

## § 10. Выражения для концентрации растворов

Существуют различные способы выражения концентрации раствора. Обычно употребляются следующие:

1) молярная (моляльная) доля,

$$x_2 = \frac{\text{Число молей растворенного вещества}}{\text{Число молей растворителя} + \text{Число молей растворенного вещества}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$$

2) моляльность  $m_2$  — число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя;

3) молярность, или молярная концентрация,  $C_2$  — число молей растворенного вещества в 1 л растворителя.

Обозначим через  $\bar{M}_1$  и  $\bar{M}_2$  соответственно молекулярный вес растворителя и растворенного вещества, а через  $\rho$  и  $\rho_1$  — плотность раствора и растворителя. Перечисленные величины связаны между собой определенными соотношениями:

$$m_2 = \frac{1000}{\bar{M}_1} \frac{x_2}{x_1}, \quad x_2 = \frac{m_2}{m_2 + (1000/\bar{M}_1)}, \quad (4.39)$$

$$C_2 = \frac{m_2 \rho}{1000 + \bar{M}_2 m_2} \cdot 1000, \quad m_2 = \frac{C_2}{\rho - (C_2 \bar{M}_2 / 1000)}. \quad (4.40)$$

При  $x_2 \sim 0$  их можно приближенно представить следующим образом:

$$m_2 \sim \frac{1000}{\bar{M}_1} x_2, \quad C_2 \sim \rho_1 m_2. \quad (4.41)$$

## § 11\*. Активность и коэффициент активности

Химический потенциал  $j$ -го компонента раствора можно по аналогии с (4.34) записать в виде

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T, p) + RT \ln a_j(T, p) \approx \quad (4.42)$$

$$\approx \bar{G}_j^0(T) + RT \ln a_j(T). \quad (4.42')$$

Величины  $\bar{G}_j^0$  и  $\bar{G}_j^0(T)$  были определены ранее (см. § 7). Соотношение (4.42) или (4.42') является определением активности  $a_j(T, p)$   $j$ -го компонента раствора. Обычно зависимостью величин  $\bar{G}_j^0(T, p)$  и  $a_j(T, p)$  от давления можно пренебречь, так что соотношение (4.42') является хорошим приближением. Положив в уравнении (4.42')

$$a_j = \gamma_j x_j, \quad \text{или} \quad \gamma_j = \frac{a_j}{x_j}, \quad (4.43)$$

определим коэффициент активности  $\gamma_j$ . Пусть  $p$  — давление насыщенного пара,  $y_j$  — концентрация  $j$ -го компонента и  $v_j$  — фугативность, и пусть для чистого жидкого  $j$ -го компонента  $v_j^0$  и  $p_j^0$  обозначают соответственно фугативность и давление насыщенного пара. Тогда

$$a_j = \frac{y_j p}{p_j^0} \frac{v_j}{v_j^0} \xrightarrow{\text{(насыщ. пар} \rightarrow \text{идеальный газ)}} \frac{y_j p}{p_j^0}, \quad (4.44a)$$

$$\gamma_j = \frac{y_j p}{x_j p_j^0} \frac{v_j}{v_j^0} \xrightarrow{\text{(насыщ. пар} \rightarrow \text{идеальный газ)}} \frac{y_j p}{x_j p_j^0}. \quad (4.44b)$$

В случае идеального разбавленного раствора ( $x_1 \sim 1$ ,  $x_2 \sim 0$ ) имеем с учетом (4.33)

$$a_1 \sim x_1, \quad \gamma_1 \sim 1, \quad a_2 \sim \frac{k_2 x_2}{p_2^0}, \quad \gamma_2 \sim \frac{k_2}{p_2^0}. \quad (4.45)$$

Другое определение активности растворенного вещества в общем случае разбавленных растворов. В зависимости от того, какое выражение для концентрации использовать, химический потенциал растворенных веществ в идеальных разбавленных растворах может быть записан несколькими различными способами:

$$\bar{G}_2 = \varphi_2^0 + RT \ln x_2 = \quad (4.46a)$$

$$= \varphi_2' + RT \ln m_2 = \quad (4.46b)$$

$$= \varphi_2'' + RT \ln C_2. \quad (4.46b)$$

Здесь

$$\varphi_2' = \varphi_2^0 - RT \ln \frac{1000}{M_1} \quad \text{и} \quad \varphi_2'' = \varphi_2' - RT \ln \rho_1.$$

Чтобы в общем случае записать химический потенциал разбавленного раствора в виде, аналогичном (4.46a) — (4.46b), следует ввести активности  $a_2^0$ ,  $a_2'$ ,  $a_2''$  и коэффициенты активности  $\gamma_2^0$ ,  $\gamma_2'$ ,  $\gamma_2''$  с помощью следующих соотношений:

$$\bar{G}_2 = \varphi_2^0 + RT \ln a_2^0 \equiv \varphi_2^0 + RT \ln (\gamma_2^0 x_2) \quad (a_2^0 = \gamma_2^0 x_2), \quad (4.47a)$$

$$\bar{G}_2 = \varphi_2' + RT \ln a_2' \equiv \varphi_2' + RT \ln (\gamma_2' m_2) \quad (a_2' = \gamma_2' m_2), \quad (4.47b)$$

$$\bar{G}_2 = \varphi_2'' + RT \ln a_2'' \equiv \varphi_2'' + RT \ln (\gamma_2'' C_2) \quad (a_2'' = \gamma_2'' C_2). \quad (4.47b)$$

В предельном случае идеального разбавленного раствора все величины  $\gamma_2^0$ ,  $\gamma_2'$  и  $\gamma_2''$  равны 1.

## § 12\*. Растворы сильных электролитов

Растворы, в которых молекулы растворенного вещества полностью диссоциированы на положительные и отрицательные ионы,