



Растворы

Термодинамическая
теория растворов

Теории растворов

- Корпускулярная теория (18 век). Раствор рассматривается как механическая смесь компонентов. Частицы растворенного вещества проникают в поры растворителя и наоборот.
- Физическая теория (19 век, Оствальд, Вант-Гофф, Аррениус). Растворитель рассматривается как инертная среда, в которой равномерно распределены молекулы растворенного вещества. Межмолекулярные взаимодействия отсутствуют (аналогично модели идеального газа). Применяется только для разбавленных растворов.

- **Химическая теория (19 век, Менделеев).** Растворение – разновидность химического взаимодействия между частицами растворителя и растворенных веществ, сопровождающееся образованием нестойких соединений переменного состава - сольватов (гидратов).
- **Современные теории** растворов рассматривают образование раствора как самопроизвольный физико-химический процесс.

Термодинамическая теория растворов устанавливает зависимость равновесных свойств растворов от состава и свойств образующих их компонентов, не принимая во внимание природу межмолекулярных взаимодействий и молекулярную структуру растворов.

Общая характеристика растворов.

- **Раствор** – термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

От химических соединений растворы отличаются непостоянством состава и отсутствием кратных отношений.

- С позиций ХТД все компоненты раствора равноценны, и деление на растворитель и растворенные вещества условно.

Растворитель – компонент раствора, взятый в избытке и находящийся в том же агрегатном состоянии, что и раствор.

Классификация растворов

1. **По агрегатному состоянию:** газообразные, жидкие, твердые.
2. **По термодинамическим свойствам:** идеальные и неидеальные (реальные).
 - **Идеальным** называют раствор, в котором взаимодействия между всеми частицами одинаковы независимо от их природы.
 - образование идеального раствора происходит без изменения объема $\Delta V_{CM} = 0$;
 - не сопровождается тепловым эффектом $\Delta H_{CM} = 0$;
 - изменение энтропии при образовании идеального раствора не зависит от химической природы компонентов, а является функцией состава раствора $\Delta S_{CM} = \Delta S_{CM}$ идеальных газов;
 - изменение химического потенциала i – того компонента раствора

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_{iCM} = RT \ln x_i.$$

- Растворы, для которых не выполняется хотя бы одно из перечисленных условий, называют **неидеальными** или **реальными**.

3. **По концентрации:** разбавленные, концентрированные, насыщенные, пересыщенные.

Массовая доля ω_i – отношение массы данного компонента раствора к массе раствора (g_i – количество i -того вещества, г)	$\omega_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i}$
Массовое содержание ω_i (процентная концентрация) – масса растворенного i -того вещества (г) в 100 г раствора	$\omega_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i} \cdot 100\%$
Мольная доля x_i – число молей растворенного вещества n_i в 1 моле раствора	$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$
Молярность C_i – количество i -того компонента (в молях) в 1 л раствора	$C_i = \frac{n_i}{V}$
Моляльность m_i – количество i -того компонента (в молях) в 1000 г растворителя	$m_i = \frac{n_i}{g_1} \cdot 1000$



ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ (ПМВ)

- Раствор образован двумя или более компонентами, поэтому все его свойства являются экстенсивными и относятся к раствору как к единой термодинамической системе.
- Вклад данного компонента в общее экстенсивное свойство раствора определяется его ***парциальной мольной величиной***.

