

§ 7. Химический потенциал и давление насыщенных паров жидкостей и твердых тел

В соответствии с (4.3) молярный химический потенциал чистой жидкости (твердого тела) $\bar{G}_{\text{жидк}}(T, p)$ [$\bar{G}_{\text{твер}}(T, p)$] должен быть равен химическому потенциалу насыщенного пара (при давлении p):

$$\bar{G}_{\text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{\text{газ}}(T, p) = \bar{G}_{\text{газ}}^{\circ}(T) + RT \ln p. \quad (4.23)$$

Здесь $\bar{G}_{\text{газ}}$ — химический потенциал насыщенного пара. [Мы использовали уравнение для идеального газа (4.14), что возможно, так как давление насыщенного пара жидкостей и твердых тел сравнительно мало.]

Молярный химический потенциал j -го компонента раствора (или твердого раствора) $\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p)$ определяется соотношением

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{газ}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{газ}}^{\circ}(T) + RT \ln p_j. \quad (4.24)$$

Здесь $\bar{G}_{j, \text{газ}}$ — химический потенциал j -го компонента в газовой фазе (которая рассматривается как смесь идеальных газов), $\bar{G}_{j, \text{газ}}^{\circ}$ — химический потенциал j -го компонента при нормальном давлении p_0 и температуре T , а p_j — давление насыщенного пара j -го компонента в растворе (твердом растворе) [см. (4.16)]. Сравнивая соотношение (4.24) с аналогичным соотношением для чистого жидкого j -го компонента, можно переписать его следующим образом:

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{жидк}}^{\circ}(T, p_j^0) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0}. \quad (4.25)$$

Здесь $\bar{G}_{j, \text{жидк}}^{\circ}$ — химический потенциал j -го чистого жидкого компонента. Для него имеем

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}^{\circ} = \bar{G}_{j, \text{газ}}^{\circ} + RT \ln \frac{p_j^0}{p_0}, \quad (4.26)$$

где p_j^0 — давление насыщенных паров чистого j -го жидкого компонента при температуре T . Исключая $\bar{G}_{j, \text{газ}}^{\circ}$ из (4.26) и (4.24), получаем (4.25).

При давлениях, близких к нормальному (например, 1 атм), химический потенциал жидкости (твердого тела) слабо зависит от давления, так что p_j^0 в $\bar{G}_{j, \text{жидк}}^{\circ}(T, p_j^0)$ в соотношении (4.25) можно заменить на p . В результате соотношение (4.25) упрощается и принимает вид

$$\bar{G}_{j, \text{жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{жидк}}^{\circ}(T, p) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0}. \quad (4.27)$$

Таким образом, мы получили выражение для химического потенциала компонента раствора через химический потенциал чистой жидкости и давление насыщенных паров для каждого компонента. Если учесть изменение давления, которым мы пренебрегли при выводе соотношения (4.27), то вместо него получим

$$\bar{G}_{j, \text{ жидк}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{ жидк}}^0(T, p) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0} + \int_p^{p_j^0} \bar{V}_j^0 dp. \quad (4.27')$$

Последний член здесь обычно мал.

§ 8. Разбавленные растворы

Двухкомпонентный раствор. Будем обозначать растворитель индексом 1, а растворенное вещество — индексом 2. Молярная концентрация равна $x_1 : x_2$ ($x_1 + x_2 = 1$). При достаточно малых концентрациях давление насыщенных паров растворителя p_1 удовлетворяет уравнению

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (T = \text{const}, x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0). \quad (4.28)$$

Это эмпирически установленное предельное соотношение называют *законом Рауля* (величина p_1^0 есть давление насыщенных паров чистого растворителя). Давление насыщенного пара растворенного вещества p_2 удовлетворяет *закону Генри*:

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (T = \text{const}, x_2 \sim 0). \quad (4.29)$$

Здесь k_2 — постоянная, характеризующая раствор. Химический потенциал каждого компонента будет

$$\bar{G}_1(T, p) = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln x_1 \quad (x_1 \sim 1), \quad (4.30a)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_2(T, p) &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT \ln \frac{k_2 x_2}{p_2^0} = \\ &= \Phi_2^0(T) + RT \ln x_2. \quad (x_2 \sim 0) \end{aligned} \quad (4.30b)$$

Соотношения (4.29) и (4.30б) выводятся из уравнения Гиббса — Дюгема (см. задачу 13).

Многокомпонентный раствор. Будем обозначать растворитель индексом 1, а растворенные вещества — индексами 2, 3, Молярные концентрации равны $x_1 : x_2 : x_3 : \dots$. По аналогии с (4.28) имеем в пределе $x_1 \sim 1, x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0, \dots$ (закон Рауля для разбавленных растворов)

$$p_1 = x_1 p_1^0, \quad \text{или} \quad \frac{p_1 - p_1}{p_1^0} = x_2 + x_3 + \dots \quad (4.31)$$

В этом случае не представляется возможным определить $\bar{G}_2, \bar{G}_3, \dots, p_2, p_3, \dots$ из одного лишь уравнения Гиббса — Дюгема.