

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 растворимого 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

диссоциируют на ионы. Медленное убывание кулоновских сил взаимодействия между ионами с увеличением расстояния приводит к появлению членов, пропорциональных концентрации в степени более низкой, чем вторая (фактически — степени 3/2).

Легко видеть, что задача об определении термодинамических величин слабого раствора сильного электролита сводится к рассмотренной в § 78 задаче о полностью ионизованном газе (*P. Debye, E. Hückel, 1923*). В этом можно убедиться, отправляясь от основной статистической формулы для свободной энергии (31,5). Будем производить интегрирование в статистическом интеграле в два этапа. Сначала проинтегрируем по координатам и импульсам молекул растворителя. Тогда статистический интеграл примет вид

$$\int e^{-F(p, q)/T} d\Gamma,$$

где интегрирование распространяется теперь только по фазовому пространству частиц электролита, а $F(p, q)$ есть свободная энергия растворителя с «вставленными» в него ионами, координаты и импульсы которых играют роль параметров. Как известно из электродинамики, свободная энергия системы зарядов в среде (при заданных объеме и температуре последней) получается из энергии зарядов в пустом пространстве делением произведений каждых двух зарядов на диэлектрическую постоянную среды ϵ^1). Поэтому второй этап вычисления свободной энергии раствора совпадает с вычислениями, произведенными в § 78.

Таким образом, искомым вклад сильного электролита в свободную энергию раствора дается, согласно (78,12), выражением

$$-\frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{TV}\right)^{1/2} \left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2},$$

где суммирование производится по всем сортам ионов в растворе; в соответствии с обозначениями в этой главе посредством n_a обозначается полное число ионов сорта a (во всем объеме раствора). Этим же выражением определяется вклад в термодинамический потенциал, рассматриваемый при заданных температуре и давлении. Вводя молекулярный объем растворителя $v(P, T)$ посредством $V \approx Nv$, напомним термодинамический потенциал раствора в виде

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_a \left(n_a T \ln \frac{n_a}{z_a N} + n_a \psi_a \right) - \frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2} N \left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2}. \quad (92,1)$$

¹⁾ Это утверждение подразумевает, что расстояния между ионами велики по сравнению с молекулярными размерами. Но мы знаем из § 78, что в рассматриваемом приближении основной вклад в термодинамические величины происходит именно с этих расстояний.

По обычным правилам отсюда можно найти любые термодинамические свойства раствора электролита.

Так, для вычисления осмотического давления пишем химический потенциал растворителя:

$$\mu = \mu_0 - \frac{T}{N} \sum_a n_a + \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT} \right)^{1/2} \left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{N} \right)^{3/2}. \quad (92,2)$$

Подобно тому, как это было сделано в § 88, находим отсюда осмотическое давление (на границе с чистым растворителем):

$$\Delta P = \frac{T}{V} \sum_a n_a - \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{T} \right)^{1/2} \left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{V} \right)^{3/2}. \quad (92,3)$$

Тепловая функция раствора:

$$\begin{aligned} W &= -T^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = \\ &= N\omega_0 - T^2 \sum_a n_a \frac{\partial}{\partial T} \frac{\psi_a}{T} + \frac{2e^3}{3} \left(\frac{\pi}{N} \right)^{1/2} \left(\sum_a n_a z_a^2 \right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\epsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}} \right). \end{aligned} \quad (92,4)$$

Отсюда можно найти *теплоту растворения* Q , выделяющуюся при разведении раствора (при постоянных P и T) очень большим количеством растворителя (так что концентрация стремится к нулю). Это количество тепла дается изменением тепловой функции при процессе. Линейные по числу частиц члены, очевидно, выпадают из соответствующей разности, и мы находим из (92,4)

$$Q = \frac{2e^3 \pi^{1/2}}{3} N \left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{N} \right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\epsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}} \right). \quad (92,5)$$

Единственное условие применимости полученных формул состоит в требовании достаточной малости концентрации. Действительно, тот факт, что электролит является сильным, означает, что энергия притяжения между ионами различного сорта всегда меньше T . Отсюда следует, что энергия взаимодействия будет во всяком случае мала по сравнению с T на расстояниях, больших по сравнению с молекулярными. Между тем условие слабости раствора ($n \ll N$) означает именно, что среднее расстояние между ионами велико по сравнению с молекулярными размерами. Поэтому из этого условия автоматически следует соблюдение условия слабости взаимодействия, выражаемого неравенством

$$\frac{n}{V} \ll \left(\frac{\epsilon T}{z^2 e^2} \right)^3$$

(ср. (78,2)) и лежащего в основе принятых в § 78 приближений.

Задача

Найти изменение растворимости сильного электролита (которая предполагается малой) при добавлении в раствор определенного количества другого электролита (причем все ионы последнего отличны от ионов основного электролита).

Решение. Растворимость (т. е. концентрация насыщенного раствора) сильного электролита определяется уравнением

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ТВ}}(P, T) &= \sum_a \nu_a \mu_a = \\ &= T \sum_a \nu_a \ln \frac{n_a}{N} + \sum_a \nu_a \psi_a - \frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{NvT} \right)^{1/2} \left(\sum_a \nu_a z_a^2 \right) \left(\sum_b n_b z_b^2 \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $\mu_{\text{ТВ}}$ — химический потенциал чистого твердого электролита, а ν_a — число ионов сорта a в одной молекуле электролита. При добавлении к раствору посторонних ионов химические потенциалы собственных ионов изменятся благодаря изменению суммы $\sum n_b z_b^2$, в которую должны быть включены все присутствующие в растворе ионы. Определив растворимость c_0 посредством $n_a/N = \nu_a c_0$, мы найдем ее изменение путем варьирования выражения (1) при заданных P и T :

$$\delta c_0 = \frac{\pi^{1/2} e^3 \left(\sum n_b z_b^2 \right)^{1/2}}{2\varepsilon^{3/2} v^{1/2} T^{3/2} N^2 \sum_a \nu_a} \delta \left(\sum n_b z_b^2 \right).$$

Сумма под знаком вариации включает в себя только ионы добавленных сортов. Обратим внимание на то, что в рассмотренных условиях растворимость повышается.

§ 93. Смесь идеальных газов

Аддитивность термодинамических величин (таких, как энергия, энтропия и т. п.) имеет место лишь постольку, поскольку можно пренебречь взаимодействием отдельных частей тела. Поэтому для смеси нескольких веществ — например смеси нескольких жидкостей — термодинамические величины не будут равны суммам термодинамических величин отдельных компонент смеси.

Исключение представляет смесь идеальных газов, так как взаимодействием их молекул можно по определению пренебречь. Энтропия, например, такой смеси равна сумме энтропий каждого из входящих в состав смеси газов, как если бы других газов не было, а каждый из газов имел бы объем, равный объему всей смеси, и, следовательно, давление, равное парциальному давлению данного газа в смеси. Парциальное давление i -го газа P_i выражается через давление P всей смеси следующим образом:

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P, \quad (93,1)$$

где N — полное число молекул в смеси, а N_i — число молекул i -го газа. Поэтому согласно (42,7) энтропия смеси двух газов равна

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f'_1(T) - N_2 f'_2(T), \quad (93,2)$$