

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ
РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 30 XII 1950)

Мы уже указывали^(1, 2) на необходимость разработки теории растворов, «отражающей общие свойства всех растворов — от жидких элементов нулевой группы до твердых растворов солей и металлов»⁽²⁾.¹

Элементарные статистические соображения показывают, что термодинамической величиной, отражающей характер взаимодействий между молекулами системы, являются коэффициенты активности ее компонентов⁽³⁾. Поэтому здесь мы рассмотрим свойства коэффициентов активности, вытекающие из классификации растворов, основанной на существовании различных типов растворимости. Пока мы ограничимся двойными системами и рассмотрим типы растворимости и термодинамические определения растворителя и растворенного вещества.

Существуют 4 типа растворимости: 1) растворимость обоих компонентов ограничена, т. е. возможно термодинамическое равновесие смеси с их чистыми фазами; 2) растворимость обоих компонентов ограничена, но смесь не может быть в равновесии с чистыми компонентами, а только с их смесью иного состава; 3) растворимость одного из компонентов ограничена, раствор может быть в равновесии только с ним, растворимость второго компонента безгранична; 4) растворимость обоих компонентов не ограничена и смесь не может находиться в равновесии ни с чистыми компонентами, ни с их смесью любого состава, кроме данного.

Покажем, что эти определения позволяют предсказать основные свойства коэффициентов активности компонентов в смеси данного типа.

Из определений 1—4 следует, что компоненты могут быть неравновесными в отношении их равновесия в чистом виде со смесью. Мы предлагаем называть растворителем тот компонент, который ни при каком конечном значении его концентрации не может быть в равновесии со смесью. Компонент, могущий при некоторой конечной концентрации быть в равновесии со смесью, мы будем называть растворенным веществом. Эти определения в большинстве случаев совпадают с общепринятыми, учитывавшими, повидимому, интуитивно способность растворенного вещества давать насыщенный раствор. Преимущество такого определения растворителя и растворенного вещества заключается в его определенности. Например, в водных растворах $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2$, растворимость которых возрастает до полной смешиваемости при $T > T_{\text{пл}}$, H_2O всегда будет растворителем, даже если ее количество равно несколько десятитысячным процентам.

1. Если растворимость обоих компонентов ограничена, то мы имеем следующие условия:

$$\mu_1^0 = \mu_{1 \text{ нас}}', \quad \mu_1^0 > \mu_1', \quad \mu_2^0 = \mu_{2 \text{ нас}}', \quad \mu_2^0 > \mu_2', \quad (1)$$

где μ_i^0 обозначает химический потенциал индивидуального вещества, μ_i' — того же вещества в смеси, а $\mu_{i \text{ нас}}'$ — в точке насыщения. Кроме того, если обозначить $\mu_{i \text{ нас } j}$ значение μ для компонента i в смеси, насыщенной по отношению компонента j , мы имеем:

$$\mu_{1 \text{ нас } 2}' < \mu_1', \quad \mu_{2 \text{ нас } 1}' < \mu_2'. \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, если обозначить a_i — активность, f_i — коэффициент активности и c_i — молярную дробь:

$$a_1^0 = a_{1 \text{ нас}}', \quad a_1^0 > a_1', \quad a_2^0 > a_2', \quad a_2^0 = a_{2 \text{ нас}}'; \quad (3)$$

$$a_{1 \text{ нас } 2}' < a_1', \quad a_{2 \text{ нас } 1}' < a_2', \quad (4)$$

и поэтому:

$$\frac{1}{c_{1 \text{ нас}}'} \leq \frac{f_1'}{f_1^0} < \frac{1}{c_1'}, \quad \frac{f_2'}{f_{2 \text{ нас } 1}'} < \frac{c_{2 \text{ нас } 1}'}{c_2'} < 1; \quad (5)$$

$$\frac{1}{c_{2 \text{ нас}}'} \leq \frac{f_2'}{f_2^0} < \frac{1}{c_2'}, \quad \frac{f_1'}{f_{1 \text{ нас } 2}'} < \frac{c_{1 \text{ нас } 2}'}{c_1'} < 1. \quad (6)$$

Т. е., если мы выбираем за состояние отсчета насыщенный раствор одного из компонентов, то относительный коэффициент активности этого компонента будет всегда больше обратной величины растворимости, а следовательно, и единицы. Для второго компонента относительный коэффициент активности будет всегда меньше единицы. Оба компонента равноправны, поэтому при изменении состояния отсчета все соотношения обращаются.

