ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Растворы

Раствор – многокомпонентная гомогенная система, состав *которой можно* ***непрерывно изменять*** *в некоторых пределах, при этом свойства системы также меняются непрерывно (без скачков)*

Раствор *– двух- или* ***многокомпонентная фаза*** *переменного состава.*

Состав *раствора выражается через* ***относительное содержание*** *компонентов*

Массовая доля компонента : $\omega_i = g_i / \Sigma g_i$.

Мольная доля компонента : $x_i = n_i / \Sigma n_i$.

Молярность : $c = n_i / V$

Моляльность : $m = 1000 n_i / g_1 = 1000 n_i / n_1 M_1$

Растворимость ограниченная и неограниченная

Насыщенный раствор: $\mu_i^{нас.р-р} = \mu_i^{o}$

Парциальные мольные величины

$$\boxed{\overline{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}}$$

$$Z \equiv U,\ H,\ S,\ V,\ c_p, \ldots$$

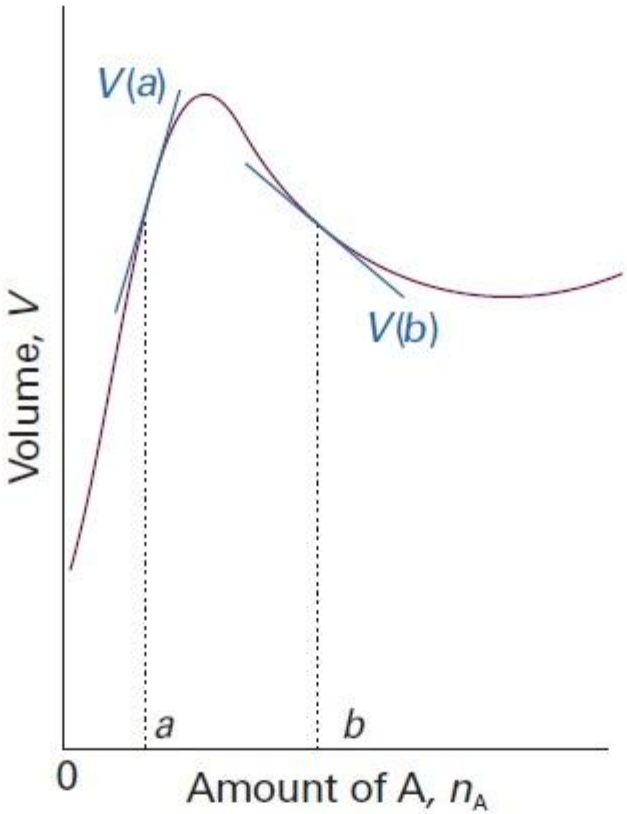
$$\overline{Z}_i \equiv \overline{U}_i, \overline{H}_i, \overline{S}_i, \overline{V}_i, \overline{c}_{p,i}, \ldots$$

