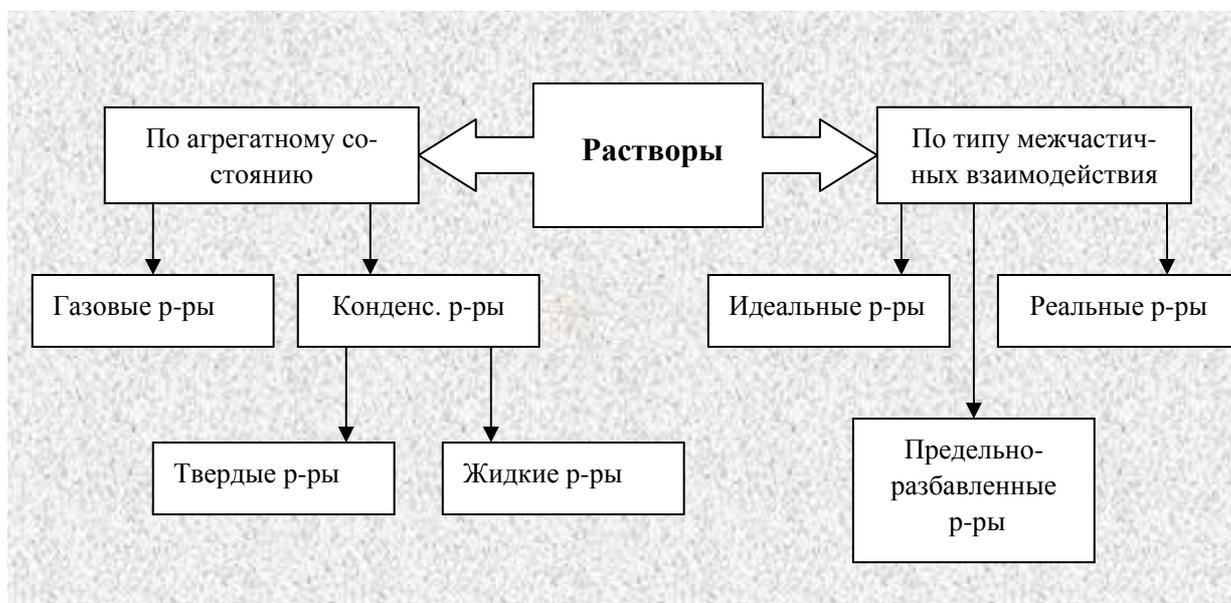
При  $p, T = \text{const}$ , это уравнение переходит в

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Уравнение Гиббса-Дюгема позволяет по известной зависимости парциальной мольной величины одного компонента от состава рассчитывать парциальные величины других компонентов и далее – общие (интегральные) свойства фазы.

### **Классификация растворов. Законы Рауля и Генри.**

В основу классификации растворов положено несколько различных признаков (см. схему)



Под *идеальным* обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется *закон Рауля*. Согласно закону Рауля, давление пара растворителя  $p_1$  над раствором пропорционально мольной доле растворителя  $x_1$  в растворе:

$$p_i = p_i^s x_i,$$

где  $p_i$  – давление насыщенного пара компонента над раствором,  $p_i^s$  – давление насыщенного пара над чистым компонентом (символ «s» означает «saturated» – насыщенный),  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе. Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = 1 - x_1 = x_2,$$

то есть относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле  $x_2$  растворенного вещества.

Общее давление пара над раствором равно сумме *парциальных давлений*  $p_1$  и  $p_2$ :

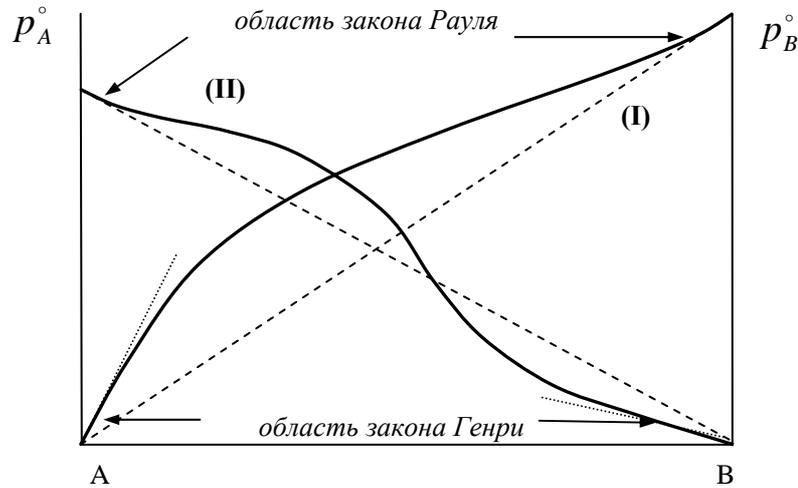
$$p = p_1 + p_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_2^s + (p_1^s - p_2^s) x_1,$$

