

в  $\omega$ -фазу, молекулярный потенциал которой определен условием, что для стандартного состояния, выбранного нами более или менее произвольно, концентрация равновесного  $\omega$ -пара равна  $c^\circ$  (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  $f^\circ$  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

электрод — из твердого раствора меди и серебра интересующей нас концентрации меди. Вследствие неодинаковых значений химического потенциала меди в этих электродах возникает электродвижущая сила та, которая при валентности носителей тока электролита  $z$  (для растворов окисной меди  $z = 2$ , для закисной меди  $z = 1$ ) связана с разностью химических потенциалов меди соотношением

$$-z\Phi E = \Delta\mu_{\text{Cu}} = RT \ln \frac{a}{a^\circ}, \quad (10.51)$$

где  $\Phi$  — число Фарадея; активность чистой фазы меди  $a^\circ = 1$ . Приняв во внимание численные значения  $\Phi$  и  $R$ , (10.51) можно переписать так ( $T = 298,15^\circ \text{K}$ ):

$$E = -\frac{0,000198T}{z} \lg a. \quad (10.51')$$

**Вычисление активности растворителя по активности растворенного вещества.** Для бинарного раствора (вещества В в растворителе А) по уравнению Гиббса — Дюгема (7.81) при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  с учетом (10.45')

$$d \ln a_A = -\frac{N_B}{N_A} d \ln a_B. \quad (10.52)$$

Поскольку в данном случае  $N_A + N_B = 1$ , то  $dN_A = -dN_B$ , и поэтому

$$d \ln N_A = -\frac{N_B}{N_A} d \ln N_B.$$

Прибавляя это соотношение к (10.52), получаем

$$d \ln \frac{a_A}{N_A} = -\frac{N_B}{N_A} d \ln \frac{a_B}{N_B}.$$

Интегрируем это выражение от чистой фазы растворителя  $N_A^\circ = 1$ , когда  $N_B = 0$ , до концентрации растворенного вещества  $N_B$ . Учитывая, что для стандартного состояния растворителя  $a_A^\circ/N_A^\circ = 1$ , находим

$$\ln \frac{a_A}{N_A} = -\int_0^{N_B} \frac{N_B}{N_A} d \ln \frac{a_B}{N_B}. \quad (10.52')$$

Таким образом, если известна зависимость активности растворенного вещества В от его мольной доли, то графическим интегрированием (10.52') можно вычислить активность растворителя.

**Вычисление активности растворенного вещества по активности растворителя.** Нетрудно убедиться, что для вычисления активности растворенного вещества получается формула

$$\ln \frac{a_B}{N_B} = -\int_0^{N_A} \frac{N_A}{N_B} d \ln \frac{a_A}{N_A}, \quad (10.53)$$

симметричная (10.52). Однако в данном случае оказывается, что графическое интегрирование трудно выполнить с удовлетворительной точностью. Льюис нашел выход из этого затруднения [А — 16]. Он показал, что подстановка простой функции

$$h = \frac{N_A}{N_B} \ln a_A + 1$$

приводит формулу (10.53) к виду, удобному для графического интегрирования:

$$\ln \frac{a_B}{m} = -h - \int_0^m \frac{h}{m} dm. \quad (10.53')$$

Здесь  $m$  — число молей вещества В в 1000 г растворителя А. Если  $M_A$  — молекулярный вес растворителя, то

$$h = \frac{1000}{M_A} \frac{1}{m} \ln a_A + 1.$$

**Вычисление активности растворителя по точкам отвердевания раствора.** Выше была рассмотрена зависимость активности от состава растворов, причем предполагалось, что температура и давление постоянны. Именно для анализа изотермических изменений состава растворов представление об активности наиболее полезно. Но в некоторых случаях важно знать, как изменяется активность с температурой. На использовании температурного изменения активности основан один из наиболее важных способов определения активностей — по температурам отвердевания растворов. В дифференциальной форме получить зависимость активности от температуры нетрудно. Для этого достаточно сопоставить работу изменения состава раствора при  $T = \text{const}$  от стандартного состояния до концентрации  $N_i$  с работой того же процесса при  $T + dT = \text{const}$ , или же просто повторить рассуждения, приводящие для летучести к формуле (10.12).

