

Лекция 11**ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*Растворами* называют такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ.

В общем случае этот термин может относиться к любому агрегатному состоянию системы. Сюда входят смеси газов, и жидкие растворы, или смешанные кристаллы. В фармацевтике наибольшее значение имеют жидкие растворы. Поэтому именно им ниже будет уделяться главное внимание.

В растворе обычно различают растворитель и растворенное вещество, хотя с точки зрения термодинамики все составляющие раствора одинаковы. Растворителем принято считать то вещество, которое имеется в растворе в большем количестве. Будем в дальнейшем, для определенности, параметры растворителя помечать индексом «А».

Процесс растворения, в общем случае, не представляет собой простого распределения молекул или ионов одного вещества среди молекул или ионов другого, но большей частью связан с различными взаимодействиями химического и физического характера между ними.

Некоторые вещества после растворения приобретают способность проводить электрический ток. Такие вещества называют электролитами.

*Электролитами* называют вещества, способные в растворенном виде проводить электрический ток.

Поскольку в растворе носителем тока являются ионы, то, следовательно, для электролитов можно дать такое определение:

*Электролиты* – это вещества, распадающиеся в растворе на ионы.

Соответственно, вещества, не распадающиеся на ионы в растворе, называют неэлектролитами. Отсюда следует, что настоящий раздел посвящен растворам, образованным молекулами или атомами, но не ионами.

***Способы выражения состава раствора***

Важнейшей характеристикой раствора является его состав. Состав определяет раствор как в качественном отношении (из каких компонентов состоит раствор), так и в количественном (в каких относительных количествах тот или иной компонент содержится в растворе).

Существует много способов выражения количественного состава. Рассмотрим основные из них.

1. *Молярная доля*( $x_i$ ) – отношение количества вещества (моль) компонента  $n_i$ , содержащегося в данной системе, к общему числу молей в системе  $\Sigma n_i$ .

$$x_i = n_i / \Sigma n_i. \quad (11.1)$$

2. *Объемная доля* ( $\varphi_i$ ) – отношение объема компонента ( $V_i$ ), содержащегося в системе, к общему объему  $V$ :

$$\varphi_i = V_i / V \quad (11.2)$$

3. *Массовая доля* ( $\omega_i$ ) – отношение массы компонента  $m_i$  к массе смеси  $\Sigma m_i$ .

$$\omega_i = m_i / \Sigma m_i \quad (11.3)$$

4. *Молярная концентрация* ( $c_i$ ) – отношение количества вещества  $n_i$  (моль), содержащегося в системе, к объему этой системы  $V$ :

$$c_i = n_i / V \quad (11.4)$$

5. *Моляльность растворенного вещества* ( $b_i$ ) – отношение количества растворенного компонента  $n_i$  к массе вещества растворителя  $m_p$ . Обычно рассматривают содержание в 1000 г растворителя.

$$(b_i) = n_i / m_p \text{ [моль/кг]} \quad (11.5)$$

6. *Молярная концентрация эквивалента* ( $c_i^f$ ) – отношение количества эквивалентов растворенного вещества  $n_i^f$  к объему системы  $V$

$$c_i^f = n_i^f / V \quad (11.6)$$

### **Парциальные молярные величины**

Свойства растворов, как и других систем, делят на интенсивные (не зависящие от количества вещества) и экстенсивные (зависящие от количества вещества). Зависимость свойств от массы при проведении анализа не очень удобна. Поэтому, чтобы избавиться от зависимости экстенсивных свойств от массы, вводят молярные величины экстенсивных свойств, характеризующие экстенсивные свойства 1 моля вещества. Однако если система состоит из нескольких компонентов, то молярные величины экстенсивных свойств каждого компонента оказываются зависимыми от массы всех компонентов. В связи с этим для характеристики многокомпонентных систем применяют парциальные молярные величины. Парциальные молярные величины можно определить для любых экстенсивных термодинамических свойств. С одной парциальной молярной величиной мы уже знакомы. Это – химический потенциал.

В этом разделе на примере парциального молярного объема  $\bar{V}_i$  мы покажем, как вычислять и использовать парциальные молярные величины.