то есть давление пара линейно зависит от состава раствора.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества – *закон Генри*:

$$p_2 = K_1 x_2,$$

где  $K_H$  – константа Генри. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ( $K_H = p_2^s$ ). В реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля (см. рис.).



### Термодинамические свойства идеальных растворов.

Рассмотрим самый простой раствор – идеальный, представляющий собой смесь двух идеальных газов. В обычных условиях различные газы смешиваются полностью. Общее давление полученной смеси определяется законом Дальтона:

*общее давление  $P$  смеси газов, находящихся в определенном объеме, равно сумме парциальных давлений газов,  $p_i$ , т.е. таких давлений, которыми обладал бы каждый газ в отдельности, если бы он при той же температуре занимал объем, равный объему всей смеси,  $P = \sum_i p_i$*

В соответствии с этим законом, парциальное давление газа в смеси равно общему давлению,  $P$ , умноженному на мольную долю этого газа:

$$p_i = x_i P.$$

При постоянной температуре мольная энергия Гиббса  $i$ -го идеального газа связана с его парциальным давлением следующим соотношением:

$$\left( \frac{\partial G_{m,i}}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = V_{m,i} = \frac{RT}{p_i}; \quad \mu_i(p_i, T) - \mu_i(p, T) = \int_p^{p_i} V_{m,i} dp = \int_p^{p_i} \frac{RT}{p_i} dp = RT \ln \frac{p_i}{p}$$

Примем за уровень отсчета  $p = p^0 = 1$  бар (или 1 атм), тогда при  $T = \text{const}$

$$\mu_i(p, T) - \mu_i^0(T) = \Delta \mu_i = RT \ln p_i = RT \ln(x_i P) = RT \ln x_i + RT \ln P \quad \text{или}$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln x_i$$

где  $\mu_i(p^0, T) = G_{m,i}^0$  – химический потенциал  $i$ -го идеального газа при температуре  $T$  и единичном давлении.

Предположим, что первоначально два газа А и В находятся при одинаковых  $p$  и  $T$  в двух частях сосуда, разделенного перегородкой. Если перегородку убрать, газы смешаются. Если обозначить через  $\mu_A^0$  и  $\mu_B^0$  мольные энергии Гиббса компонентов в начальном состоянии, а через  $\mu_A$  и  $\mu_B$  – парциальные мольные энергии Гиббса компонентов смеси, то

общее изменение энергии Гиббса при образовании смеси из  $n_A$  и  $n_B$  молей А и В (*энергия Гиббса образования раствора*):

$$\Delta_f G = n_A \Delta\mu_A + n_B \Delta\mu_B$$

где *относительные химические потенциалы* компонентов ( $\Delta\mu_i$ ) равны

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln \frac{p_A}{p}, \quad \Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^\circ = RT \ln \frac{p_B}{p}.$$

В расчете на 1 моль смеси ( $x_A + x_B = 1$ ) энергия Гиббса образования газового раствора:

$$\Delta_f G_m = \frac{\Delta G}{n_A + n_B} = x_A \Delta\mu_A + x_B \Delta\mu_B = (1-x) \Delta\mu_A + x \Delta\mu_B$$

Учитывая закон Дальтона и тот факт, что смешение происходит при постоянном давлении (общее давление смеси остается равным  $P$ ), последнее выражение преобразуется к виду

$$\Delta_f G_m = RT \left[ (1-x) \ln \frac{p_A}{p} + x \ln \frac{p_B}{p} \right] = RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$$