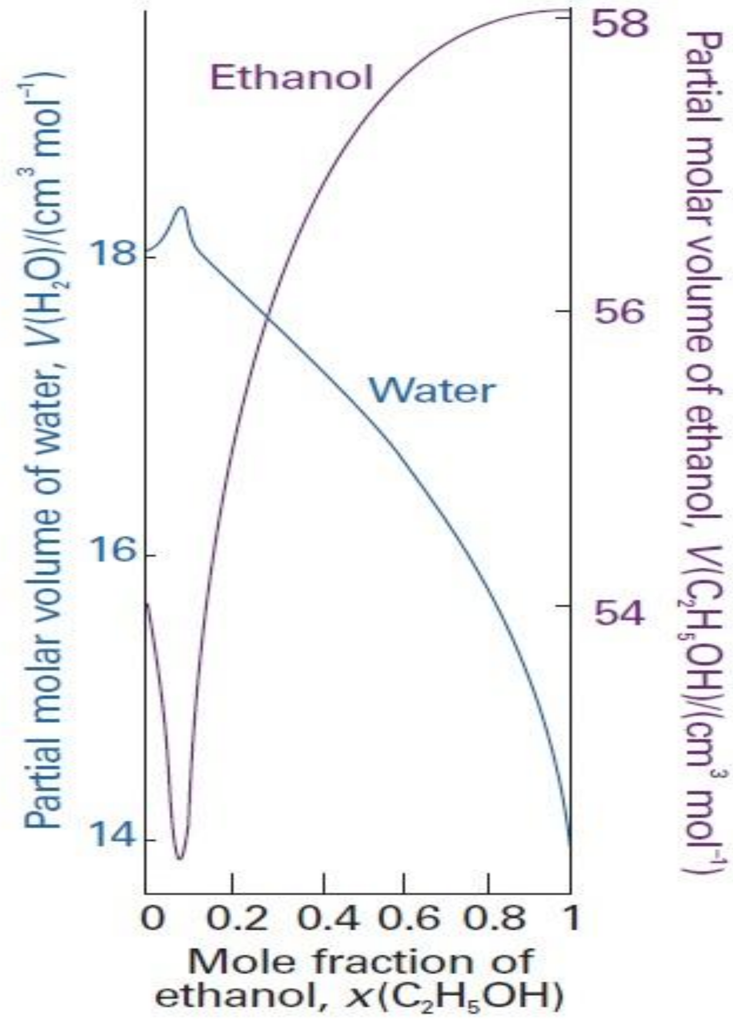
$$y = \partial Z/\partial x; \qquad \overline{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial \overline{Z}_i}{\partial x}$$

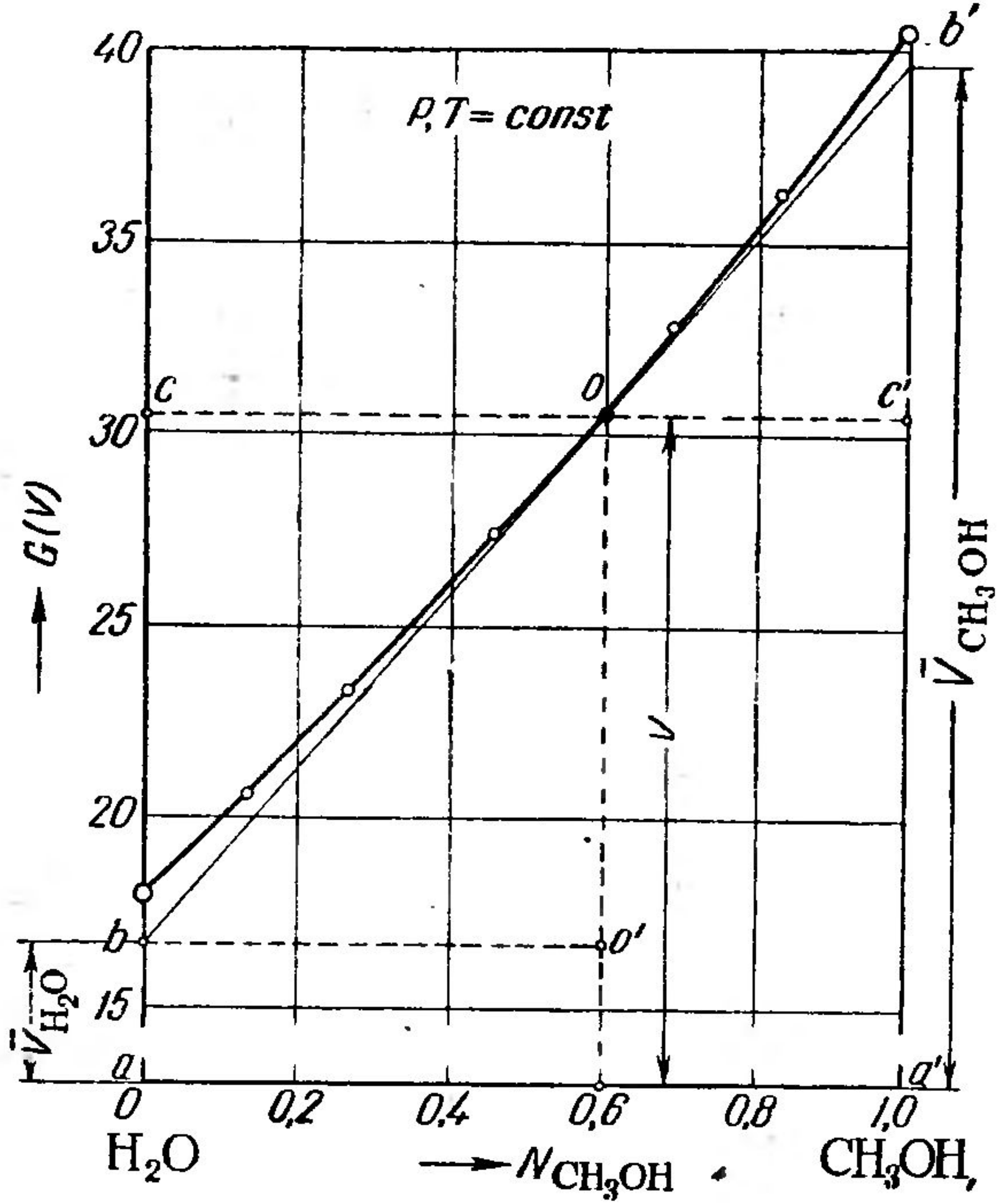
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad \overline{S}_i = -\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_p; \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \quad \overline{V}_i = \left(\frac{\partial \overline{H}_i}{\partial p}\right)_S$$

