

где  $n$  есть число молекул растворенного вещества в объеме  $V$  растворителя (ввиду слабости раствора  $V$  с большой точностью равно полному объему раствора). Формулу (88,3) называют *формулой Вант-Гоффа*. Следует обратить внимание на то, что она применима к слабым растворам независимо от конкретного рода веществ (как растворителя, так и растворенного вещества), а также на сходство этой формулы с уравнением состояния идеального газа. Вместо давления газа здесь стоит осмотическое давление, вместо объема газа — объем раствора и вместо количества частиц в газе — количество молекул растворенного вещества.

### § 89. Соприкосновение фаз растворителя

Рассмотрим равновесие двух соприкасающихся фаз растворителя, в каждой из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества. Условиями равновесия являются (кроме равенства давлений и температур) равенства химических потенциалов растворителя и растворенного вещества в обеих фазах. Мы воспользуемся здесь первым из них и напомним его в виде

$$\mu_0^I(P, T) - c_1 T = \mu_0^{II}(P, T) - c_{II} T, \quad (89,1)$$

где  $c_1$  и  $c_{II}$  — концентрации, а  $\mu_0^I$  и  $\mu_0^{II}$  — химические потенциалы обеих фаз чистого растворителя.

Надо заметить, что рассматриваемая нами теперь система, состоящая из двух компонент и имеющая две фазы, обладает двумя термодинамическими степенями свободы. Поэтому из четырех величин  $P$ ,  $T$ ,  $c_1$ ,  $c_{II}$  только две можно выбрать произвольно; если мы выберем, например,  $P$  или  $T$  и одну из концентраций, то другая концентрация будет при этом определена.

Если бы обе фазы растворителя не содержали растворенного вещества, то условием их равновесия было бы

$$\mu_0^I(P_0, T_0) = \mu_0^{II}(P_0, T_0) \quad (89,2)$$

(температуру и давление обеих фаз мы при этом обозначили через  $T_0$  и  $P_0$ ).

Таким образом, в то время как при равновесии фаз чистого растворителя зависимость между давлением и температурой определяется уравнением (89,2), после растворения в этих фазах какого-либо вещества та же зависимость определяется уравнением (89,1). Для слабых растворов обе эти кривые близки друг к другу.

Разложим теперь в равенстве (89,1)  $\mu_0^I(P, T)$  и  $\mu_0^{II}(P, T)$  по степеням  $P - P_0 = \Delta P$  и  $T - T_0 = \Delta T$ , где  $P_0$  и  $T_0$  — давление и температура в некоторой точке на кривой равновесия фаз чистого растворителя, близкой к данной точке  $P, T$  на кривой равновесия фаз раствора. Оставляя в разложении только члены

первого порядка относительно  $\Delta P$  и  $\Delta T$  и принимая во внимание (89,2), получим из (89,1)

$$\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^I}{\partial P} \Delta P - c_I T = \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P} \Delta P - c_{II} T.$$

Но  $-\partial \mu_0/\partial T$  и  $\partial \mu_0/\partial P$  не что иное, как энтропия  $s$  и объем  $v$  чистого растворителя (отнесенные к одной молекуле). Приписывая им также индекс, указывающий фазу, находим

$$-(s_I - s_{II}) \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) T. \quad (89,3)$$

Согласно формуле (81,5) имеем:  $(s_{II} - s_I) T = q$ , где  $q$  — теплота перехода растворителя из первой фазы во вторую. Поэтому (89,3) можно переписать также и в виде

$$\frac{q}{T} \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) T. \quad (89,4)$$

Разберем два частных случая этой формулы. Выберем сначала точку  $P_0, T_0$  так, чтобы  $P_0 = P$ . Тогда  $\Delta T$  будет расстоянием по оси абсцисс между обеими кривыми при одной и той же ординате. Другими словами,  $\Delta T$  будет представлять собой изменение температуры перехода между двумя фазами при растворении, т. е. разность между температурой  $T$  этого перехода (при давлении  $P$ ), когда обе фазы являются растворами, и температурой  $T_0$  перехода (при том же давлении) для чистого растворителя. Так как при этом  $\Delta P = 0$ , то из (89,4) получим

$$\Delta T = \frac{T^2 (c_I - c_{II})}{q}. \quad (89,5)$$

Если одна из фаз (скажем, первая) является чистым растворителем ( $c_{II} = 0, c_I = c$ ), то

$$\Delta T = \frac{T^2 c}{q}. \quad (89,6)$$

Эта формула определяет, в частности, изменение температуры замерзания при растворении, если растворенное вещество нерастворимо в твердой фазе; двумя фазами являются при этом жидкий раствор и твердый растворитель, а  $\Delta T$  есть разность между температурой вымерзания растворителя из раствора и температурой замерзания чистого растворителя. При замерзании тепло выделяется, т. е.  $q$  отрицательно. Поэтому и  $\Delta T < 0$ , т. е. если вымерзает чистый растворитель, то растворение понижает температуру замерзания.