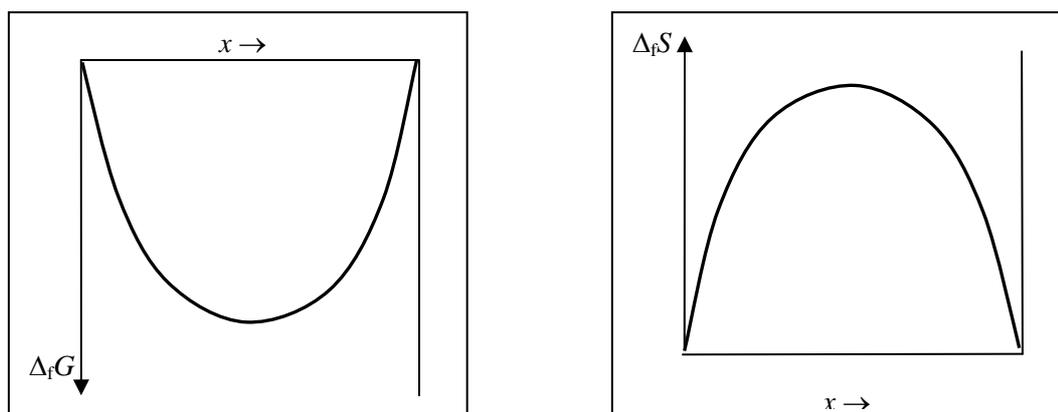
Таким образом, изменение термодинамических функций при образовании идеального раствора:

$$\Delta_f G_m = RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$$

$$\Delta_f S = - \left( \frac{\partial \Delta_f G}{\partial T} \right)_p = -R \{ (1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x \},$$

$$\Delta_f H = -T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_f G}{T} \right) \right)_p = 0, \quad \Delta V = \left( \frac{\partial \Delta_f G}{\partial p} \right)_T = 0$$

Признаком *идеальности раствора* является аддитивность парциальных давлений, парциальных объемов, теплоемкостей и энтальпий компонентов. Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объем не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения.



Большинство газовых растворов ведут себя идеально при небольших давлениях.

Перечисленные выше условия можно рассматривать и как определение *идеального жидкого или твердого раствора*. Эти условия соблюдаются, если компоненты схожи по химической природе и имеют близкие молекулярные размеры.

Пример: смеси оптически активных изомеров, смеси компонентов, различающихся по изотопному составу.

Можно показать, что химический потенциал компонента идеального конденсированного раствора записывается аналогично химическому потенциалу компонента газового раствора, т.е.

$$\mu_{i,l}(p, T) = \mu_{i,l}^{\circ}(p, T) + RT \ln x_i.$$

При формальном сходстве уравнений между ними есть существенная разница, заключающаяся в уровнях отсчета свойств компонентов раствора. Это вопрос настолько важный при описании растворов, что будет рассмотрен отдельно.

### **Термодинамические свойства реальных растворов.**

Идеальный газ и идеальная конденсированная фаза – предельные и нечасто встречающиеся в повседневной практике объекты. Гораздо чаще приходится иметь дело с реальным газом, потенциальная энергия взаимодействия частиц которого отлична от нуля. В этом случае выражение для мольной энергии Гиббса и всех остальных функций должно усложниться.

Например, если воспользоваться вириальным уравнением состояния газа в виде  $pV = RT(1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots)$ ,

$$\text{то } \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m = RT \left( \frac{1}{p} + B(T) + C(T)p + \dots \right) \text{ и}$$

$$G_m(p, T) - G_m(p^{\circ}, T) = \int_{p^{\circ}}^p V_m dp = RT \left[ \ln \frac{p}{p^{\circ}} + B(T)(p - p^{\circ}) + \frac{1}{2}(p^2 - (p^{\circ})^2) + \dots \right]$$

Льюис (1901 г.) для упрощения расчетов предложил не использовать всякий раз уравнение состояния газа  $V(p, T)$ , а ввести некоторую функцию  $f$  от  $p$ , подстановка которой вместо давления в уравнение

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln p_i$$

дала бы возможность использовать это уравнение для описания свойств реального газа. Переменную  $f$  назвали *летучестью* или *фугитивностью*:

$$\mu_i(p, T) - \mu_i(p^{\circ} = 1, T) = \Delta \mu_i = RT \ln \frac{f_i}{f^{\circ}},$$

где  $\mu_i(p^{\circ} = 1, T)$  - это значение химического потенциала (или мольной энергии Гиббса) идеального газа той же природы, что и реальный, при давлении в 1 бар (атм). Т.е. стандартным состоянием реального газа является состояние идеализированного газа.

