

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  $n/N$ ).

коэффициент при  $P$  в (90,2) есть постоянная, не зависящая от давления:

$$c = P \cdot \text{const.} \quad (90,3)$$

Таким образом, при растворении газа концентрация раствора (слабого) пропорциональна давлению газа (закон Генри)<sup>1)</sup>.

### Задачи

1. Найти изменение концентрации с высотой для раствора, находящегося в поле тяжести.

Решение. Применим условие равновесия (85,3) во внешнем поле, причем напишем его для растворенного вещества:  $T \ln c + \psi(P, T) + mgz = \text{const}$ , так как потенциальная энергия молекулы растворенного вещества в поле тяжести есть  $mgz$  ( $z$  — высота,  $m$  — масса молекулы). Продифференцируем это равенство по высоте, причем следует помнить, что температура постоянна (это — одно из условий равновесия):

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg + \frac{\partial \psi}{\partial P} \frac{dP}{dz} = 0.$$

Поскольку объем раствора равен  $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = N \frac{\partial \mu_0}{\partial P} + n \frac{\partial \psi}{\partial P}$  (подставляем для  $\Phi$  выражение (87,1)), величину  $\partial \psi / \partial P$  можно назвать объемом  $v'$ , приходящимся на одну молекулу растворенного вещества. Поэтому

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg + v' \frac{dP}{dz} = 0.$$

Чтобы найти зависимость  $P$  от  $z$ , воспользуемся условием равновесия для растворителя<sup>2)</sup>

$$v \frac{dP}{dz} + Mg = 0,$$

где  $v = \partial \mu_0 / \partial P$  — молекулярный объем, а  $M$  — масса молекулы растворителя. Подставляя  $dP/dz$  в предыдущее условие, находим

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg - Mg \frac{v'}{v} = 0.$$

Если раствор можно считать несжимаемым, т. е.  $v$  и  $v'$  постоянными, то отсюда находим формулу  $c = c_0 \exp \left\{ -\frac{gz}{T} \left( m - \frac{v'}{v} M \right) \right\}$  ( $c_0$  — концентрация раствора при  $z = 0$ ), т. е. обычную барометрическую формулу, исправленную в соответствии с законом Архимеда.

2. Найти связь между изменениями растворимостей двух веществ при их одновременном растворении в одном растворителе<sup>3)</sup>.

1) Подразумевается, что молекулы газа переходят в раствор в неизменном виде. Если при растворении молекулы распадаются (например, при растворении водорода  $H_2$  в некоторых металлах), то зависимость концентрации от давления получается иной (см. задачу 3 к § 102).

2) Член с концентрацией ( $-T dc/dz$ ) в этом условии мал и может быть опущен (в условии для растворенного вещества он содержал  $c$  в знаменателе и потому не был мал).

3) Растворимость — концентрация насыщенного раствора. Предполагается, что эта концентрация все еще настолько мала, что применимы формулы теории слабых растворов.

Решение. Взаимодействие между двумя растворенными веществами учитывается квадратичным (пропорциональным  $n_1 n_2$ ) членом в термодинамическом потенциале (87,3). Химические потенциалы растворенных веществ

$$\mu'_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}$$

и аналогично для  $\mu'_2$  (концентрации  $c_1 = n_1/N$ ,  $c_2 = n_2/N$ ). Растворимости  $c_{01}$  и  $c_{02}$  каждого из веществ в отсутствие другого определяются условиями равновесия

$$\begin{aligned} \mu'_{01} &= T \ln c_{01} + \psi_1 + c_{01} \beta_{11}, \\ \mu'_{02} &= T \ln c_{02} + \psi_2 + c_{02} \beta_{22}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mu'_{01}$ ,  $\mu'_{02}$  — химические потенциалы чистых растворимых веществ. Совместные же растворимости  $c'_{01}$ ,  $c'_{02}$  определяются условиями

$$\begin{aligned} \mu'_{01} &= T \ln c'_{01} + \psi_1 + c'_{01} \beta_{11} + c'_{02} \beta_{12}, \\ \mu'_{02} &= T \ln c'_{02} + \psi_2 + c'_{02} \beta_{22} + c'_{01} \beta_{12}. \end{aligned} \quad (2)$$

Вычитая (1) почленно из (2) и имея в виду относительную малость изменений растворимостей ( $\delta c_{01} = c'_{01} - c_{01} \ll c_{01}$ ,  $\delta c_{02} \ll c_{02}$ ), находим

$$T \frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02} \beta_{12}, \quad T \frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01} \beta_{12}.$$

Отсюда

$$\delta c_{01} = \delta c_{02},$$

т. е. изменения растворимостей обоих веществ одинаковы.

3. Найти связь между изменениями давления насыщенных паров двух растворенных веществ в присутствии друг друга.

Решение. Давления насыщенных паров над растворами каждого из веществ в отдельности определяются условиями равновесия

$$\begin{aligned} T \ln P_1 + \chi_1(T) &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11}, \\ T \ln P_2 + \chi_2(T) &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22} \end{aligned}$$

(выражения слева — химические потенциалы обоих веществ в паре). Давления же  $P'_1$  и  $P'_2$  над совместным раствором — из условий

$$\begin{aligned} T \ln P'_1 + \chi_1 &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ T \ln P'_2 + \chi_2 &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12}. \end{aligned}$$

Отсюда для малых изменений  $\delta P_1 = P'_1 - P_1$ ,  $\delta P_2$  находим

$$T \frac{\delta P_1}{P_1} = c_2 \beta_{12}, \quad T \frac{\delta P_2}{P_2} = c_1 \beta_{12},$$

и затем искомое соотношение

$$\frac{\delta P_1}{P_1} \cdot \frac{\delta P_2}{P_2} = \frac{c_2}{c_1}.$$

## § 91. Выделение тепла и изменение объема при растворении

Процесс растворения сопровождается выделением или поглощением тепла; мы займемся теперь вычислением этого теплового эффекта. Предварительно определим максимальную работу, которая может быть совершена за счет процесса растворения.