- **Парциальная мольная величина отражает изменение какого-либо экстенсивного свойства раствора при добавлении к нему 1 моля i -того компонента в условиях постоянства P, T и состава раствора.**

ПМВ есть частная производная от любой экстенсивной переменной Φ по количеству молей i -того компонента при постоянных P, T и числе молей остальных компонентов системы кроме i -того:

$$\overline{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$\overline{C}_{p_i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$\overline{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$\overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i$$

$$\overline{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

- **Химический потенциал есть парциальная мольная энергия Гиббса компонента системы.**

Свойства ПМВ

1) Экстенсивное свойство раствора складывается из соответствующих ПМВ компонентов с учетом состава раствора (свойство аддитивности):

$$\Phi = \sum_i n_i \overline{\Phi}_i$$

$$\Phi = n_1 \overline{\Phi}_1 + n_2 \overline{\Phi}_2$$

$$\Phi_m^0 = x_1 \overline{\Phi}_1 + x_2 \overline{\Phi}_2$$

- мольная величина, т. е. свойство одного моля раствора

$$\Phi_m = \frac{\Phi}{n_1 + n_2}$$

2) Изменение ПМВ выражается как частная производная от изменения соответствующей термодинамической переменной:

$$\overline{\Delta\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

3) Для ПМВ справедливы все соотношения, характерные для соответствующих термодинамических функций.

$$\Delta \overline{G}_i = \Delta \overline{H}_i - T \Delta \overline{S}_i$$

$$d\overline{G}_i = \overline{V}_i dP - \overline{S}_i dT$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P} \right)_T = \overline{V}_i, \quad \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T} \right)_P = -\overline{S}_i$$

ПМВ первого и второго рода

ПМВ I рода в идеальных растворах любых концентраций равны соответствующим мольным величинам чистых компонентов в том же агрегатном состоянии, что и раствор ($\bar{V}_i, \bar{H}_i, \bar{U}_i$).

$$\bar{\Phi}_i = \Phi_m^0$$

$$\Phi = \sum_i n_i \bar{\Phi}_i = \sum_i n_i \Phi_m^0$$

ПМВ II рода зависят от концентрации раствора и не равны мольным величинам компонентов ($\bar{S}_i, \bar{G}_i, \bar{F}_i$).

$$\bar{\Phi}_i \neq \Phi_m^0$$

Методы определения ПМВ

- *Аналитический метод* – дифференцирование аналитической зависимости $\Phi = f(n_i)$ интегрального свойства раствора от его состава по количеству молей одного из компонентов.