$$\mu_i \neq \overline{U}_i, \overline{H}_i, \overline{F}_i \ ; \qquad \boxed{\mu_i = \overline{G}_i}$$

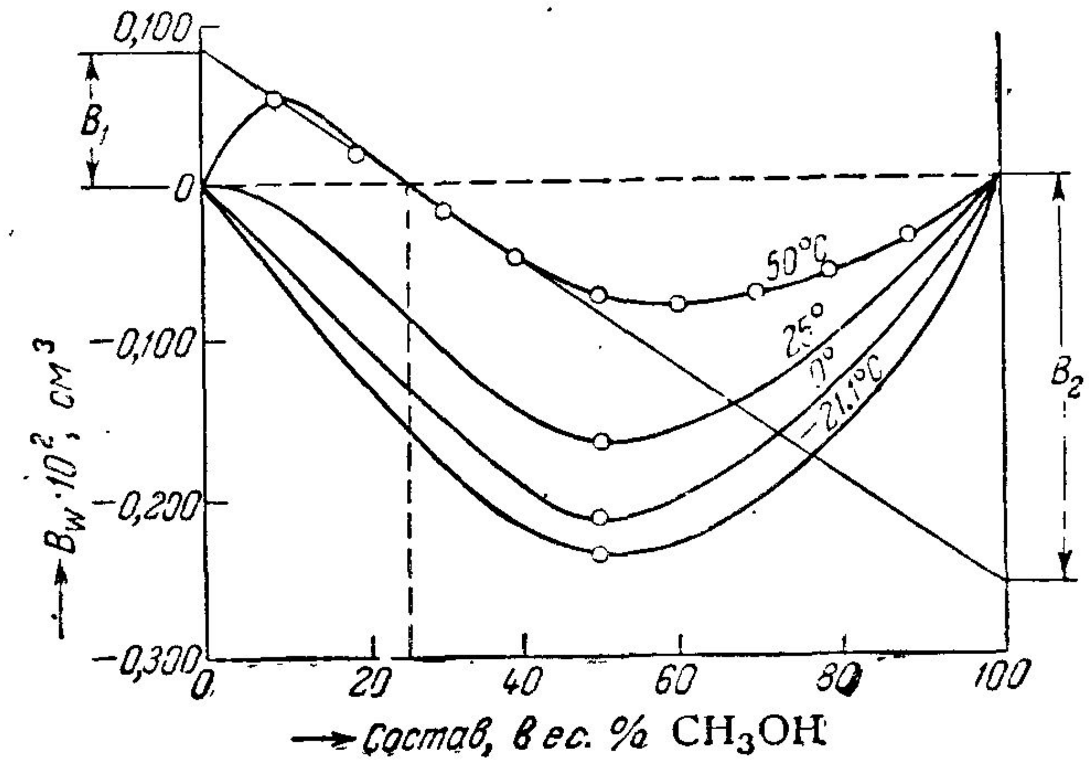
Парциальные мольные объемы







P, T = const
b'
c
O
c'
b
O'
a
a'
V
G(V)
$\bar{V}_{H_2O}$
$\bar{V}_{CH_3OH}$
40
35
30
25
20
15
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
H_2O
N_{CH_3OH}
CH_3OH



Зависимость объемного эффекта от состава в системе толуол − метанол

Кажущиеся мольные величины

$$Z = n_2\varphi_Z + n_1 Z_1^{\mathrm{o}}$$

$$\boxed{\varphi_Z = \frac{Z - n_1 Z_1^{\mathrm{o}}}{n_2}}$$

$$\overline{Z}_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{p,T} = \varphi_z + n_2\left(\frac{\partial \varphi_z}{\partial n_2}\right)_{p,T}$$

$$\boxed{\varphi_z = \overline{Z}_2 - n_2\left(\frac{\partial \varphi_z}{\partial n_2}\right)_{p,T}}$$

Основные уравнения для парциальных мольных величин

$$dZ = (\partial Z/\partial n_1)_{p,T,n_2,n_3,\ldots,n_k} dn_1 + (\partial Z/\partial n_2)_{p,T,n_1,n_3,\ldots,n_k} dn_2 +$$

$$+ \ldots + (\partial Z/\partial n_k)_{p,T,n_1,n_2,\ldots,n_{k-1}} dn_k$$

$$dZ = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + \ldots + \bar{Z}_k dn_k$$

$$\boxed{dZ = \sum_{i=1}^{k} \bar{Z}_i dn_i}$$

Любое экстенсивное свойство Z является однородной функцией первого порядка относительно количества вещества в системе:

$$Z\,(T, p, an_1, an_2, \ldots an_k) = aZ\,(T, p, n_1, n_2, \ldots n_k)$$

По теореме Эйлера для однородных функций первого порядка

$$Z = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} n_i = \sum_{i=1}^{k} \bar{Z}_i n_i$$

$$\boxed{Z = \sum_{i=1}^{k} \bar{Z}_i n_i} \qquad \sum n_i = 1 \qquad \boxed{Z = \sum_{i=1}^{k} \bar{Z}_i x_i}$$

$$dZ = \sum \bar{Z}_i dn_i + \sum n_i d\bar{Z}_i \qquad dZ = \sum \bar{Z}_i dx_i + \sum x_i d\bar{Z}_i$$

$$\boxed{\sum n_i d\bar{Z}_i = 0} \quad ; \quad \boxed{\sum x_i d\bar{Z}_i = 0}$$

уравнения Гиббса – Дюгема

* Дополнительные сведения:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

Внутренняя энергия также является однородной функцией первого порядка относительно **всех параметров,** следовательно, по теореме Эйлера

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0}$$

уравнение Гиббса – Дюгема

Для бинарных систем:

