

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

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

или, согласно (42,8),

$$\begin{aligned} S &= -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi'_1(T) - N_2 \chi'_2(T) = \\ &= -(N_1 + N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_1 \chi'_1(T) - N_2 \chi'_2(T). \end{aligned} \quad (93,3)$$

Свободная энергия смеси равна, согласно (42,4),

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \quad (93,4)$$

Аналогично для потенциала Φ находим с помощью (42,6)

$$\begin{aligned} \Phi &= N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) = \\ &= N_1 (T \ln P + \chi_1) + N_2 (T \ln P + \chi_2) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}. \end{aligned} \quad (93,5)$$

Из этого выражения видно, что химические потенциалы обоих газов в смеси:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N}, \\ \mu_2 &= T \ln P_2 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N}, \end{aligned} \quad (93,6)$$

т. е. каждый из них имеет такой же вид, какой имел бы химический потенциал чистого газа с давлением P_1 или P_2 .

Отметим, что свободная энергия смеси газов (93,4) имеет вид

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T),$$

где F_1, F_2 — свободные энергии первого и второго газов как функции числа частиц, объема и температуры; для термодинамического же потенциала аналогичное равенство не справедливо — потенциал Φ смеси имеет вид

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.$$

Предположим, что мы имеем два различных газа с числами частиц N_1 и N_2 , находящихся в сосудах с объемами V_1 и V_2 , с одинаковыми температурами и одинаковыми давлениями. Затем оба сосуда соединяются и газы смешиваются, причем объем смеси делается равным $V_1 + V_2$, а давление и температура остаются, очевидно, прежними. Энтропия, однако, при этом меняется; действительно, до смешения энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, была

$$S_0 = N_1 \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f'_1(T) - N_2 f'_2(T).$$

После смешения энтропия согласно (93,2) есть

$$S = N_1 \ln \frac{e}{N_1} (V_1 + V_2) + N_2 \ln \frac{e}{N_2} (V_1 + V_2) - N_1 f'_1 - N_2 f'_2.$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

или, поскольку при одинаковых давлениях и температурах объемы пропорциональны числу частиц:

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \quad (93,7)$$

Эта величина положительна, т. е. энтропия при смешении увеличивается, как и должно было быть ввиду очевидной необратимости процесса. Величину ΔS называют *энтропией смешения*.

Если бы оба газа были одинаковы, то энтропия после соединения сосудов была бы

$$S = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f',$$

и поскольку $\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$ (в силу равенства давлений и температур), изменение энтропии было бы равно нулю.

Таким образом, изменение энтропии при смешении связано именно с различием молекул смешиваемых газов. Это соответствует тому, что необходимо затратить некоторую работу, для того чтобы отделить обратно молекулы одного газа от молекул другого.

§ 94. Смесь изотопов

Своеобразными «растворами» являются смеси различных изотопов (в любом агрегатном состоянии). Мы будем ниже говорить для простоты и определенности о смеси двух изотопов какого-либо элемента, хотя те же результаты относятся и к смеси любого числа изотопов, а также к сложным веществам (химическим соединениям), различные молекулы которых содержат различные изотопы.

В классической механике различие между частицами изотопов сводится к различию в их массах; законы же взаимодействия атомов изотопов совершенно одинаковы. Это обстоятельство позволяет весьма просто выразить термодинамические величины смеси через термодинамические величины чистых изотопов. При вычислении статистического интеграла смеси отличие сводится в основном к тому, что приходится делить элемент фазового объема не на $N!$,