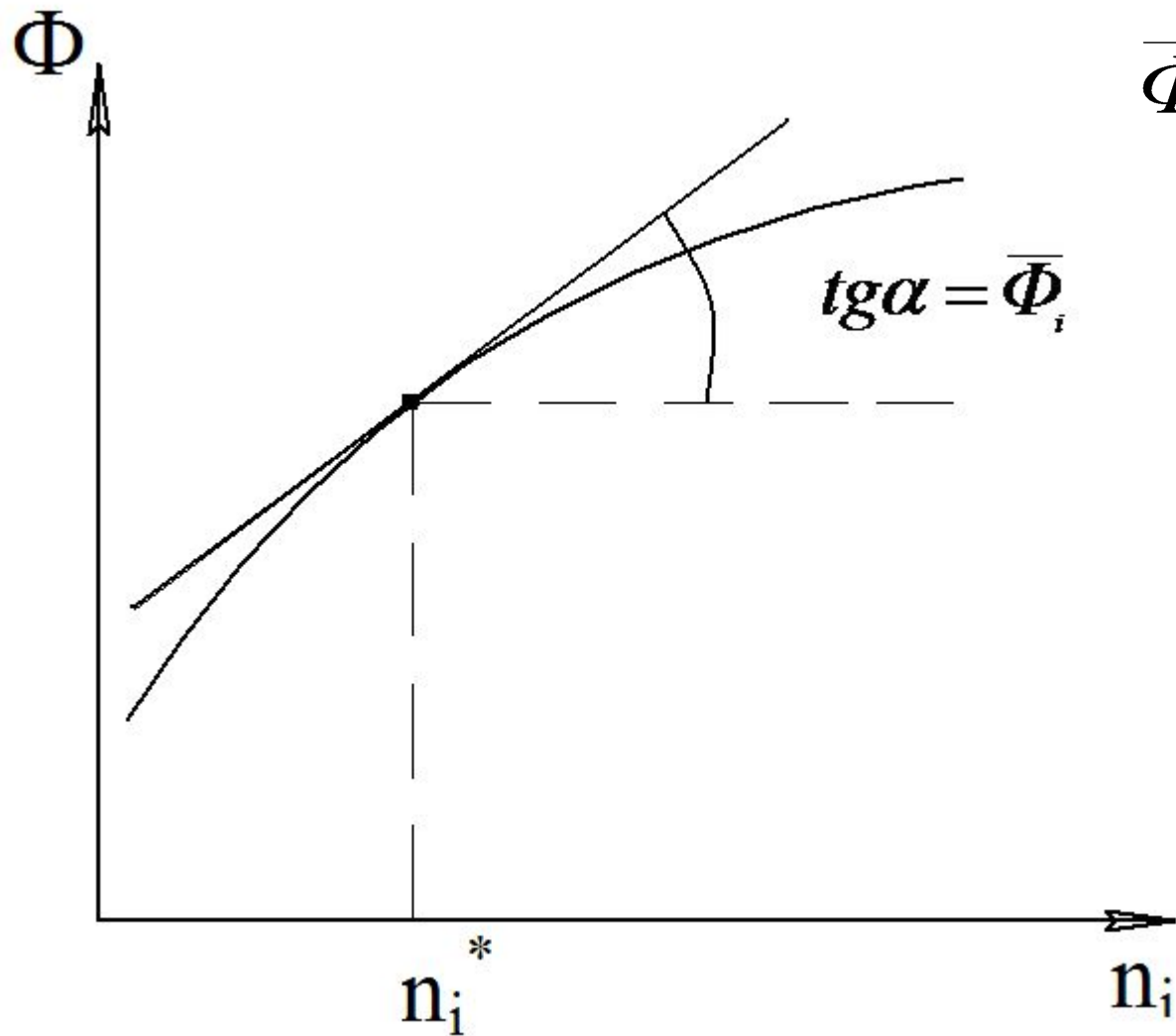
$\Phi = f(n_2)$ имеет вид
$$\Phi = a + bn_2 + cn_2^2$$

$$\bar{\Phi}_2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{P,T} = b + 2cn_2$$