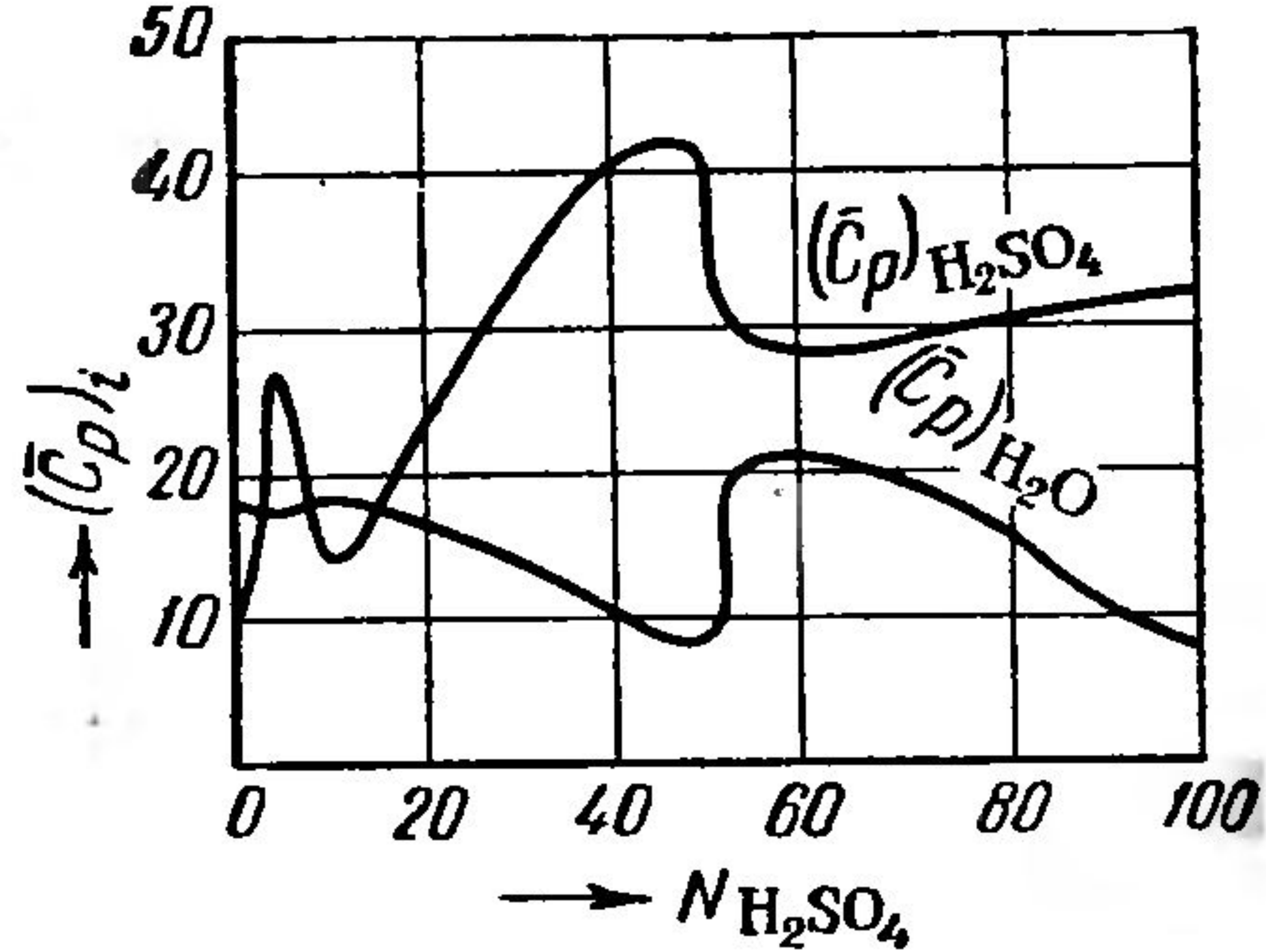
$$x_1 d\overline{Z}_1 + x_2 d\overline{Z}_2 = 0 \qquad x_1 \frac{\partial \overline{Z}_1}{\partial x_2} dx_2 + x_2 \frac{\partial \overline{Z}_2}{\partial x_2} dx_2 = 0$$