Соотношение (89,6) определяет также изменение температуры кипения при растворении, если растворенное вещество не летуче: двумя фазами являются при этом жидкий раствор и пар растворителя.  $\Delta T$  есть теперь разность температуры выкипания раство-

рителя из раствора и температуры кипения чистого растворителя. Поскольку при кипении теплота поглощается, то  $q > 0$ , а потому и  $\Delta T > 0$ , т. е. температура кипения при растворении повышается.

Все эти следствия из формулы (89,6) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Пусть, например, жидкий раствор находится в равновесии с твердым растворителем. Если увеличить концентрацию раствора, то, согласно принципу Ле-Шателье, должна понизиться температура замерзания так, чтобы часть твердого растворителя перешла в раствор и концентрация понизилась. Система как бы противодействует выведению ее из состояния равновесия. Аналогично, если увеличить концентрацию жидкого раствора, находящегося в равновесии с паром растворителя, то температура кипения должна повыситься так, чтобы часть пара сконденсировалась в раствор и концентрация понизилась.

Рассмотрим теперь другой частный случай формулы (89,4), выбрав точку  $P_0, T_0$  так, чтобы  $T = T_0$ . Тогда  $\Delta P$  будет расстоянием между обеими кривыми при одной и той же абсциссе, т. е. разностью между давлением при равновесии двух фаз растворов и двух фаз чистого растворителя (при одной и той же температуре). Теперь  $\Delta T = 0$ , и из (89,4) получаем

$$\Delta P = \frac{T(c_I - c_{II})}{v_I - v_{II}}. \quad (89,7)$$

Применим эту формулу к равновесию между жидкой и газообразной фазами. В этом случае объемом одной фазы (жидкой) можно пренебречь по сравнению с объемом другой, и (89,7) переходит в

$$\Delta P = \frac{T(c_I - c_{II})}{v}, \quad (89,8)$$

где  $v$  — молекулярный объем газообразной фазы (фаза I). Замечая, что  $Pv = T$ , и подставляя с той же точностью  $P \approx P_0$  ( $P_0$  есть давление насыщенного пара над чистым растворителем), можно написать эту формулу в виде

$$\Delta P = P_0(c_I - c_{II}). \quad (89,9)$$

Если газообразная фаза представляет собой пар чистого растворителя ( $c_I = 0, c_{II} = c$ ), то (89,9) приобретает вид

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c, \quad (89,10)$$

где  $c$  — концентрация раствора. Эта формула определяет разность

между давлением насыщенного пара растворителя над раствором ( $P$ ) и над чистым растворителем ( $P_0$ ). Относительное понижение давления насыщенного пара при растворении равно концентрации раствора (*закон Рауля*)<sup>1</sup>).

### § 90. Равновесие по отношению к растворенному веществу

Далее рассмотрим систему, состоящую из двух соприкасающихся растворов одного и того же вещества в различных растворителях (например, в двух несмешивающихся жидкостях). Их концентрации обозначим буквами  $c_1$  и  $c_2$ .

Условием равновесия этой системы является равенство химических потенциалов растворенного вещества в обоих растворах. С помощью (87,5) это условие можно написать в виде

$$T \ln c_1 + \psi_1(p, T) = T \ln c_2 + \psi_2(p, T).$$

Функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  для различных растворителей, конечно, различны. Отсюда находим

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp \left( \frac{\psi_2 - \psi_1}{T} \right). \quad (90,1)$$

Правая сторона этого равенства есть функция только от  $P$  и  $T$ . Таким образом, растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, чтобы отношение концентраций было (при заданных давлении и температуре) всегда одинаково, независимо от полного количества растворенного вещества и растворителей (*закон распределения*). Этот же закон относится, очевидно, и к растворению одного вещества в двух соприкасающихся фазах одного и того же растворителя.

Далее рассмотрим равновесие между газом (который будем считать идеальным) и его раствором в некотором конденсированном растворителе. Условие равновесия, т. е. равенство химических потенциалов газа чистого и растворенного напишется (с помощью (42,6) и (87,5)) в виде

$$T \ln c + \psi(P, T) = T \ln P + \chi(T),$$

откуда

$$c = P \exp \left( \frac{\chi - \psi}{T} \right). \quad (90,2)$$

Функция  $\psi(P, T)$  характеризует свойства жидкого (или твердого) раствора; однако при небольших давлениях свойства жидкости очень слабо зависят от давления. Поэтому и зависимость  $\psi(P, T)$  от давления не играет роли, и можно считать, что

<sup>1</sup>) Напомним, что под  $c$  мы понимаем молекулярную концентрацию (отношение чисел молекул  $n/N$ ).