

## Лекция 13

**Основные термодинамические характеристики предельно разбавленных реальных растворов**

Предельно разбавленными растворами называют растворы, в которых доля растворителя близка к единице. Практически, это растворы с молярной концентрацией эквивалента растворенного вещества меньше 0.005 моль/л.

Особый интерес к этим растворам обусловлен их научной значимостью. Практически все законы идеальных растворов были экспериментально установлены именно на предельно разбавленных растворах.

Очевидно, что в таких системах влияние растворенного вещества на растворитель будет несущественно. Поэтому для растворителя в предельно разбавленном растворе применим закон Рауля.

Для растворенного вещества предельно разбавленного раствора, как уже указывалось, действует закон Генри.

В предельно разбавленных растворах состав окружающей среды для растворенного вещества, практически, не изменяется с изменением концентрации раствора. Отсюда логически вытекает постоянность летучести компонента. Следовательно, давление пара растворенного вещества должно быть пропорционально его мольной доле в растворе.

В соответствии с этим, при определении основных термодинамических характеристик предельно разбавленного раствора следует использовать либо закон Рауля (для растворителя), либо закон Генри (для растворенного вещества). Легко показать, что указанное различие скажется лишь на эффективных стандартных химических потенциалах. В первом случае его величина учитывает давление насыщенного пара чистого компонента, а во втором – константу Генри, которая, по сути, является функцией этого давления.

Вспомним, что выражение для химического потенциала идеального раствора следует из равенства химических потенциалов компонента в растворе и в насыщенном паре над раствором. Химический же потенциал компонента в паре выражается с учетом закона Рауля:

$$\mu_{iПАР} = \mu_i^0 + RT \ln x_i p_i^0 = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0 + RT \ln x_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (13.1)$$

$$\mu_{iРАСТВО} = \mu_{iПАР} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (13.2)$$

где  $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0$  постоянная величина для данной температуры и давления. Если же воспользоваться для выражения парциального давления законом Генри

$$p_i = K_i x_i \quad (13.3)$$

то выражение для  $\mu_i^*$  примет вид:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln K_i^0 \quad (13.4)$$

Отсюда следует, что выражения, описывающие термодинамику предельно разбавленных растворов, сохраняют свой вид:

$$\Delta G_{\text{СМЕШ}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = RTn(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (13.5)$$

$$\Delta S_{\text{СМЕШ}} = -Rn(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (13.6)$$

Точно также можно показать, что при смешении компонентов с образованием предельно разбавленного раствора объем не изменяется и теплота смешения равна нулю.

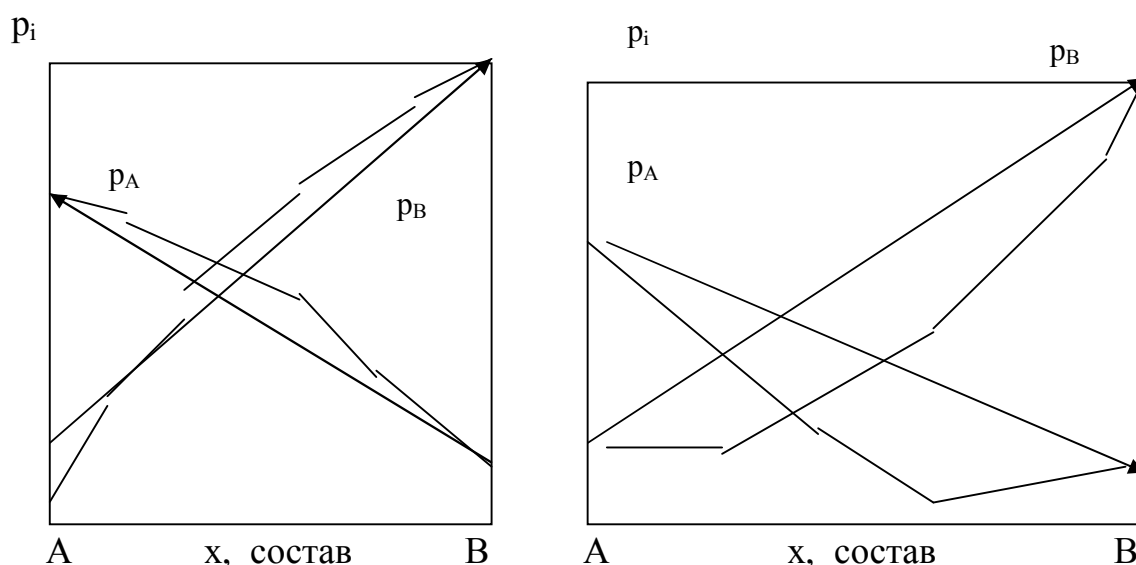
## Реальные растворы

### . Давление насыщенного пара

Выше мы установили, что давление насыщенного пара над идеальными растворами подчиняется закону Рауля. Однако, в большинстве реальных систем имеют место те или иные отклонения от этого закона. Принято считать, что *если парциальное давление насыщенного пара над раствором превышает давление, предсказываемое законом Рауля, то имеет место положительное отклонение. Если же оказывается, что это парциальное давление меньше, то говорят об отрицательном отклонении.*

Растворы, обладающие положительным отклонением, как правило, образуются из чистых компонентов с поглощением тепла и увеличением объема.

Растворы, обладающие отрицательными отклонениями давления пара, образуются из чистых компонентов обычно с выделением теплоты и уменьшением объема.



Остановимся на причинах отклонений от закона Рауля. Считается, что, в основном, их две.