Предложенный Льюисом прием, конечно, формальный, но благодаря нему появляется возможность сохранить простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа. Летучесть можно определить как давление, которое должна производить реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как идеальная система; поэтому иногда летучесть называют «исправленным давлением». С приближением реального газа к идеальному, значение  $f$  стремится к  $p$ , так что для идеального газа при всех давлениях эти величины одинаковы.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1.$$

Размерность летучести совпадает с размерностью давления. Летучесть зависит от температуры и давления газа, а для смеси газов – и от состава смеси. Очень часто для характеристики отклонения от идеального поведения используют понятие *коэффициента летучести*  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{f}{p}$$

Такой же формальный прием, как и с летучестью, был использован для описания конденсированных неидеальных растворов. В случае *неидеального* (реального) раствора вводят понятие *активности*

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad a_i = \gamma_i x_i$$

Активность может быть выражена через разные концентрации, соответственно, будет изменяться и значение коэффициента активности  $\gamma$ :

$$a = \gamma_x x = \gamma_c c = \gamma_m m$$

Коэффициенты активности – безразмерные величины, характеризующие работу, которую надо совершить при перемещении  $i$ -го компонента из идеального раствора в реальный при постоянной температуре, давлении и концентрации.

Энергия Гиббса неидеального бинарного раствора

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B = (1-x) \cdot \mu_A^\circ + x \mu_B^\circ + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x \ln x\} + RT\{(1-x)\ln \gamma_A + x \ln \gamma_B\}$$

или

$$G = (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ + RT((1-x)\ln a_1 + x \ln a_2) = (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ + RT((1-x)\ln(1-x) + x \ln x) + G^{\text{ex}}$$

Энергия Гиббса образования неидеального бинарного раствора

$$\Delta_f G = \Delta_{\text{mix}} G = G - (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ = RT((1-x)\ln a_1 + x \ln a_2) = (1-x)\mu_1^\circ + x\mu_2^\circ + RT((1-x)\ln(1-x) + x \ln x) + G^{\text{ex}}$$

Изменение других термодинамических функций при образовании раствора можно найти дифференцированием энергии Гиббса смешения по соответствующим переменным:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -(\partial(\Delta_{\text{mix}} G)/\partial T)_p = -R\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x\} - (\partial G^{\text{ex}}/\partial T)_p$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = -T^2 (\partial(\Delta_{\text{mix}} G/T)/\partial T)_p$$

Для перехода от интегральных свойств к парциальным продифференцируем выражение для  $Z_m$ :

$$Z_m = \frac{Z}{n_A + n_B} = (1-x)\bar{Z}_A + x\bar{Z}_B = \bar{Z}_A + x(\bar{Z}_B - \bar{Z}_A),$$

по  $x$ :

$$\left(\frac{\partial Z_m}{\partial x}\right)_{p,T} = \bar{Z}_B - \bar{Z}_A$$

С учетом полученного выражения можно выразить парциальные свойства бинарного раствора через интегральные функции:

$$\bar{Z}_A = Z_m - x \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x}\right)_{p,T}, \quad \bar{Z}_B = Z_m + (1-x) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x}\right)_{p,T},$$

в частности, если положить

$$Z = G, \text{ то } \quad \mu_A = G_m - x \left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{p,T}, \quad \mu_B = G_m + (1-x) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{p,T},$$

$$Z = S, \text{ то } \quad \bar{S}_A = S_m - x \left(\frac{\partial S_m}{\partial x}\right)_{p,T}, \quad \bar{S}_B = S_m + (1-x) \left(\frac{\partial S_m}{\partial x}\right)_{p,T},$$

$$Z = V, \text{ то } \bar{V}_A = V_m - x \left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad \bar{V}_B = V_m + (1-x) \left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{p,T} .$$

Эти соотношения потребуются при выводе обобщенного уравнения фазовых равновесий (уравнения Ван-дер-Ваальса) на следующей лекции.

