

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.

Однако если допустить, что в пределе сильно разбавленного раствора взаимодействие между растворенными веществами пренебрежимо мало, то можно положить

$$p_j = k_j x_j \quad (j = 2, 3, \dots; x_j \sim 0), \quad (4.32)$$

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^0 + RT \ln \frac{k_j x_j}{p_j^0} = \varphi_j^0 + RT \ln x_j. \quad (4.33)$$

Таким образом, мы имеем полную аналогию с двухкомпонентным случаем.

### § 9. Идеальные растворы (идеальные твердые растворы) и регулярные растворы

*Идеальным раствором* (идеальным твердым раствором в случае твердых веществ) называется система, для которой во всей области температур, давлений и концентраций справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln x_1, \\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT \ln x_2. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Хотя такое вещество и представляет собой *идеализацию*, однако существуют реальные системы, мало отличающиеся от него.

Если идеальный раствор составляется из чистых веществ, то изменение термодинамического потенциала при этом равно

$$\Delta \bar{G} = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 - x_1 \bar{G}_1^0 - x_2 \bar{G}_2^0 = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

или

$$\Delta \bar{H} = 0, \quad \Delta \bar{S} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.35)$$

Последнее равенство определяет энтропию смешения для идеального раствора  $\Delta S_{\text{идеал}}$ .

Давление насыщенного пара равно:

$$p_1 = x_1 p_1^0, \quad p_2 = x_2 p_2^0. \quad (4.36)$$

*Регулярный раствор.* Гильдебранд рассматривал растворы, которые он называл регулярными; для них

$$\Delta \bar{H} \neq 0 \quad \text{и} \quad \Delta \bar{S} = \Delta \bar{S}_{\text{идеал}}. \quad (4.37)$$

Существует целый ряд реальных систем, для которых справедливо это приближение. Пусть  $\Delta \bar{H}$  является функцией от  $x_2$ . Тогда

$$\begin{aligned} \bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0 + \Delta \bar{H} - x_1 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \ln x_1 = \varphi_1^0(T, p, x_2) + RT \ln x_1, \\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0 + \Delta \bar{H} + x_2 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \ln x_2 = \varphi_2^0(T, p, x_2) + RT \ln x_2. \end{aligned} \quad (4.38)$$