

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:

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

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

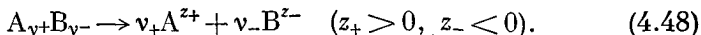
$$\bar{G}_2 = \varphi_2'' + RT \ln a_2'' \equiv \varphi_2'' + RT \ln (\gamma_2'' C_2) \quad (a_2'' = \gamma_2'' C_2). \quad (4.47b)$$

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,

называются сильными электролитами. Рассмотрим молекулу растворенного вещества  $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ , которая диссоциирует в растворе на  $\nu_+$  положительных ионов  $A^{z_+}$  с валентностью  $z_+$  и  $\nu_-$  отрицательных ионов  $B^{z_-}$  с валентностью  $|z_-|$ :



Из условия электронейтральности имеем

$$\nu_+z_+ + \nu_-z_- = 0. \quad (4.49)$$

Если  $x_2$  — концентрация растворенного вещества,  $x_+$  — концентрация положительных, а  $x_-$  — отрицательных ионов (в молярных долях), то

$$x_+ = \nu_+x_2, \quad x_- = \nu_-x_2. \quad (4.50)$$

Пусть  $\gamma_+$  — коэффициент активности положительных ионов, а  $\gamma_-$  — отрицательных. Тогда средний коэффициент активности  $\bar{\gamma}$  определится из соотношения

$$\bar{\gamma}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}, \quad \nu_+ + \nu_- = \nu. \quad (4.51)$$

Молярный химический потенциал растворенного вещества в растворе  $\bar{G}_2 \equiv \bar{G}_{A_{\nu_+}B_{\nu_-}}$  записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{G}_2 &\equiv \bar{G}_{A_{\nu_+}B_{\nu_-}} = \Phi_{A_{\nu_+}B_{\nu_-}}^0(T, p) + \nu_+RT \ln(\gamma_+x_+) + \nu_-RT \ln(\gamma_-x_-) = \\ &= \Phi_{A_{\nu_+}B_{\nu_-}}^0 + \nu RT \ln x_2 + RT \ln(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}) + \nu RT \ln \bar{\gamma}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Для коэффициента активности  $\bar{\gamma}$  имеет место уравнение Дебая — Хюккеля

$$\ln \bar{\gamma} = -\frac{z_+|z_-|e^2}{2DkT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}, \quad (4.53a)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 N_0 (\nu_+z_+^2 + \nu_-z_-^2) C_2}{1000DkT}. \quad (4.53b)$$

Здесь  $D$  — диэлектрическая проницаемость,  $N_0$  — число Авогадро ( $6,024 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ),  $e$  — элементарный электрический заряд (заряд электрона),  $a$  — средний диаметр ионов, а  $C_2$  — молярность растворенного вещества.

Ионная сила определяется соотношением

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i = \frac{1}{2} (\nu_+z_+^2 + \nu_-z_-^2) C_2, \quad (4.54)$$

так что (4.53a) можно переписать следующим образом:

$$\ln \bar{\gamma} = -\frac{z_+|z_-|A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (4.55a)$$

где

$$A = \frac{e^3 N_0^2}{(DRT)^{3/2}} \left( \frac{2\pi}{1000} \right)^{1/2}, \quad B = \left( \frac{8\pi e^2 N_0^2}{1000 DRT} \right)^{1/2}. \quad (4.55b)$$

В случае разбавленных растворов в знаменателе выражения (4.53а) можно пренебречь величиной  $\kappa a$  по сравнению с единицей. В этом случае (4.55а) можно заменить приближенным соотношением]

$$\ln \bar{\gamma} = -z_+ |z_-| A \sqrt{I}. \quad (4.56)$$

*Аддитивность энергий для ионов.* Величина  $\Phi_{A^+v^+B^-}$  зависит от выбора начального состояния. В качестве такового можно взять, например, состояния чистых веществ А и В, положив

$$\Phi_{A^+v^+B^-}^0 = v^+ \Phi_{A^{z_+}} + v^- \Phi_{B^{z_-}}. \quad (4.57)$$

Через  $\Phi^{A^{z_+}}$  и  $\Phi^{B^{z_-}}$  обозначены известные свободные энергии образования 1 моль ионов  $A^{z_+}$  и  $B^{z_-}$  в растворе из чистых веществ. Эти величины определяются экспериментально. Предположение об аддитивности лежит в основе теории электролитической диссоциации Аррениуса. Однако поскольку ионы всегда появляются в виде пар, каждая из которых состоит из положительного и отрицательного ионов, общую аддитивную постоянную можно выбирать произвольным образом. Для удобства обычно полагают

$$\Phi_{H^+}(\text{вод.}) = 0. \quad (4.58)$$

### § 13. Химическое равновесие

Рассмотрим теперь равновесие в случае химической реакции



или

$$v_A A + v_B B + \dots + v_L L + v_M M + \dots = 0 \quad (4.59')$$

( $v_A = -a, \quad v_B = -b, \dots, \quad v_L = l, \quad v_M = m, \dots$ ).

В дальнейшем будем предполагать, что  $p$  и  $T$  постоянны, как это часто имеет место при химических реакциях.

*Термодинамический потенциал, энтальпия и энтропия реакции.* Обозначим термодинамический потенциал Гиббса через  $G(n_A, n_B, \dots, p, T)$ . Будем рассматривать изменения числа молей каждого компонента

$$\delta n_A = v_A \delta \lambda, \quad \delta n_B = v_B \delta \lambda, \dots, \delta n_L = v_L \delta \lambda, \dots \quad (4.60)$$

Соответствующее изменение  $\delta G$  запишется в виде

$$\delta G = \sum_A \frac{\partial G}{\partial n_A} \delta n_A = \delta \lambda \sum_A v_A \bar{G}_A,$$