2. В случае образования двух фаз при ограниченной взаимной растворимости условия несколько меняются, так как каждая из фаз неустойчива по отношению к компонентам в чистом виде. Следовательно, в точке равновесия фаз:

$$\mu_{1 \text{ равн}}' = \mu_{1 \text{ равн}}'' (c_1'' > c_1'), \quad \mu_{2 \text{ равн}}' = \mu_{2 \text{ равн}}'' (c_2'' < c_2'). \quad (7)$$

Но

$$\begin{aligned} \mu_{1 \text{ равн}}' &> \mu_1' && \text{при всех } c_1' < c_{1 \text{ равн}}', \\ \mu_{2 \text{ равн}}' &> \mu_2' && \text{» » } c_2'' < c_{2 \text{ равн}}', \end{aligned} \quad (8)$$

поэтому мы можем считать компонент 1 растворителем в фазе'', а компонент 2 — в фазе'. Из (7) и (8) следует:

$$\begin{aligned} a_{1 \text{ равн}}' &= a_{1 \text{ равн}}'', \quad a_{2 \text{ равн}}' = a_{2 \text{ равн}}'', \\ a_{1 \text{ равн}}'' &> a_1'' > a_1^0, \quad a_{2 \text{ равн}}'' > a_2'' > a_2^0; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{f_2'}{f_2^0} > \frac{1}{c_2'}, \quad \frac{f_1'}{f_1^0} > \frac{1}{c_1'}. \quad (10)$$

Условия для первого компонента в фазе'' и второго в фазе' отличаются от (5) и (6) тем, что их предельные концентрации при $c_2'' \rightarrow 1$

и $c'_1 \rightarrow 1$ стремятся к $c'_{1\infty} \rightarrow 0$ и $c''_{2\infty} \rightarrow 0$. Поэтому при выборе за состояние отсчета растворителя для растворенного вещества мы автоматически выбираем бесконечно разведенный раствор, неустойчивый по отношению к раствору любой конечной концентрации, откуда следует:

$$a'_{1\infty} > a'_1, \quad a''_{2\infty} > a''_2; \quad (11)$$

$$\frac{f_1}{f_{1\infty}} < \frac{c'_{1\infty}}{c_1} < 1, \quad \frac{f_2}{f_{2\infty}} < \frac{c''_{2\infty}}{c_2} < 1. \quad (12)$$

3. Имеется одна фаза. Компоненты не равноправны, растворимость одного из них ограничена. Тогда:

$$\mu_1 = \mu_1^0, \quad \mu_2 < \mu_2^0, \quad \mu_1 < \mu_{1\infty}; \quad (13)$$

$$1 < \frac{f_2}{f_2^0} < \frac{1}{c_2}, \quad \frac{f_1}{f_{1\infty}} < \frac{c_{1\infty}}{c_1} \leq 1. \quad (14)$$

4. Компоненты смешиваются во всех отношениях и равноправны. Выбор состояния отсчета произволен.

$$\mu_1 < \mu_1^0, \quad \mu_2 < \mu_2^0; \quad (15)$$

$$1 < \frac{f_1}{f_1^0} < \frac{1}{c_1}, \quad \frac{f_2}{f_{2\infty}} \leq 1, \quad 1 < \frac{f_2}{f_2^0} < \frac{1}{c_2}, \quad \frac{f_1}{f_{1\infty}} \leq 1. \quad (16)$$

Таким образом, мы видим, что величина и пределы изменения относительных коэффициентов активности в значительной мере определяются выбором состояния отсчета. Тот компонент, для которого состоянием отсчета является индивидуальное вещество, всегда имеет относительный коэффициент активности больше единицы; тот, для которого состоянием отсчета является бесконечно разведенный или конечной концентрации раствор, — меньше единицы. При ограниченной растворимости обоих компонентов эта закономерность также соблюдается — изменяются только предельные значения, определяемые растворимостью. Эти соотношения, кажущиеся самоочевидными, являются, однако, критерием правильности всех статистических теорий и выводов, делаемых из экспериментальных данных.

Поступило
26 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. К. Семенченко, ЖФХ, 20, 1149 (1946). ² В. К. Семенченко, Вестн. Московск. ун-та, № 5, 49 (1947). ³ В. К. Семенченко, там же, № 3, 35 (1948).