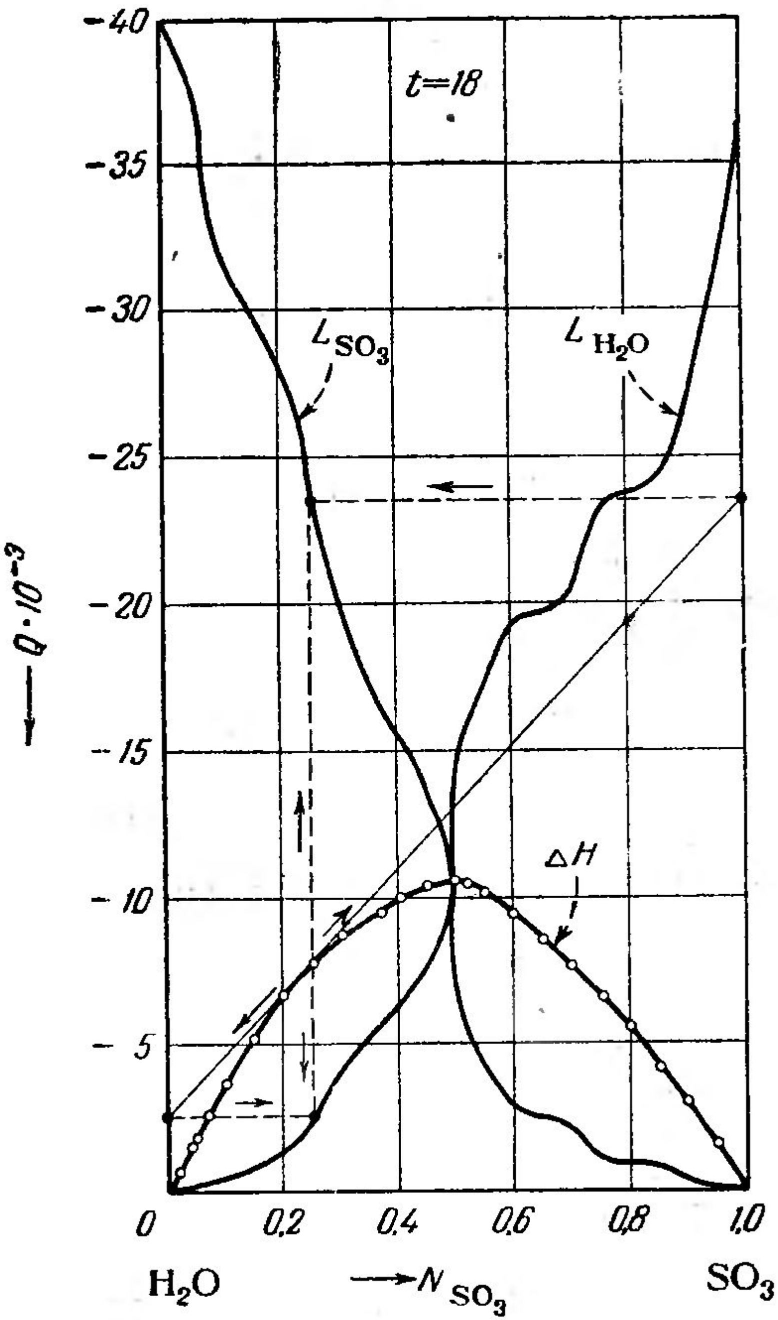
$$\boxed{\frac{\partial \overline{Z}_1 / \partial x_2}{\partial \overline{Z}_2 / \partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1}}$$

1) $\partial \overline{Z}_1 / \partial x_2$ и $\partial \overline{Z}_2 / \partial x_2$ – *имеют разные знаки*

2) при $x_1 = x_2 = 0{,}5$ $\quad \partial \overline{Z}_1 / \partial x_2 = -\partial \overline{Z}_2 / \partial x_2$

3) максимум на одной кривой – минимум на другой кривой при том же составе.


50
40
30
20
10
$(\bar{C}_p)_i$
$(\bar{C}_p)_{H_2SO_4}$
$(\bar{C}_p)_{H_2O}$
0
20
40
60
80
100
$N_{H_2SO_4}$



t=18
-40
-35
-30
-25
-20
-15
-10
- 5
Q·10^-3
L SO3
L H2O
ΔH
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
H2O
N SO3
SO3