### **Избыточная энергия Гиббса.**

Последнее слагаемое в выражении, описывающем энергию Гиббса раствора,  $G^{\text{ex}}$ , представляет собой разницу в энергиях Гиббса реального и идеального растворов. Эту функцию называют *избыточной энергией Гиббса* раствора

$$G^{\text{ex}} = G - \{(1-x) \cdot \mu_1^\circ + x \mu_2^\circ\} - RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \ln x\} = RT\{(1-x) \cdot \ln \gamma_1 + x \ln \gamma_2\}.$$

Температурно-концентрационную зависимость  $G^{\text{ex}}(T, x)$  часто описывают полиномами:

$$G^{\text{ex}} = (1-x) \cdot x \cdot (g_0 + g_1 x + g_2 x^2 + \dots), \quad g_n = g_{n0} + g_{n1} T + g_{n2} T^2 + \dots,$$

где  $g_i$  – варьируемые параметры, которые подбирают так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные. Множитель  $(1-x) \cdot x$  обеспечивает выполнение граничных условий:  $G^{\text{ex}}(x=0) = G^{\text{ex}}(x=1) = 0$ .

Равенство нулю всех коэффициентов  $g_n$  соответствует *идеальному* раствору, для регулярных растворов  $g_{00} \neq 0$ , квазирегулярных –  $g_{00}, g_{01} \neq 0$ , субрегулярных –  $g_{00}, g_{10} \neq 0$ , атермальных –  $g_{01} \neq 0$ .

### **Выбор уровня отсчета свойств раствора. Системы сравнения.**

Сумма  $G^\circ = (1-x) \cdot \mu_A^\circ + x \mu_B^\circ$  представляет собой сумму мольных энергий Гиббса индивидуальных компонентов в стандартном состоянии. Ее можно рассматривать как уровень отсчета свойств раствора. Далее приведена схема, отображающая выбор уровней отсчета свойств различных фаз.

*Функции образования* (индекс f от англ. «formation») и *смешения* (индекс mix от англ. «mixture») представляют собой разность между интегральным свойством фазы и свойствами чистых компонентов

- в структуре, наиболее устойчивой при заданной температуре и давлении 1 бар (ф-и образования),
- в структуре, совпадающей со структурой раствора (ф-и смешения).

Комментарий к схеме: выбор в качестве компонентов раствора веществ в той же структуре, что и раствор обусловлен необходимостью выполнения предельных законов (закона Генри и закона Рауля) и непрерывности термодинамических функций раствора во всем интервале составов  $0 \leq x \leq 1$ , включая и составы чистых компонентов. При расчетах фазовых равновесий характеристические функции различных фаз должны иметь единый уровень отсчета. Так как реальное состояние компонентов может отличаться от состояния раствора, для «выравнивания» этих состояний используются *параметры стабильности*. Параметры стабильности характеризуют изменение термодинамических свойств веществ при фазовом переходе от структуры чистого компонента к структуре раствора. На рис. схематично изображены кривые  $G(T) - H_0$  для двух фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , а также отмечены значения параметров стабильности  $G^\alpha \rightarrow G^\beta$  при различных температурах. Значения параметров стабильности могут быть рассчитаны по известным значениям энтальпий, энтропий и теплоемкостей веществ при фазовых переходах.



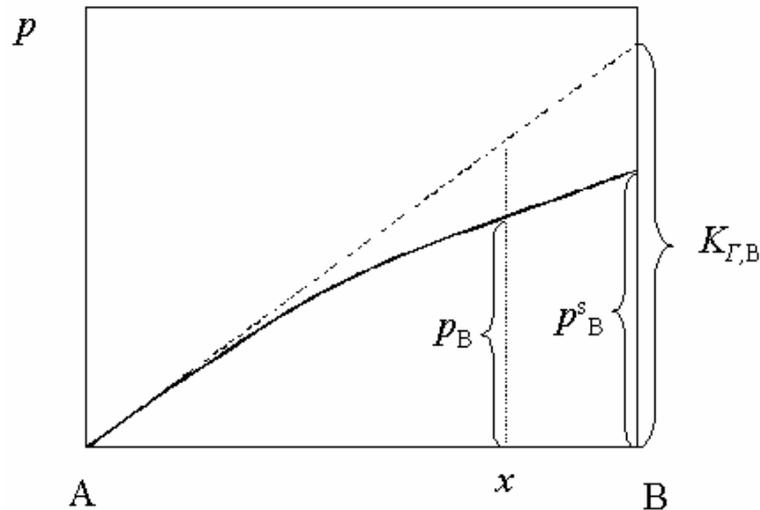
$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^s}$$

При  $x_i \rightarrow 1$ ,  $\gamma_i \rightarrow 1$ , то есть  $a_i \rightarrow x_i$ .