$$\bar{\Phi}_1 = \frac{\Phi - n_2 \bar{\Phi}_2}{n_1}$$

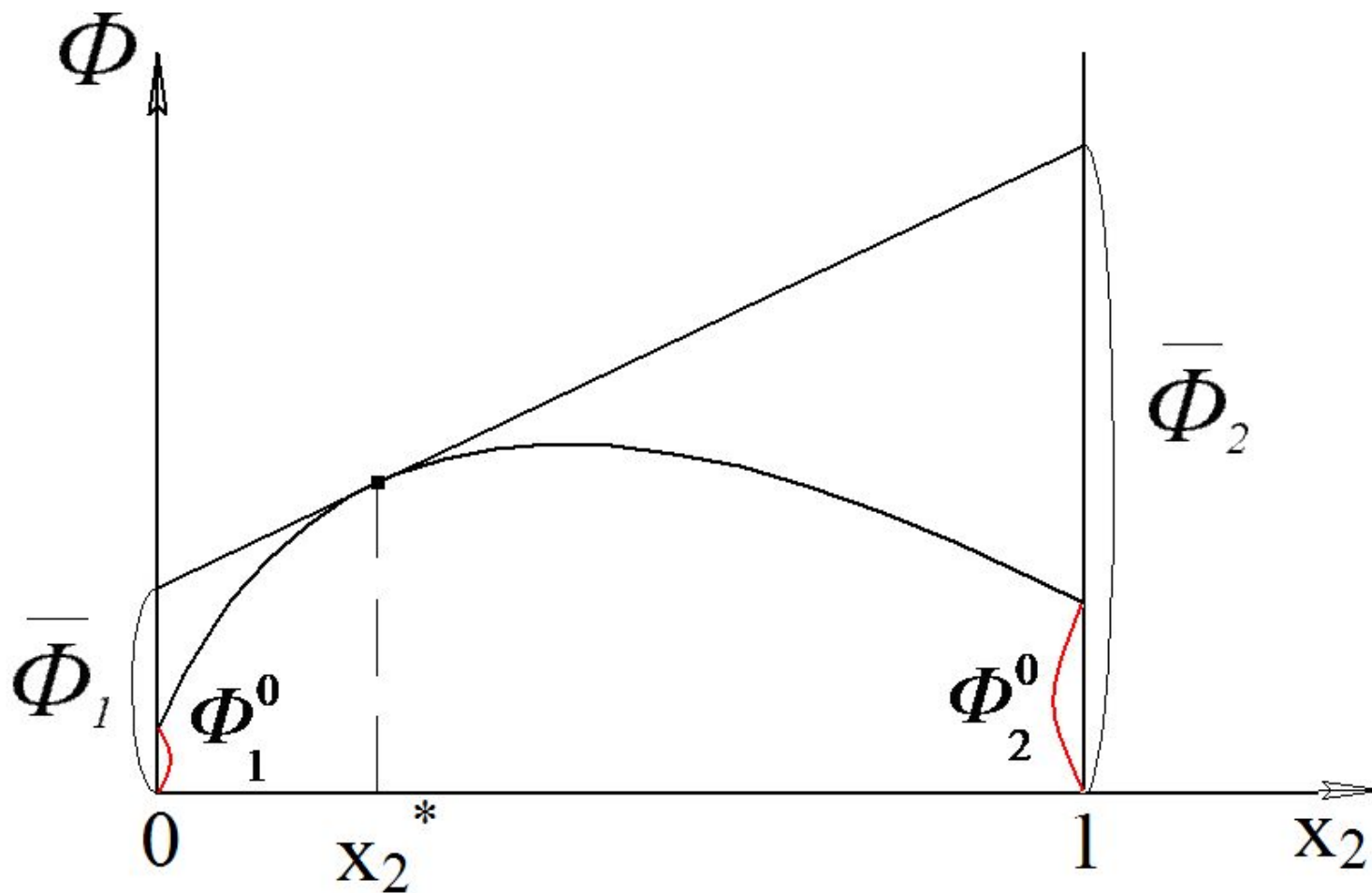
- *Графические методы* – основаны на построении касательных к зависимости свойство раствора – состав.

а) Метод касательных



$$\bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \text{tg}\alpha$$

б) Метод пересечений



Парциальные мольные величины

- характеризуют не само свойство, а его изменение, поэтому в отличие от мольных величин могут принимать любые значения (положительные, отрицательные, нулевые);
- парциальные мольные величины зависят от состава раствора, поэтому при определении численного значения ПМВ необходимо указывать состав;
- парциальные мольные величины различных компонентов раствора зависят друг от друга и связаны *уравнением Гиббса-Дюгема*:

$$\sum_i n_i d\overline{\Phi}_i = 0$$

Уравнение Гиббса-Дюгема

Образование раствора из компонентов – самопроизвольный процесс при $P, T = \text{const}$, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса.

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

$$\text{при } (P, T) = \text{const}: \quad dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2)$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (3)$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (4)$$

$$(2) = (4) \rightarrow \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (5)$$

(5) – уравнение Гиббса-Дюгема в неявном виде

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (6)$$

1 – растворитель; 2 – растворенное вещество

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 \quad (7)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1 \quad (8)$$

(7) и (8) – уравнения Гиббса-Дюгема в явном виде.
Уравнения (5), (7), (8) справедливы для всех ПМВ.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (9)$$

$$d\mu_i = RT d \ln P_i \quad (10)$$

$$(10) \rightarrow (8): \quad RT d \ln P_2 = -\frac{x_1}{x_2} RT d \ln P_1$$

$$d \ln P_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln P_1 \quad (11)$$

(11) – уравнение Дюгема-Маргулиса