*Первая причина* – изменение размеров частиц. Сюда относится как уменьшение величины частиц вследствие частичной или полной диссоциации (молекул или ассоциатов), так и укрупнение частиц вследствие образования соединений между молекулами компонентов.

Диссоциация требует затрат энергии. Поэтому такие растворы образуются с поглощением тепла. Энергия частиц в результате диссоциации возрастает, что облегчает их испарение. Отсюда – положительное отклонение от закона Рауля.

Образование же соединений вызывает противоположный эффект. При образовании связей энергия выделяется. Частицы раствора характеризуются меньшей средней энергией и, как следствие, труднее покидают раствор.

*Вторая причина* – обычное притяжение между молекулами. Если раствор образуется из несходных элементов, силы притяжения между молекулами изменяются. Если изменение происходит в сторону увеличения сил притяжения, условия для испарения ухудшаются, и наблюдается отрицательное отклонение давления насыщенного пара. В противном случае, эффект противоположный.

На практике, как правило, наиболее существенные отклонения от закона Рауля обусловлены первой причиной.

### ***Активность компонентов раствора. Стандартное состояние компонентов раствора***

Все особенности реальных растворов, в сравнении с идеальными, принято учитывать с помощью понятия активности, предложенного в позапрошлом веке Льюисом.

*Активность* вводится в учение о растворах с помощью определения химического потенциала  $i$  го компонента раствора. Сделано предположение, что химический потенциал компонента в растворе  $\mu_i$  должен описываться выражением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_{xi} \quad (13.7)$$

в котором  $a_{xi}$  называют относительной активностью компонента раствора. Слово «относительная» часто опускают и говорят просто об активности.

Из (13.7) видно, что при таком определении понятия активности существенную роль приобретает понятие стандартного состояния компонента раствора. Поэтому договорились под стандартным состоянием понимать гипотетическое состояние чистого растворенного вещества, при котором раствор единичной концентрацией обладал бы свойствами идеального раствора. В этом случае под  $\mu_i^0$  следует понимать химический потенциал чистого растворенного вещества идеального раствора единичной концентрации.

Химический потенциал насыщенного пара над чистым компонентом описывается выражением:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i^* \quad (13.8)$$

где  $p_i^*$  - давление насыщенного пара над чистым компонентом.

Химический потенциал компонента в насыщенном паре над идеальным раствором описывается выражением:

$$\mu_i^{**} = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (13.9)$$

В качестве стандартных потенциалов в обоих выражениях фигурирует одна и та же величина: (13.9) переходит в (13.8) при мольной доле компонента равной единице. Вычтем из последнего выражения предпоследнее:

$$\mu_i^{**} - \mu_i^* = RT \ln p_i - RT \ln p_i^* \quad (13.10)$$

перепишем его

$$\mu_i^{**} = \mu_i^* + RT \ln(p_i/p_i^*) \quad (13.11)$$

и сравним результат с (13.7). Из сравнения следует, что под активностью понимают величину:

$$a_i = \left( \frac{p_i}{p_i^*} \right) \dots \dots (13.12)$$

которая для идеальных растворов, представляет собой просто мольную долю компонента. В реальных растворах

$$p_i \neq x_i p_i^* \dots \dots (13.13)$$

Это как, указывалось выше, обусловлено взаимодействием молекул компонентов раствора. Активность в суммарной форме как раз и характеризует степень этого взаимодействия. Она уменьшается при образовании данным компонентом в растворе каких либо соединений, и возрастает при диссоциации.

Важно отметить, что активность является величиной безразмерной.

*Единицы концентрации, если они вообще используются, определяются стандартным состоянием. При том выборе, который мы сделали выше, предполагается использование молярных концентраций (точнее, в данном случае молярных долей).*

Выражение (13.12) можно переписать в виде

$$p_i = a_i p_i^* \dots \dots (13.14)$$

в котором оно напоминает закон Рауля. Поэтому (13.14) иногда называют обобщенным законом Рауля.

Химический потенциал компонента в идеальном растворе описывается выражением:

$$\mu_i^{ид} = \mu_i^0 + RT \ln p_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i p = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i \quad (13.15)$$

Химический потенциал компонента в реальном растворе описывается уравнением (13.7). Перепишем его еще раз

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_{xi} \quad (13.16)$$

В качестве стандартного химического потенциала в обоих выражениях одна и та же величина. Ведь за стандартное состояние выбран раствор со свойствами идеального. Вычтем из последнего выражения (13.15)

$$\mu_i - \mu_i^{ИД} = RT \ln(a_{xi}/x_i) \quad (13.17)$$

Величина, стоящая в скобках под знаком логарифма, получила название коэффициента активности  $\gamma_i$ . Она численно связана с молярной долей соотношением

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (13.18)$$

и, как можно видеть из (13.17), характеризует работу перехода компонента раствора из раствора в идеального в раствор реальный.

Коэффициент активности, так же как и активность, является величиной безразмерной.

Коэффициент активности и активность зависят от температуры, давления, от вида и от концентрации каждого из компонентов раствора.

*Отсюда трудности в теоретическом определении термодинамических величин реальных растворов.*

Экспериментально, коэффициент активности определяют на основе косвенных измерений, т.е. используют термодинамические отношения, в которые наряду с активностью входят термодинамические величины, непосредственно измеряемые в эксперименте. Для электролитов коэффициент активности рассчитывают через ионную силу растворов.

Выражением, аналогичным (13.18), связывают с активностью и молярные и моляльные концентрации. Как указывалось выше, единицы измерения определяются выбором стандартного состояния.