В асимметричной системе сравнения для расчета значений коэффициента активности растворителя используют то же соотношение, а коэффициенты активности растворенного вещества рассчитывают с использованием константы Генри:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i K_{Г,i}}$$

При  $x_i \rightarrow 0$ ,  $\gamma_i \rightarrow 1$ , то есть  $a_i \rightarrow x_i$ . На следующем рисунке показано, как с помощью кривой давления пара компонента раствора при  $T = \text{const}$  можно определить численные значения величин, входящих в последние два уравнения.

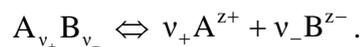


### Термодинамика растворов электролитов.

Электролитами называют вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью.

При термодинамическом описании растворов электролитов практически всегда используют метод активностей. Это связано с тем, что в этих растворах наблюдаются более значительные отклонения от идеальности, чем в случае неэлектролитов за счет электростатических взаимодействий и большего (по сравнению с раствором неэлектролита той же концентрации) числа частиц.

Рассмотрим бинарный электролит, при диссоциации которого образуются  $v_+$  катионов и  $v_-$  анионов,



В силу аддитивности, химический потенциал электролита можно представить в виде суммы химических потенциалов ионов:

$$\mu = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$$

которые записываются по аналогии с химическим потенциалом компонента раствора как

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \gamma_+ m_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- = \mu_-^\circ + RT \ln \gamma_- m_-$$

Здесь  $\mu_+^\circ$  и  $\mu_-^\circ$  – стандартные химические потенциалы, а  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  – коэффициенты активности катиона и аниона. Подставляя это в эти формулы в выражение для химического потенциала электролита, получаем:

$$\mu = (v_+ \mu_+^\circ + v_- \mu_-^\circ) + RT \ln(a_+^{v_+} a_-^{v_-}) = \mu^\circ + RT \ln(a_+^{v_+} a_-^{v_-})$$

Выражение, стоящее в скобках, есть активность, поэтому

$$a = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})$$

Экспериментально определить активности катиона  $a_+$  и аниона  $a_-$  невозможно, поэтому вводят понятие *средней ионной активности*  $a_\pm$ :

$$a_\pm = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v},$$

где  $v = v_+ + v_-$ . Аналогично, *средний ионный коэффициент активности*  $\gamma_\pm$  и *средняя ионная моляльность*  $m_\pm$  равны

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}$$

$$m_\pm = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} = m (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v},$$

С учетом этого химический потенциал электролита записывается в виде:

$$\mu^\circ + RT \ln(\gamma_\pm m_\pm)^v = \mu = \mu^\circ + RT \ln(a_\pm)^v,$$

и *активность электролита* равна

$$a = (a_\pm)^v = (\gamma_\pm m_\pm)^v = \gamma_\pm^v m^v (v_+^{v_+} v_-^{v_-}).$$

Для оценки численных значений коэффициентов активности в разбавленных растворах сильных электролитов используют различные приближения теории Дебая-Хюккеля. В основу теории положено представление о существовании *ионной атмосферы*. Это – некоторое усредненное распределение ионов, возникающее вокруг каждого иона (называемого центральным) под влиянием двух факторов – электростатических взаимодействий, которые стремятся упорядочить ионы, и теплового движения, стремящегося расположить их хаотически. В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера имеет шаровую симметрию, а ее заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду центрального иона.

Основные положения теории Дебая-Хюккеля:

- электролит в растворе полностью диссоциирован,
- между ионами существует только электростатическое взаимодействие,
- растворитель представляет собой непрерывную среду, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  одинаковой в любой точке раствора,
- распределение ионов в растворе описывается моделью *ионной атмосферы*, все отклонения раствора от идеальности обусловлены взаимодействием ионов с ионной атмосферой;
- распределение заряда вокруг центрального иона описывается уравнением Пуассона;
- распределение ионов в растворе описывается распределением Больцмана.

