

# ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## Лекция 14 Слабые растворы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

# Слабые растворы.

План лекции:

## План лекции:

- Химические потенциалы раствора и растворенного вещества

## План лекции:

- Химические потенциалы раствора и растворенного вещества
- осмотическое давление

## План лекции:

- Химические потенциалы раствора и растворенного вещества
- осмотическое давление
- изменение температуры кипения и замерзания жидкости

# Слабые растворы.

“Растворы – макроскопически однородные смеси двух или большего числа веществ (компонентов), образующие термодинамически равновесные системы” [БСЭ].

В слабом растворе концентрация одного компонента (называемого растворителем) значительно больше концентрации других компонент (растворенного вещества).

Найдем химические потенциалы растворенного вещества  $\mu$  и растворителя  $\mu_p$  в слабом растворе.

Обозначим  $N$  – число молекул растворенного вещества,  $N_0$  – число молекул растворителя. Растворенное вещество рассматриваем как больцмановский газ во внешнем потенциале  $U$ , описывающим усредненное взаимодействие молекул растворенного вещества и молекул растворителя (взаимодействием между молекулами растворенного вещества пренебрегаем, поскольку раствор слабый).

# Слабые растворы.

Тогда статистическая сумма растворенного вещества равна

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \int e^{-p^2/2mT} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right)^N \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-U(r_1, \dots, r_N)/T} \quad (710)$$

Последний интеграл можно приближенно записать в виде

$$\int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-U(r_1, \dots, r_N)/T} \approx \left( V e^{-\bar{U}/T} \right)^N. \quad (711)$$

Получаем

$$Z = \frac{V^N \phi(T, P)}{N!}, \quad (712)$$

где зависимость от температуры предстала в виде функции  $\phi(T, P)$  и учтено, что средний потенциал взаимодействия слабо зависит от давления.

# Слабые растворы.

Статистическую сумму всей системы можно представить как

$$Z_t = Z_0 \cdot \frac{V^N \phi(T, P)}{N!}, \quad (713)$$

считая, что распределение молекул растворителя по доступным состояниям не зависит от распределения молекул растворенного вещества из-за малости концентрации  $c = N/N_0$ . Тогда свободная энергия имеет вид

$$F = F_0 - NT \ln \left[ \frac{ev_0 N_0}{N} \phi(T, P) \right], \quad (714)$$

где объем системы  $V$  приближенно записан в виде  $V \approx v_0 N_0$ ,  $v_0$  – объем приходящийся на одну молекулу растворителя – величина с хорошей точностью постоянная.



## Слабые растворы.

В итоге получаем выражение для химического потенциала растворителя

$$\mu_p = \left( \frac{\partial F}{\partial N_0} \right)_{T,V} = \mu_0 - \frac{NT}{N_0} = \mu_0 - cT, \quad (715)$$

где  $\mu_0$  – химический потенциал чистого растворителя. Химический потенциал растворенного вещества равен

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = T \ln c + \psi(T, P). \quad (716)$$

Многие вещества имеют ограниченную растворимость в различных растворителях. Концентрация насыщенного раствора (максимально возможная) определяется из предыдущей формулы

$$c_0(P, T) = e^{(\tilde{\mu}_0 - \psi)/T}, \quad (717)$$

где  $\tilde{\mu}_0$  – химический потенциал чистого растворимого вещества.

# Слабые растворы.

Найдем разность давлений в сосудах, соединенных трубкой с мембраной, проницаемой для молекул растворителя (например, воды) и непроницаемой для молекул растворенного вещества (например, сахара).

В равновесии должно выполняться равенство химических потенциалов для растворителя с разных сторон от мембраны

$$\mu_0(P + \Delta P, T) - cT = \mu_0(P, T). \quad (718)$$

Раскладывая химический потенциал по  $\Delta P$ , получим

$$\mu_0(P, T) + v_0\Delta P - cT = \mu_0(P, T). \quad (719)$$

# Слабые растворы.

Значит

$$\Delta P = \frac{Tc}{v_0} = \frac{TN}{N_0 v_0} = \frac{TN}{V}, \quad (720)$$

как для идеального газа. Эта величина называется осмотическим давлением.

Для концентрации растворенного сахара 0.1 моль/литр осмотическое давление равно

$$\Delta P = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0.1 \cdot 8.3 \cdot 300}{10^{-3}} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}. \quad (721)$$

Найдем осмотическое давление, если в воде растворить 0.1 моль/литр соли ( $\text{NaCl}$ ).

