

Лекция 11

Стандартный химический потенциал компонента в жидком и твердом растворах. Стандартные состояния "чистое вещество" и "бесконечно-разбавленный раствор".

Термодинамическая классификация и модели растворов.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах: зависимость растворимости вещества от температуры.

**15 октября, в пятницу,
в 9-00 на СДО
состоится**

**Лекционная контрольная
по Физической химии.**

**Тема:
«Первый и Второй законы
термодинамики».**

ОБЪЯСНИТЕ...

Лекция 10

Фазовые переходы 1-ого и 2-ого рода в однокомпонентной системе.

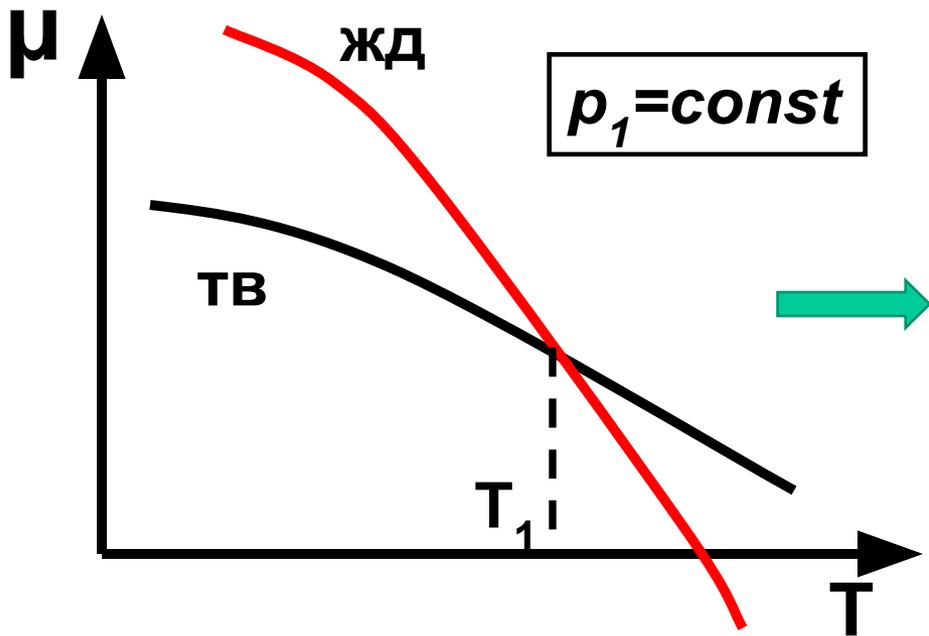
Химические потенциалы «чистых» жидкого и твердого компонентов. Мольная энергия Гиббса смешения.

+7 9261211648

1 балл

Химический потенциал компонента в однокомпонентной системе обладает следующими свойствами:

- 1) Убывает с температурой при постоянном давлении.
- 2) Постоянен при постоянной температуре.
- 3) Возрастает с температурой при постоянном давлении.
- 4) При любых температуре и давлении в состоянии равновесия в системе существуют только фазы (фаза) с минимальными химпотенциалами.
- 5) Если в системе сосуществуют две фазы с разными химпотенциалами, то фазового равновесия нет.