Если принять, что ионы представляют собой заряженные материальные точки, то

В рамках *первого приближения* теории Дебая – Хюккеля получают следующее выражение для расчета среднего ионного коэффициента активности:

$$\lg \gamma_\pm = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad \lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}.$$

где  $z_+$  и  $z_-$  заряды катиона и аниона,  $I$  – ионная сила раствора ( $I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2$ ),  $m_i$  – моляльная концентрация,  $A$  – константа, зависящая от плотности  $\rho$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  растворителя и температуры:

$$A \sim (kT)^{-3/2}$$

Для водного раствора при 25°C значение  $A$  равно  $0.510 \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{кг}^{1/2}$ . Первое приближение теории Дебая-Хюккеля справедливо до ионной силы около  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ . При таких концентрациях логарифм среднего коэффициента активности линейно зависит от  $\sqrt{I}$ .

Учет конечного собственного размера ионов позволяет получить уравнение *второго приближения* теории Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}},$$

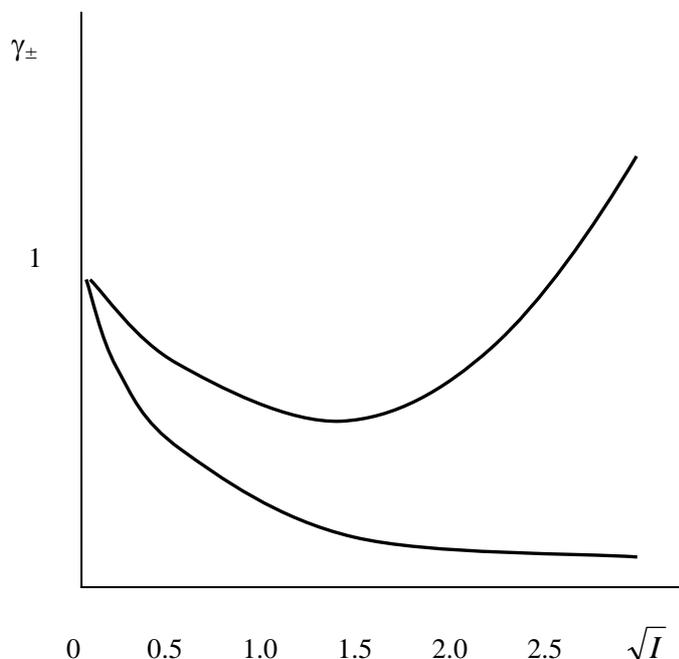
где параметр  $a$  связан с эффективным диаметром ионов в растворе, а  $B \sim (kT)^{-1/2}$ . Второе приближение справедливо до ионной силы около  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Для описания дальнейшего роста коэффициентов активности с увеличением концентрации раствора вводят дополнительные слагаемые, не имеющие однозначной физической интерпретации. Так, в рамках *третьего приближения* теории Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI.$$

При соответствующем подборе параметров  $B$  и  $C$  это уравнение позволяет описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до ионной силы порядка  $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Зависимость коэффициентов активности растворов сильных электролитов от ионной силы схематично изображена на рисунке.



**Методы определения парциальных свойств**

• Аналитические

– дифференцирование аналитической зависимости интегрального свойства от состава раствора по количеству молей компонентов. Если в пределах точности эксперимента зависимость  $Z(n_2)$  может быть аппроксимирована полиномом

$$Z = a + bn_2 + cn_2^2, \quad \text{то} \quad \bar{Z}_2 = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{p,T} = b + 2cn_2, \quad \bar{Z}_1 = \frac{Z - n_2 \bar{Z}_2}{n_1}.$$

– интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема

Если известна экспериментальная зависимость парциального свойства от состава для одного компонента, то для второго ее можно получить интегрированием уравнения  $\sum_i n_i dZ_i = 0$ . Например, для бинарного раствора

