

шню, 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-

ную. Поэтому необходимо разобраться в главных соотношениях, существующих между величинами

$$\gamma_m = \frac{a_m}{m}, \quad \gamma_N = \frac{a_N}{N} \quad \text{и} \quad \gamma_c = \frac{a_c}{c}. \quad (10.62)$$

Шкалы активностей не совпадают ( $a_m \neq a_N \neq a_c$ ) и в еще большей мере различаются коэффициенты активности.

Когда шкала не оговорена, то обычно подразумевают активность  $a_N$  в шкале мольных долей (ее записывают без индекса  $N$ ) и коэффициент активности  $\gamma_m$  для мольновесовых концентраций (его также записывают без индекса; коэффициент активности в мольных долях нередко обозначают вместо  $\gamma$  через  $f$ ). Чтобы вывести формулы пересчета величин  $a$  и  $\gamma$  от одной шкалы к другой, предварительно нужно рассмотреть соотношения между шкалами концентрации. Для краткости ограничимся бинарными растворами; обобщение на любое число растворенных веществ не представляет труда.

Если в 1000 г растворителя А, имеющего молекулярный вес  $M_A$ , содержится  $m$  молей растворенного вещества В и каждый из них распадается на  $\nu$  молей ионов (когда распада нет,  $\nu = 1$ ), то общее число молей в рассматриваемом растворе будет

$$\nu m + \frac{1000}{M_A}$$

и, следовательно, мольные доли:

$$N_B = \frac{m}{\nu m + \frac{1000}{M_A}}, \quad (10.63)$$

$$N_A = \frac{1000/M_A}{\nu m + \frac{1000}{M_A}} = \frac{1}{1 + 0,001\nu m M_A}.$$

Чтобы выявить связь шкалы объемных концентраций  $c$  и весовых  $m$ , рассуждаем так. Пусть в 1 л раствора имеются  $c$  молей растворенного вещества В, молекулярный вес которого  $M_B$ . Это значит, что в литре раствора содержится  $cM_B$  г растворенного вещества В и  $x$  г растворителя А. Тогда удельный вес раствора

$$d = \frac{cM + x}{1000} \text{ г/см}^3.$$

Отсюда

$$x = 1000d - cM_B.$$

Ту же величину  $x$  можно определить из пропорции

$$\frac{c}{x} = \frac{m}{1000}.$$

Итак,

$$x = 1000d - cM_B = \frac{1000c}{m}.$$

Следовательно,

$$m = \frac{c}{d - 0,001cM_B}. \quad (10.64)$$

Теперь, чтобы вывести соотношения между коэффициентами активности в разных шкалах, сопоставим выражения по (10.45') и (10.62) для изменения химического потенциала при изотермическом изменении состава от рассмат-

риваемого состояния  $(m, c, N)$  до некоторого состояния  $(m^*, c^*, N^*)$ . Когда концентрации  $V$  малы, как для весьма разбавленного раствора, для которого  $\gamma_m^* = \gamma_N^* = \gamma_c^* = 1$ , получим

$$\mu - \mu^* = RT \ln \frac{a}{a^*} = RT \ln \frac{\gamma_m m}{m^*} = RT \ln \frac{\gamma_N N}{N^*} = RT \ln \frac{\gamma_c c}{c^*}.$$

Стало быть,

$$\gamma_m \frac{m}{m^*} = \gamma_N \frac{N}{N^*} = \gamma_c \frac{c}{c^*}. \quad (10.65)$$

Из (10.64) заключаем, что когда  $c \rightarrow 0$  (и поэтому  $d \rightarrow 0$ ),  $\frac{c^*}{m^*} = d_0$ . Следовательно, по (10.65)

$$\gamma_c = \frac{m d_0}{c} \gamma_m. \quad (10.66)$$

Аналогично из (10.63) заключаем, что

$$\left(\frac{m}{N}\right)_B = \nu m + \frac{1000}{M_A} \quad \text{и} \quad \left(\frac{N^*}{m^*}\right)_B = \frac{M_A}{1000}.$$

А так как по (10.65)

$$\left(\frac{\gamma_N}{\gamma_m}\right)_B = \left(\frac{m}{N}\right)_B \left(\frac{N^*}{m^*}\right)_B,$$

то

$$\gamma_N = \gamma_m (1 + 0,001 \nu m M_A) = \frac{1}{N_A} \gamma_m. \quad (10.67)$$

Нетрудно убедиться, что те же соотношения (10.66) и (10.67) получаются и для коэффициентов активности растворителей. (Повторяя для растворителя приведенный вывод, нужно только учесть, что в этом случае  $N_A^* \rightarrow 1$  и  $m_A = m_A^* = 1000/M_A$ .) Подставив в (10.66) и (10.67) выражения коэффициентов активности из (10.62), получаем, что как для растворенных веществ, так и для растворителей

$$a_c = d_0 a_m, \quad a_m = m_A a_N. \quad (10.68)$$

Мы видим, таким образом, что значения активности в сопоставляемых шкалах пропорциональны друг другу, причем коэффициенты пропорциональности не зависят от концентрации раствора. Полезно обратить внимание, что по (10.68) активность растворителя по шкале мольных долей совпадает с коэффициентом активности растворителя по шкале мольневесовых концентраций. По этой причине в таблицах нередко указывают для растворенных веществ  $\gamma$  (опуская индекс  $m$ ), а для растворителей  $a$  (опуская индекс  $N$ ).

## 10.7. Коэффициенты активности ионов

В некоторой мере условно можно химический потенциал растворенного вещества — сильного электролита — представить как сумму химических потенциалов ионов. А именно, если один моль электролита дает  $\nu^+$  молей катионов и  $\nu^-$  молей анионов, то

$$\mu = \nu^+ \mu_+ + \nu^- \mu_-. \quad (10.69)$$

Если  $z_+$  и  $z_-$  — заряды ионов, то по условию электронейтральности раствора

$$\nu^+ z_+ + \nu^- z_- = 0.$$

Применяя к химическим потенциалам ионов формулу (10.45'), мы вводим этим активности ионов  $a_+$  и  $a_-$ . Здесь и далее будем применять шкалу моль-