

близка к некоторым из них, в показателе степени при e стоит отношение потенциальной энергии молекулы в сопоставляемых фазах (когда рассматриваются одни «сторонние» силы без учета взаимодействия между молекулами, распределение которых нас интересует) к величине kT . Если учитывать взаимодействие между частицами, то потенциальная энергия этого взаимодействия по теореме о вириале сил оказывается сопряженной с определенной молекулярно-кинетической энергией и с определенной долей объемной энергии p^0 . Полный учет всего этого методами статистической механики при исследовании тех или иных проявлений молекулярного взаимодействия, очевидно, должен приводить к тем же соотношениям, которые дает термодинамика.

10.4. Активность

Летучесть f и активность a общепринято трактовать как эффективное давление и эффективную концентрацию. Это в общем правильно, если в данном случае под «эффективностью» понимать просто замену реальных величин давления p и концентрации c воображаемыми, гипотетическими величинами f и a , причем такими, чтобы химический потенциал реальных веществ выражался через эти величины в точно такой же простой форме, в какой химический потенциал идеальных газов и идеальных растворов выражается через давление и концентрацию. Концентрацию наиболее принято измерять:

- 1) числом молей m в 1000 г растворителя («моляльность»);
- 2) числом молей c в 1 л раствора («молярность»);
- 3) мольными долями N . Каждой из этих мер концентрации соответствует своя шкала активности вещества в растворе, что сказывается, однако, только на выборе единицы активности, так как во всех случаях под активностью, следуя Льюису, понимают отношение летучести f вещества как компонента раствора рассматриваемого состава к летучести f^0 того же вещества при некотором фиксированном по составу стандартном состоянии:

$$a = \frac{f}{f^0}. \quad (10.44)$$

При этом предполагается, что в обоих сопоставляемых по (10.44) состояниях температура T одинакова и давление p на раствор неизменно.

Для реальных газов и их смесей в качестве стандартного состояния газа всегда принимается состояние, в котором летучесть газа $f^0 = 1 \text{ атм}$. Поэтому активность газов совпадает с их летучестью. Такое же совпадение активности с летучестью имело бы место и для всех чистых жидкостей и чистых твердых тел, если бы в качестве их стандартного состояния принималось то, для которого $f^0 = 1$. Нужно, однако, иметь в виду, что для чистых жидкостей и твердых тел в качестве их стандартного состояния принимают не такое, для которого их насыщенный α -пар имеет давление в 1 атм (т. е. $f^0 = 1$), а такое, в котором внешнее давление на жидкое или твердое тело $p = 1 \text{ атм}$, а это может соответствовать при комнатной температуре малому значению f^0 . Не важно, как реализовано давление p^0 ; можно вообразить, например, что оно производится поверхностью несжимаемой α -фазы.

Собственно, только для растворов понятие активности и представляет интерес. При этом целесообразность применения этого понятия существенно зависит от продуманного, удачного выбора стандартных состояний шкалы активностей для растворителей и для растворенных веществ. На первый взгляд это может показаться странным, но оказывается (как уже упоминалось вскользь на стр. 296), что для растворенных веществ в качестве стандартного состояния должно быть выбрано совсем иное состояние, чем для растворителей.

Из самого определения активности (10.44) следует, что в стандартном состоянии $a^\circ = 1$. Сейчас мы детальнее рассмотрим некоторые особенности этого состояния. Но предварительно проанализируем переход от стандартного состояния шкалы летучестей $f^\circ = 1$ к нормальному стандартному состоянию шкалы активностей $a^\circ = 1$. Химические потенциалы в этих двух состояниях обозначим соответственно через $(\mu_i^\circ)_{f=1}$ и $(\mu_i^\circ)_{a=1}$. Химический потенциал интересующего нас состояния i -го компонента в растворе пусть будет μ_i (он является функцией T , p и состава раствора); если f — летучесть i -го вещества в этом состоянии, то по формуле (10.2)

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{f=1} + RT \ln f_i,$$

По этой же самой формуле химический потенциал i -го вещества в состоянии, которое выбрано стандартным для шкалы активностей, может быть записан так:

$$(\mu_i^\circ)_{a=1} = (\mu_i^\circ)_{f=1} + RT \ln f_i^\circ.$$

Если из этого последнего уравнения мы определим $(\mu_i^\circ)_{f=1}$ и подставим в предыдущее, то получим

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{a=1} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}, \quad (10.45)$$

или

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{a=1} + RT \ln a_i. \quad (10.45')$$