Химический потенциал растворов аналитически определяется через активность в точности так же, как для чистых фаз через летучесть. Поэтому для активностей получается та же формула (10.12), в которой место  $H^\circ$  занимает разность парциальных энтальпий  $i$ -го компонента в рассматриваемом состоянии и в его стандартном состоянии:

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} = \frac{\bar{H}_i - H_i^\circ}{RT^2}. \quad (10.54)$$

Здесь производная по температуре берется при неизменном составе раствора и постоянном внешнем давлении. Если известны парциальные теплоемкости, то по соотношению  $C_p = \partial H / \partial T$  можно принять

$$\bar{H}_i - \bar{H}_i^\circ \approx (\bar{H}_0^\circ)_i + (\bar{C}_p - C_p^\circ)_i T,$$

что после подстановки в (10.54) и интегрирования приводит к формуле

$$\ln \frac{a_i}{N_i} \approx \frac{(\bar{H}_0^\circ)_i}{RT} - (\bar{C}_p - C_p^\circ)_i \ln T + \text{const}. \quad (10.55)$$

Льюис показал на примерах [А — 16], что для металлических растворов приближенное уравнение (10.55) пригодно с точностью до нескольких процентов в интервале температур 300—600° К.

Применим формулу (10.54) к растворителю А бинарного раствора вблизи точки отвердевания раствора, т. е. считая, что  $T \approx T_{\text{отв}}$ . Более высокую точку плавления чистой твердой фазы растворителя обозначим через  $T_{\text{пл}}$ , а понижение точки отвердевания раствора обозначим  $\vartheta$ :

$$\vartheta = T_{\text{пл}}^\circ - T_{\text{отв}} \quad \text{и} \quad dT_{\text{отв}} = -d\vartheta.$$

Если в качестве стандартного состояния принять чистую твердую фазу, то величина  $\bar{H}_A - \bar{H}_A^\circ$  будет означать приращение парциальной энтальпии одного моля растворителя при плавлении, т. е. парциальную теплоту плавления.

ния  $L_A^{пл}$ . Таким образом, по (10.54)

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} = - \frac{L_A^{пл}}{RT^2}. \quad (10.56)$$

Если принять, что

$$L_A^{пл} = (L_A^{пл})^\circ + (C_p^ж - C_p^т)_A (T - T_{пл}^\circ),$$

где  $(L_A^{пл})^\circ$  — мольная теплота плавления чистого растворителя при  $T_{пл}^\circ$ , а  $C_p^ж$  и  $C_p^т$  — теплоемкости вещества А в жидком и твердом состояниях, и если при интегрировании (10.56) воспользоваться разложением подынтегральной функции в ряд, то получается [А — 5, 16]

$$\ln a_A = \frac{(L_A^{пл})^\circ \phi}{R (T_{пл}^\circ)^2} + \frac{\phi^2}{(T_{пл}^\circ)^2} \left[ \frac{(L_A^{пл})^\circ}{RT_{пл}^\circ} - \frac{1}{2} \frac{(C_p^ж - C_p^т)_A}{R} + \dots \right]. \quad (10.57)$$

Для воды как растворителя коэффициент при  $\phi$  в первом члене правой части равен  $(1/103) (\text{°K})^{-1}$ .

**Вычисление активности растворенного вещества по точкам отвердевания раствора.** Подобно тому, как это было сделано при выводе формулы (10.52), воспользуемся уравнением Гиббса — Дюгема; применим его для бинарного раствора, но, в отличие от вывода формулы (10.52), не будем переходить от числа молей  $m_A$  и  $m_B$  к мольным долям. Тогда получим

$$d \ln a_B = - \frac{m_A}{m_B} d \ln a_A.$$

Совмещая это с (10.56), находим

$$d \ln a_B = \frac{m_A}{m_B} \frac{L_A^{пл}}{RT^2} dT. \quad (10.58)$$

Далее, будем иметь в виду раствор, содержащий указанные числа молей в 1000 г растворителя, имеющего молекулярный вес  $M_A$ . В этом случае  $m_A = 1000/M_A$ . Заметим, что для растворов в воде коэффициент при  $dT/m_B$  в (10.58) получается равным  $(1/1,86) (\text{°K})^{-1}$ . Для интегрирования (10.58) вводят, следуя Льюису, вспомогательную величину

$$j = 1 - \frac{\phi}{1,85m_B}.$$

(Для растворов не в воде, а в каком-либо другом растворителе вместо 1,86 подставляется соответствующее значение криоскопической константы.) В итоге получается [А — 16]

$$\ln \frac{a_B}{m_B} = - j - \int_0^{m_B} j d \ln m_B. \quad (10.59)$$

Если для рассматриваемого интервала концентраций отношение  $j/m_B$  остается приблизительно постоянным, что наблюдается для растворов некоторых неэлектролитов, то правая часть в (10.59) оказывается равной  $-2j$ .