В общем случае определение парциальной молярной величины можно сформулировать следующим образом:

*Парциальная молярная величина экстенсивного свойства  $\bar{V}_i$   $i$  – го компонента – это изменение этого свойства всей системы  $V$ , когда 1 моль компонента  $i$  добавляется к бесконечно большому количеству раствора при неизменных внешних факторах.*

Бесконечно большое количество раствора в этом определении фигурирует для того, чтобы подчеркнуть, что парциальные молярные величины рассчитываются при неизменном составе системы. Поэтому определение парциальной молярной величины можно сформулировать иначе:

Парциальная молярная величина экстенсивного свойства  $\bar{V}_i$   $i$  – го компонента – это изменение этого свойства всей системы  $V$ , рассчитанное на 1 моль компонента  $i$ , когда добавляется бесконечно малое количество компонента  $i$ , при неизменных внешних факторах.

Разберем, сделанное определение, на примере объема.

Объем идеального раствора равен просто сумме объемов компонентов. Однако для многих реальных растворов это не так. Например, при добавлении 100 см<sup>3</sup> серной кислоты к 100 см<sup>3</sup> воды конечный объем равен 182 см<sup>3</sup>. Серная кислота и вода взаимодействуют друг с другом, происходит ионизация серной кислоты, и в результате объемы не аддитивны.

Пусть объем гомогенного бинарного раствора  $V$ . Объем зависит от числа молей компонентов  $n_1$  и  $n_2$ , а также давления и температуры. Тогда изменение объема бинарного раствора, вызванное всеми перечисленными факторами, можно записать в виде:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2 + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n_1,n_2} dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n_1,n_2} dT \dots (11.7)$$

Парциальный молярный объем определяется выражением

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \dots (11.8)$$

Индекс  $j$  означает, что число молей каждого компонента, кроме  $i$ -го, сохраняется.

Ограничимся случаем, когда температура и давление сохраняются постоянными. Тогда из (11.7) получаем

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \quad (11.9)$$

Это уравнение можно проинтегрировать при неизменном составе раствора. При постоянном составе молярные доли  $x_i$  постоянны, молярные объемы  $\bar{V}_i$  также постоянны, потому что при постоянном составе они не зависят от объема раствора. Так как  $n_i = nx_i$ , где  $n$  – общее число молей, то

$$dn_i = x_i dn \quad (11.10)$$

Тогда из (11.9) получим:

$$dV = (\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2) dn \quad (11.11)$$

Поскольку величина в скобках постоянна, интегрирование дает

$$V = (\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2)n + C \quad (11.12)$$

Постоянная интегрирования  $C$  находится из условия  $V=0$  при  $n=0$ . Она оказывается равной нулю. Пользуясь уравнением (11.12), можно рассчитать объем раствора для данной концентрации, если известны парциальные молярные объемы при этой концентрации.

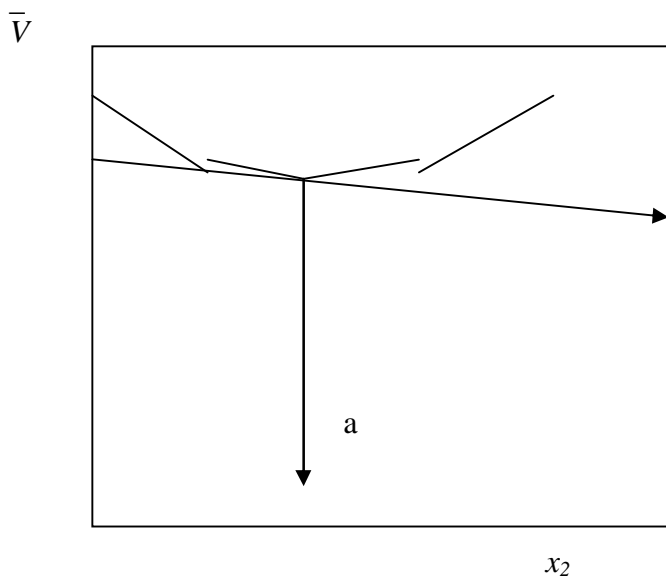
Существует несколько методов определения парциальных молярных объемов. Самый простой следует из (11.12). Экспериментально строят зависимость объема раствора  $V$  от числа молей одного из компонентов (например,  $n_1$ ) при неизменном числе молей другого. В этом случае (11.12) дает уравнение прямой линии с тангенсом угла наклона, характеризующим парциальный молярный объем.