Выбор стандартного состояния подчинен еще двум требованиям: 1) чтобы уравнение (10.45') служило обобщением классической теории идеальных (совершенных) растворов и полностью охватывало эту теорию; в стандартном состоянии и при приближении к нему активность должна совпадать с мольной долей компонента; 2) при указанном переходе к идеальным разбавленным растворам уменьшение концентрации растворенного вещества не должно сопровождаться ни тепловым эффектом разбавления, ни изменением парциального объема, ни какими-либо другими проявлениями межмолекулярного взаимодействия. Первое из указанных требований приводит к неодинаковым следствиям для растворителя и для растворенных веществ. Разбавленный раствор тем ближе к идеальному, чем он ближе к чистой фазе растворителя, т. е. чем ближе мольная доля растворителя к единице. В противоположность этому в идеальных, бесконечно разбавленных растворах мольная доля любого растворенного вещества стремится к нулю. Стало быть, нужно, чтобы в (10.45')

$$\begin{aligned} &\text{для растворителей } a \rightarrow N, \text{ когда } N \rightarrow 1, \\ &\text{для растворенных веществ } a \rightarrow N, \text{ когда } N \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (10.46)$$

Соотношения (10.46) подсказали Льюису, как нужно переписать формулу (10.45'), чтобы она могла служить более удобной основой термодинамики растворов. Для этого полезно вместо активности ввести в (10.45') коэффициент активности — отношение активности компонента к мольной доле этого компонента: $\gamma = a/N$. Тогда (10.45') приобретает вид

$$\mu_i = (\mu_i^\circ)_{\gamma=1} + RT \ln \gamma_i. \quad (10.47)$$

Здесь для шкалы коэффициентов активности (по мольным долям) выбор стандартных состояний определяется, согласно (10.46), соотношениями

$$\begin{aligned} &\text{для растворителей } (a/N)_{N \rightarrow 1} \rightarrow 1; \\ &\text{для растворенных веществ } (a/N)_{N \rightarrow 0} \rightarrow 1. \end{aligned} \quad (10.46')$$

Для растворителей стандартным состоянием остается чистая фаза растворителя. За стандартное состояние растворенных веществ принимается уже упоминавшееся выше гипотетическое идеальноегазовое состояние данного растворенного вещества в исследуемом растворителе. При этом предполагается, что парциальные энтальпия, объем и теплоемкость растворенного вещества в этом стандартном состоянии имеют такую же величину, как в бесконечно разбавленном растворе. Значение коэффициента активности $\gamma = 1$ для какого-либо состояния раствора как раз и свидетельствует, что в этом состоянии нет отступлений в свойствах раствора от идеального раствора. Можно наглядно представить себе стандартное состояние растворенного вещества, если на основе принципа термодинамической допустимости воспользоваться воображаемой ω -фазой (см. стр. 202). Но энергия взаимодействия частиц разных растворенных веществ с растворителем различна, и поэтому для каждого случая пришлось бы вводить в рассмотрение особый вариант ω -фазы, что делает такой подход не столь уже привлекательным.

Представление об активности, казалось бы, не более сложно, чем о летучести. Поэтому ничто не должно бы препятствовать такому же отчетливому пониманию активности (с помощью α - или ω -фазы), какое легко достигается для летучести. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что активность — понятие более гибкое, более многообразное, чем летучесть. Два обстоятельства затрудняют интерпретацию активности, делают ее трактовку неоднозначной. Во-первых, активность вещества, как компонента раствора, при каком-либо заданном состоянии раствора имеет различные численные значения для разных шкал измерения концентрации. Это связано с тем, что, во-вторых, величина активности зависит от выбора стандартного состояния, для которого $a^\circ = 1$, причем в качестве стандартного состояния растворенного вещества приходится принимать совершенно нереальное (или, как скромно говорят, «гипотетическое») состояние, в котором при немалой концентрации (1 моль/л) свойства раствора тождественны свойствам бесконечно разбавленного раствора.