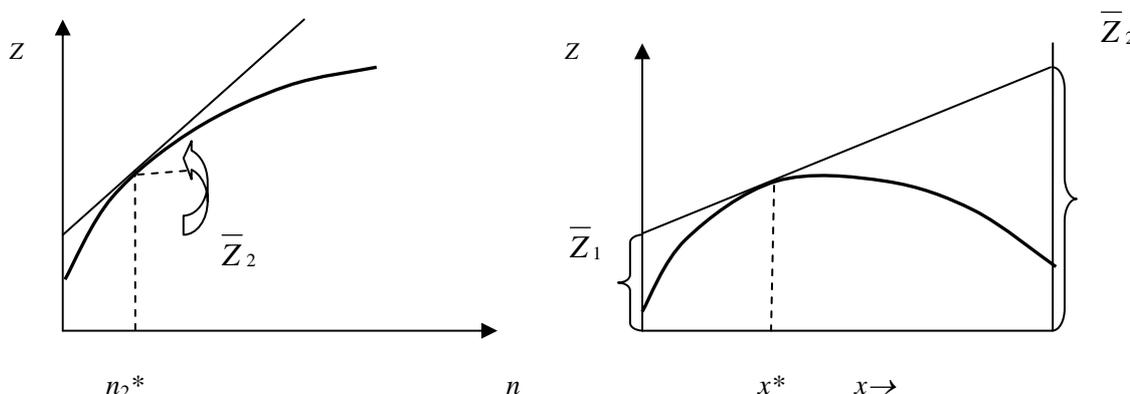
$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0 \Leftrightarrow x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = 0$$

$$\text{и} \quad \int_{\substack{x_1=1 \\ (x_2=0)}}^{x_2} d\bar{Z}_1 = - \int_{\substack{x_1=1 \\ (x_2=0)}}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} d\bar{Z}_2.$$

• Графические:

основаны на построении касательных:

- к кривой  $Z(n_2) \Rightarrow$  парциальное свойство  $\bar{Z}_2$
- к кривой  $Z(x) \Rightarrow$  парциальные свойства  $\bar{Z}_1$  и  $\bar{Z}_2$



**Реальные газы. Летучесть, способы ее определения**

Основные способы расчета летучести:

1) *аналитический*,

основанный на использовании уравнения состояния газа, т.е. расчете интеграла

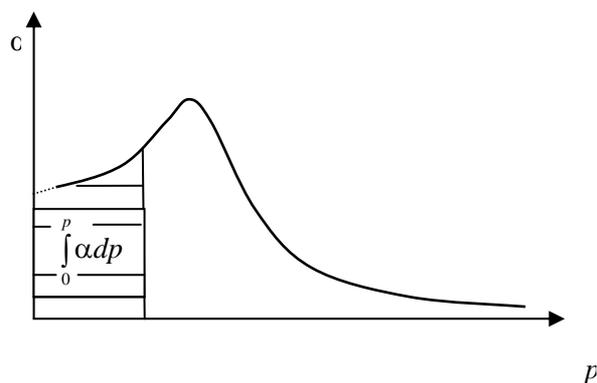
$$\int_{p^0}^p V_m dp;$$

2) *графические*,

а) основанный на введении вспомогательной функции  $\alpha$ , характеризующей степень отклонения уравнения состояния реального газа от идеального

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V, \quad RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp$$

Для определения  $f$  на основании экспериментальных данных для каждого значения  $V$  вычисляют  $\alpha$ , затем строят график  $\alpha(p)$

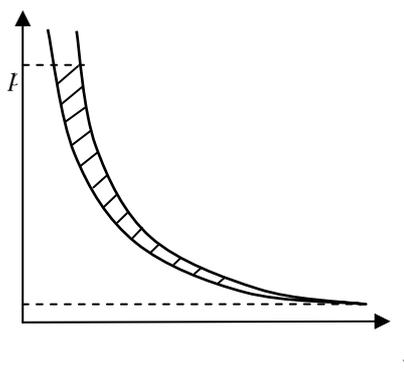


б) основанный на определении коэффициента летучести:  $\gamma = \frac{f}{p}$ .

Из разности химических потенциалов реального и идеального газов следует, что

$$\ln \gamma = -\frac{1}{RT_0} \int_0^p (V_{\text{ид}} - V) dp.$$

Величину интеграла определяют графическим методом, строя изотермы реального и идеального газов от низких давлений до интересующих величин  $p$ :



Весьма простым и достаточно точным для не слишком высоких давлений является соотношение:

$$f = \frac{p^2}{p_{\text{ид}}}$$

т.е. реальное давление есть среднее геометрическое из летучести и давления идеального газа.