# Слабые растворы.

Найдем изменение температуры кипения и замерзания жидкости, если в ней растворить вещество с концентрацией  $c \ll 1$  (например, в воде растворить сахар).

Для чистого растворителя условие равновесия фаз, (1) – жидкости и (2) – пара или твердого тела, имеет вид

$$\mu_0^{(1)}(P_0, T_0) = \mu_0^{(2)}(P_0, T_0). \quad (722)$$

В присутствии растворенного вещества в жидкости, фаза (1), с концентрацией  $c$  (считаем, что в другой фазе (2) вещество не растворяется) условие равновесия принимает вид

$$\mu_0^{(1)}(P_0, T_0 + \Delta T) - cT = \mu_0^{(2)}(P_0, T_0 + \Delta T). \quad (723)$$

Расслабая по малому параметру  $\Delta T$ , получим

$$-s^{(1)}\Delta T - cT = -s^{(2)}\Delta T. \quad (724)$$

Отсюда

$$\Delta T = \frac{cT}{s^{(2)} - s^{(1)}}. \quad (725)$$

Для кипения жидкости

$$s^{(2)} - s^{(1)} = \frac{\lambda_{ev}}{T}, \quad (726)$$

так что

$$\Delta T = \frac{cT^2}{\lambda_{ev}} > 0, \quad (727)$$

где  $\lambda_{ev}$  – удельная теплота испарения. Для воды получаем

$$\Delta T = \frac{8.3(373)^2}{40.5 \cdot 10^4} \approx 30 \cdot c \text{ } ^\circ K. \quad (728)$$

# Слабые растворы.

Для замерзания жидкости

$$s^{(2)} - s^{(1)} = -\frac{\lambda_f}{T}, \quad (729)$$

где  $\lambda_f$  – удельная теплота плавления, так что

$$\Delta T = -\frac{cT^2}{\lambda_f} < 0. \quad (730)$$

Для воды получаем

$$\Delta T = -\frac{8.3(273)^2}{6 \cdot 10^4} \approx -100 \cdot c \text{ } ^\circ K. \quad (731)$$

# Слабые растворы.

Найдем изменение давления насыщенных паров над жидкостью, если в ней растворить вещество с концентрацией  $c \ll 1$  (например, в воде растворить сахар).

Для чистого растворителя условие равновесия фаз, (l) – жидкости и (g) – пара, имеет вид

$$\mu_0^{(l)}(P_0, T_0) = \mu_0^{(g)}(P_0, T_0). \quad (732)$$

В присутствии растворенного вещества в жидкости, фаза (l), с концентрацией  $c$  (считаем, что в растворенное вещество не испаряется) условие равновесия принимает вид

$$\mu_0^{(l)}(P_0 + \Delta P, T_0) - cT = \mu_0^{(g)}(P_0 + \Delta P, T_0). \quad (733)$$

Расслабая по малому параметру  $\Delta P$ , получим

$$v^{(l)}\Delta P - cT = v^{(g)}\Delta P. \quad (734)$$

Отсюда

$$\Delta P = -\frac{cT}{v^{(g)} - v^{(l)}} \approx -\frac{cT}{v^{(g)}} = -cP_0. \quad (735)$$

# Слабые растворы.

Найдем концентрацию растворенного газа в жидкости, находящейся в равновесии с газом при давлении  $P$ .

Условие равновесия определяется равенством химического потенциала растворенного газа в жидкости и газа

$$T \ln c + \psi(P, T) = T \ln P + \chi(T). \quad (736)$$

Отсюда

$$c = P e^{(\chi(T) - \psi(P, T))/T} \approx P \Psi(T), \quad (737)$$

поскольку зависимость функции  $\psi(P, T)$  от давления очень слабая. Зависимость  $c \sim P$  называется законом Генри.



# Слабые растворы.

Найдем отношение равновесных концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся жидкостях.

Условие равновесия определяется равенством химических потенциалов растворенного вещества в жидкостях

$$T \ln c_1 + \psi_1(P, T) = T \ln c_2 + \psi_2(P, T). \quad (738)$$

Отсюда

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{(\psi_2(P, T) - \psi_1(P, T))/T} \approx D(T), \quad (739)$$

поскольку зависимость функции  $\psi_i(P, T)$  от давления очень слабая. Величина  $D(T)$  называется коэффициентом распределения.