Другой метод, наиболее наглядный, – метод отрезков. В этом случае строят график, по одной оси которого откладывают объем одного моля раствора (т.е. объем всего раствора, деленный на общее число молей двух компонентов), а по другой – молярную долю одного из компонентов.

Молярный объем раствора, согласно (11.12), выражается уравнением:

$$\bar{V} = (\bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2) = \bar{V}_1 - \bar{V}_1 x_2 + \bar{V}_2 x_2 = \bar{V}_1 + (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)x_2 \quad (11.13)$$

где произведена замена  $x_1 = I - x_2$ .



Графическая зависимость приводится на рисунке. Тангенс угла наклона к этой кривой в каждой точке представляет собой производную от (11.13). Соответственно, для некоторого состава  $x_2=a$  тангенс равен  $(\bar{V}_2(a) - \bar{V}_1(a))$

Выведем уравнение касательной к точке, соответствующей этому составу. Уравнение касательной это уравнение прямой линии. Общий вид этого уравнения в принятых нами обозначениях:

$$\bar{V} = A + B x_2 \quad (11.14)$$

где параметр  $B$  – это тангенс наклона прямой относительно оси аргументов. Следовательно, для интересующей нас касательной

$$B = (\bar{V}_2(a) - \bar{V}_1(a)) \quad (11.15)$$

Чтобы найти параметр  $A$ , подставим в уравнение (11.14) величину  $\bar{V}$ , для точки  $x_2 = a$ , рассчитанную по уравнению (11.13):

$$\bar{V}_1(a) + (\bar{V}_2(a) - \bar{V}_1(a))a = A + (\bar{V}_2(a) - \bar{V}_1(a))a \quad (11.16)$$

Откуда получим:

$$A = \bar{V}_1(a) \quad (11.17)$$

Таким образом, интересующее нас уравнение касательной имеет вид:

$$\bar{V} = \bar{V}_1(a) + (\bar{V}_2(a) - \bar{V}_1(a))x_2 \quad (11.18)$$

Подставляя в это уравнение  $x_2 = 0$ , находим  $\bar{V} = \bar{V}_1(a)$ , так, что отрезок, отсекаемый на оси объемов при  $x_2 = 0$  представляет собой парциальный молярный объем компонента 1. Аналогично при  $x_2 = 1$ , находим  $\bar{V} = \bar{V}_2(a)$ .

Подводя итог нашим исследованиям метода отрезков, констатируем:

*Отрезки, отсекаемые на осях ординат касательной к точке на кривой зависимости общей молярной экстенсивной характеристики раствора от молярной доли одного из компонентов раствора, характеризуют значения парциальных молярных величин этой характеристики в данной точке.*

Этот метод можно использовать для определения любой парциальной молярной величины. Метод не очень точен, но нагляден.

Важно отметить, что парциальная молярная величина это не свойство системы, а изменение свойства, в результате добавления к системе одного из компонентов. Поэтому эти величины могут принимать неожиданные для характеризующего экстенсивного свойства значения. Например, парциальный объем может быть отрицательным.

Полученные выше результаты мы можем распространить на любое экстенсивное свойство, поскольку мы не делали ни каких предположений касающихся непосредственно объема. В частности, выражения (11.11), (11.12) для произвольной экстенсивной величины  $g$  можно переписать в виде:

$$dg = (\bar{g}_1 x_1 + \bar{g}_2 x_2 + \dots) dn \quad (11.19)$$

$$g = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \bar{g}_3 n_3 + \dots \quad (11.20)$$

Эти выражения, иногда называют уравнениями Гиббса – Дюгема.

Они позволяют на основе парциальных величин рассчитывать любую экстенсивную характеристику всего раствора.

Важно отметить, что введение парциальных молярных величин позволило для многокомпонентных систем сохранить аддитивность экстенсивного свойства. Экстенсивное свойство всего раствора складывается из произведений парциальных молярных величин отдельных компонентов на число молей каждого компонента раствора.