Попытаемся возможно отчетливее представить себе активность хотя бы для одного из вариантов использования этого понятия. Пусть концентрация измеряется числом молей c в 1 л раствора (если v — объем, измеренный в литрах и содержащий один моль, то $c = 1/v$), и допустим, что в качестве стандартного состояния избрано такое, для которого равновесный α - (или ω -) пар интересующего нас компонента раствора имеет концентрацию, равную единице. При указанном выборе стандартного состояния летучесть в нем $f = RT/v^\alpha$ и, стало быть, по (10.44) активность $a = 1/v_{\text{равн}}^* = c_{\text{равн}}^*$. Итак, активность какого-либо вещества в растворе — это концентрация равновесного, иначе говоря, насыщенного α - (или ω -) пара этого вещества. Почему здесь приходится несколько уклончиво ссылаться на α -фазу, упоминая одновременно ω -фазу? Только потому, что $c^\circ = 1$, как требуется для равновесного идеализированного пара в стандартном состоянии; это для α -фазы слишком большая концентрация. Вместе с тем ω -фаза по определению только тем и отличается от α -фазы, что равновесная концентрация в ней тем более велика, чем большее значение мы приписываем энергии, с которой втягиваются в нее молекулы из α -фазы.

Руководствуясь поясненной трактовкой активности a , обратимся к (10.42). В этой формуле f/RT можно, согласно сказанному выше, заменить через a ; величина v в данном случае означает объем раствора, содержащий один моль растворенного вещества, так что $1/v$ представляет собой концентрацию c рассматриваемого вещества в растворе:

$$a = c \exp \left(- \frac{A_0 - A_{\text{равн}}}{RT} \right). \quad (10.48)$$

Здесь A , в отличие от (10.42), имеет смысл работы, затрачиваемой на перемещение одного моля рассматриваемого вещества из исследуемого раствора

в ω -фазу, молекулярный потенциал которой определен условием, что для стандартного состояния, выбранного нами более или менее произвольно, концентрация равновесного ω -пара равна c° (и, в частности, $c^\circ = 1$).

10.5. Методы вычисления активности

Всесторонний анализ довольно многочисленных способов вычисления активности составляет один из главных разделов современной термодинамической теории растворов. Нужные сведения можно найти в специальных руководствах. Ниже кратко рассмотрены только некоторые простейшие методы определения активности.

Вычисление активности растворителей по давлению их насыщенных паров. Если достаточно изучены летучесть чистой фазы растворителя f° и ее уменьшение, вызываемое наличием растворенных веществ, то активность растворителя вычисляется прямо по отношению (10.44). Давление насыщенного пара растворителя часто существенно отличается от летучести ($p_{\text{нас}}^{\text{пар}} \neq f$). Но опыт, да и теоретические соображения показывают, что отклонение давления пара от летучести (если говорить об отношении p к f) остается приблизительно одинаковым для растворов не слишком большой концентрации. Поэтому приближенно

$$a \approx \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\text{нас. пар}}, \quad (10.49)$$

где p_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем, тогда как p — давление насыщенного пара растворителя над раствором. Поскольку понижение давления насыщенного пара над растворами хорошо изучено для многих растворителей, то соотношение (10.49) оказалось практически одним из наиболее удобных для вычисления активности растворителей.

Вычисление активности растворенного вещества по равновесию в двух растворителях. Пусть вещество В растворено в двух не смешивающихся друг с другом растворителях А и А'. И допустим, что активность В в А (как функция концентрации В) изучена; обозначим ее a_A . Тогда нетрудно вычислить активность $a_{A'}$ того же вещества В в другом растворителе А' для всех равновесных концентраций. Понятно, что при этом нужно исходить из равенства химических потенциалов вещества В в равновесных фазах А и А'. Однако равенство потенциалов не означает, что равны активности. Действительно, стандартные состояния В в растворах А и А' не одинаковы; они различаются разной энергией взаимодействия частиц вещества В с растворителями А и А', и эти стандартные состояния, вообще говоря, не равновесны друг с другом. Поэтому не одинаковы и летучести В в этих стандартных состояниях ($f_{A'}^\circ \neq f_A^\circ$). Но для рассматриваемых нами равновесных концентраций В в А и А' летучести В в этих фазах тождественны ($f_{A'} = f_A$) при равн. Поэтому для всех равновесных концентраций отношение активностей обратно пропорционально отношению летучестей В в стандартных состояниях

$$\frac{a_A}{a_{A'}} = \frac{f_{A'}^\circ}{f_A^\circ}. \quad (10.50)$$

Этот простой и удобный способ вычисления активности вещества в одном растворителе по активности того же вещества в другом растворителе становится неточным, если один из этих растворителей заметно смешивается с другим.

Определение активности металлов измерением электродвижущей силы гальванического элемента. Следуя Льюису [А — 16], поясним этот способ на примере твердых растворов меди и серебра. Пусть один из электродов гальванического элемента изготовлен из совершенно чистой меди, а другой