**Вычисление активности растворителя по осмотическому коэффициенту.** Еще в 1887 г. (через 10 лет после открытия осмотического давления Пфедфером) Вант-Гофф дал трактовку осмотического давления, сохранившую свое значение до настоящего времени. Допустим, что раствор веществ В, С, ... в растворителе А отделен от чистой фазы растворителя А перегородкой, которая идеально проницаема для растворителя и совершенно непроницаема для растворенных веществ. Если эта перегородка подвижна подобно пор-

пнию, то она будет оттесняться парциальным давлением растворенных веществ В, С, ... и чистый растворитель А будет проникать через эту перегородку-поршень в раствор, разбавляя его. Чтобы этого не случилось, нужно оказать на полупроницаемую перегородку-поршень некоторое давление  $\pi$ , которое способно удерживать перегородку от перемещения и которое, таким образом, при контакте через перегородку раствора и чистого растворителя сохраняет неизменной концентрацию раствора. Это избыточное давление  $\pi$  на растворитель в растворе и есть *осмотическое давление* растворителя. Так как полупроницаемую перегородку стремятся оттеснить налетающие на нее молекулы растворенных веществ, то осмотическое давление  $\pi$  на растворитель А равно сумме парциальных давлений в растворе всех веществ В, С, ..., растворенных в А.

Если  $v$  — объем раствора, содержащий  $\sum m_i$  молей растворенных веществ (которые, распадаясь на ионы, дают  $\sum \nu_i m_i$  молей ионов), то для идеального раствора

$$\pi = \left( \sum \nu_i m_i \right) \frac{RT}{v}.$$

Пусть в объеме  $v$  находится  $m_A$  молей растворителя А. Обозначим через  $v_A^1$  объем, приходящийся на один моль растворителя, а через  $v^1$  — объем на один моль раствора. Тогда

$$v = m_A v_A^1 = (m_A + \sum \nu_i m_i) v^1,$$

и поэтому

$$\pi = \frac{\sum \nu_i m_i}{m_A} \frac{RT}{v_A^1} = (1 - N_A) \frac{RT}{v^1}. \quad (10.60)$$

Отклонение от идеального газовых законов состояния растворенных веществ (отклонение от идеальности реальных растворов) учитывают *осмотическим коэффициентом*  $\varphi$ :

$$\pi = \varphi \frac{\sum \nu_i m_i}{m_A} \frac{RT}{v_A^1}. \quad (10.60')$$

Льюис предложил [А — 16], а Гуггенгейм [А — 5] и другие исследователи развили соображения, которые хотя и вызывают некоторую неудовлетворенность недостаточной убедительностью аргументации, но приводят все же к подтверждающемуся соотношению между активностью растворителя (в шкале мольных долей) и осмотическим коэффициентом

$$\ln a_A \approx - \frac{\sum \nu_i m_i}{m_A} \varphi. \quad (10.61)$$

Например, для раствора двух молей КСl ( $\nu m = 4$ ) в 1000 г воды ( $m_A = = 1000/18 = 55,5$ ) осмотический коэффициент  $\varphi = 0,912$  и тогда  $\ln a_A = = - 0,0657$ , т. е.  $a_A = 0,936$ .

## 10.6. Коэффициенты активности для разных шкал концентраций

В экспериментальных исследованиях концентрацию обычно измеряют числом молей  $m$  растворенного вещества в 1000 г растворителя. Поэтому и коэффициенты активности  $\gamma$  чаще всего применяют для этой шкалы мольно-весовых концентраций. Но в расчетных исследованиях всегда удобнее пользоваться шкалой активностей  $a$  в мольных долях. Нередко, однако, приходится применять и другие шкалы концентраций, в особенности мольнообъем-