

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 μ'_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 μ'_{01} , μ'_{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 $\delta P_1 = P'_1 - P_1$, δP_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

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

§ 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.

Предположим, что процесс растворения производится при постоянных давлении и температуре. В таком случае максимальная работа определяется изменением термодинамического потенциала. Вычислим ее для процесса, при котором в растворе концентрации c растворяется еще некоторое небольшое число δn молекул растворяемого вещества. Изменение полного термодинамического потенциала всей системы $\delta\Phi$ равно сумме изменений потенциала раствора и чистого растворяемого вещества. Поскольку к раствору добавляется δn молекул растворенного вещества, то изменение его термодинамического потенциала есть

$$\delta\Phi_{\text{раств}} = \frac{\partial\Phi_{\text{раств}}}{\partial n} \delta n = \mu' \delta n,$$

где μ' — химический потенциал растворенного вещества в растворе. Изменение потенциала Φ'_0 чистого растворяемого вещества равно

$$\delta\Phi'_0 = -\frac{\partial\Phi'_0}{\partial n} \delta n = -\mu'_0 \delta n,$$

так как число его молекул уменьшается на δn (μ'_0 — химический потенциал чистого растворяемого вещества). Следовательно, полное изменение термодинамического потенциала при рассматриваемом процессе равно

$$\delta\Phi = \delta n (\mu' - \mu'_0). \quad (91,1)$$

Подставив сюда μ' из (87,5), получим

$$\delta\Phi = -T \delta n \ln \frac{c_0(P, T)}{c}, \quad (91,2)$$

где величина

$$c_0(P, T) = e^{\frac{\mu'_0 - \psi}{T}} \quad (91,3)$$

есть растворимость, т. е. концентрация насыщенного раствора (раствора, находящегося в равновесии с чистым растворяемым веществом). Это ясно из того, что в равновесии Φ должно иметь минимум, т. е. должно быть $\delta\Phi = 0$. Формулу (91,3) можно получить и непосредственно из условия равновесия раствора с чистым растворяемым веществом, т. е. из равенства химических потенциалов растворяемого вещества — чистого и в растворе (следует, однако, заметить, что c_0 может быть отождествлено с концентрацией насыщенного раствора только в том случае, если c_0 мало, так как все формулы последних параграфов применимы только к малым концентрациям).

Полученное выражение определяет искомую работу: величина $|\delta\Phi|$ есть максимальная работа, которая может быть совершена за счет растворения δn молекул; эта же величина есть минимальная работа, которую необходимо затратить для того, чтобы

из раствора концентрации c выделить δn молекул растворенного вещества.

Теперь уже не представляет труда вычислить поглощение тепла δQ_P при растворении при постоянном давлении (если $\delta Q_P < 0$, то это значит, что тепло выделяется). Количество тепла, поглощающееся при процессе, происходящем при постоянном давлении, равно изменению тепловой функции (§ 14). Поскольку, с другой стороны,

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_P,$$

то имеем¹⁾

$$\delta Q_P = -T^2 \left(\frac{\partial \delta \Phi}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_P. \quad (91,4)$$

Подставляя в эту формулу выражение (91,2), найдем искомое количество тепла

$$\delta Q_P = T^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (91,5)$$

Таким образом, тепловой эффект растворения связан с зависимостью растворимости от температуры. Мы видим, что δQ_P просто пропорционально δn ; поэтому эта формула применима и к растворению любого конечного количества вещества (до тех пор, разумеется, пока раствор слабый). Количество тепла, поглощающееся при растворении n молекул, равно

$$Q_P = n T^2 \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (91,6)$$

Определим еще изменение объема при растворении, т. е. разность между объемом раствора и суммой объемов чистого растворяемого вещества и растворителя, в котором оно растворяется. Вычислим это изменение δV для растворения δn молекул. Объем есть производная от термодинамического потенциала по давлению. Поэтому изменение объема равно производной по давлению от изменения термодинамического потенциала:

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi. \quad (91,7)$$

Подставляя $\delta \Phi$ из (91,2), находим

$$\delta V = -T \delta n \frac{\partial}{\partial P} \ln c_0. \quad (91,8)$$

В заключение заметим, что формула (91,6) находится в соответствии с принципом Ле-Шателье. Предположим, например, что

¹⁾ Аналогичная формула для количества тепла при процессе, происходящем при постоянном объеме:

$$\delta Q_V = -T^2 \left(\frac{\partial \delta F}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_V. \quad (91,4a)$$

Q_R отрицательно, т. е. при растворении тепло выделяется. Рассмотрим насыщенный раствор; если его охладить, то, согласно принципу Ле-Шателье, растворимость должна повыситься так, чтобы произошло дальнейшее растворение. При этом выделится тепло, т. е. система как бы противодействует выводящему ее из равновесия охлаждению. То же самое следует и из (91,6), так как в данном случае $\partial c_0/\partial T$ отрицательно. Аналогичные рассуждения доказывают согласие с принципом Ле-Шателье и формулы (91,8).

Задачи

1. Найти максимальную работу, которая может быть произведена при образовании насыщенного раствора.

Решение. До растворения термодинамический потенциал чистого растворителя был $N\mu_0$, а чистого растворяемого вещества $n\mu'_0$. Потенциал всей системы был $\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu'_0$. После растворения термодинамический потенциал будет $\Phi_2 = N\mu_0 + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi$. Максимальная работа

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nT \ln \frac{n}{eN} + n(\mu'_0 - \psi) = nT \ln \frac{ec_0}{c}$$

(эту величину можно получить и интегрированием выражения (91,2)). Если образуется насыщенный раствор, т. е. $c = c_0$ и $n = Nc = Nc_0$, то

$$R_{\max} = nT = Nc_0T.$$

2. Найти минимальную работу, которую нужно произвести для того, чтобы, выделив из раствора с концентрацией c_1 часть растворителя, довести его концентрацию до c_2 .

Решение. До выделения термодинамический потенциал раствора был

$$\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1T \ln \frac{c_1}{e} + Nc_1\psi$$

(число молекул растворенного вещества было Nc_1 ; N — первоначальное число молекул растворителя). Для того чтобы довести концентрацию раствора до c_2 , надо выделить из него $N(1 - c_1/c_2)$ молекул растворителя. Сумма термодинамических потенциалов оставшегося раствора и выделенного растворителя дает

$$\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1T \ln \frac{c_2}{e} + Nc_1\psi.$$

Минимальная работа

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1T \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

§ 92. Растворы сильных электролитов

Метод разложения термодинамических величин по степеням концентрации, использованный в предыдущих параграфах, совершенно непригоден в важном случае растворов *сильных электролитов*, т. е. веществ, которые при растворении почти нацело