$$d\mu = -SdT + Vdp; \quad p = const$$

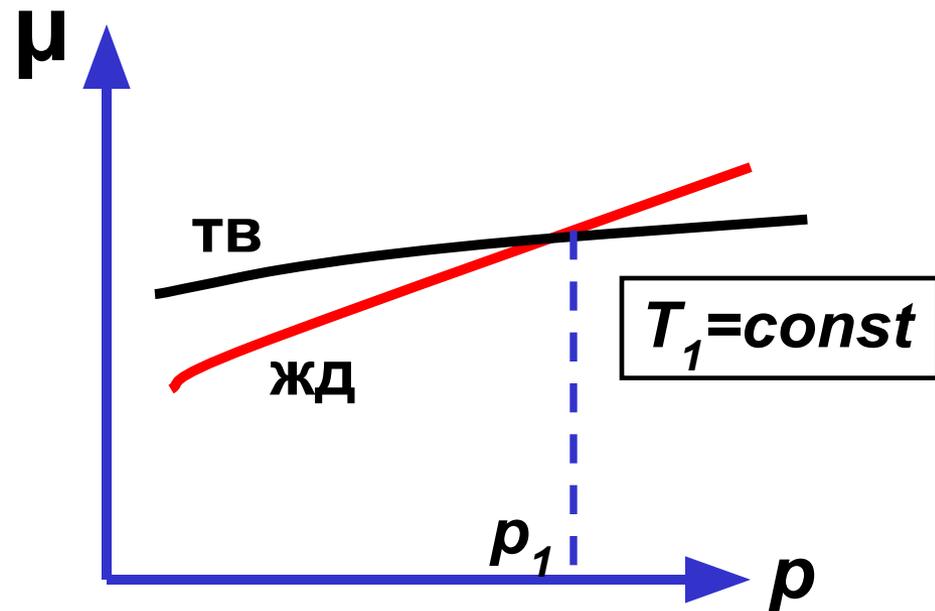
$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -S \leq 0; \quad S \geq 0 !!$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} < 0$$

$$d\mu = -SdT + Vdp; \quad T = const$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V > 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$$



2 балла

1) Какая форма записи уравнения Клаузиуса-Клапейрона для равновесия жидкость-пар в однокомпонентной системе правильная? Пар считайте реальным газом.

$$1) \frac{dp}{dT} = \frac{H^{пар} - H^{жсд}}{RT \times (V^{пар} - V^{жсд})}; \quad 2) \frac{\ln p}{dT} = \frac{H^{пар} - H^{жсд}}{T \times (V^{пар} - V^{жсд})};$$

$$3) \frac{dp}{dT} = \frac{S^{пар} - S^{жсд}}{(V^{пар} - V^{жсд})}; \quad 4) \frac{dp}{dT} = \frac{H^{пар} - H^{жсд}}{T \times (V^{пар} - V^{жсд})}$$

$$5) \frac{d \ln p}{dT} = \frac{H^{пар} - H^{жсд}}{RT^2}$$

Химические потенциалы в жидких и твердых растворах

Химический потенциал компонентов в газовой фазе.

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + g(p)$$

$$\mu(T, p^0 = 1) = \mu^0(T)$$

A diagram illustrating the integration of volume to find the change in chemical potential with pressure. It shows two horizontal lines representing chemical potential. The upper line is labeled $\mu(T, p)$ and the lower line is labeled $\mu^0(T)$. A vertical line connects the two lines, and a horizontal line extends from the junction to the right, labeled with the integral $\int_{p^0}^p V dp$. A green arrow points down from the equation above to this diagram.

$$\mu(T; p) = \mu^0(T) + \int_{p^0}^p V dp =$$

$$\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{p^0}$$

Химический потенциал чистого тв. и жид. компонента

$$\mu(T, p) = \mu^0(T, p, x = 1)$$

$$\mu^0(T; p; x = 1) = \mu^{0,*}(T, p^0; x = 1) + \int_{p^0}^p V dp$$

$$\mu^0(T, p, x = 1) \quad \int_{p^0}^p V dp$$

$\mu^{0,*}(T, p^0, x = 1)$

$$\mu(T; p) = \mu^{0,*}(T, p^0, x = 1) + \int_{p^0}^p V dp \approx \mu^{0,*}(T, p^0, x = 1)$$

Двухкомпонентные системы

Энергия Гиббса в двухкомпонентной системе

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$G(p, T, n_1; n_2) = \mu_1(p, T, n_1; n_2) n_1 + \mu_2(p, T, n_1; n_2) n_2$$

$$\alpha = \frac{1}{n_1 + n_2}, \quad x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad x_1 + x_2 = 1$$

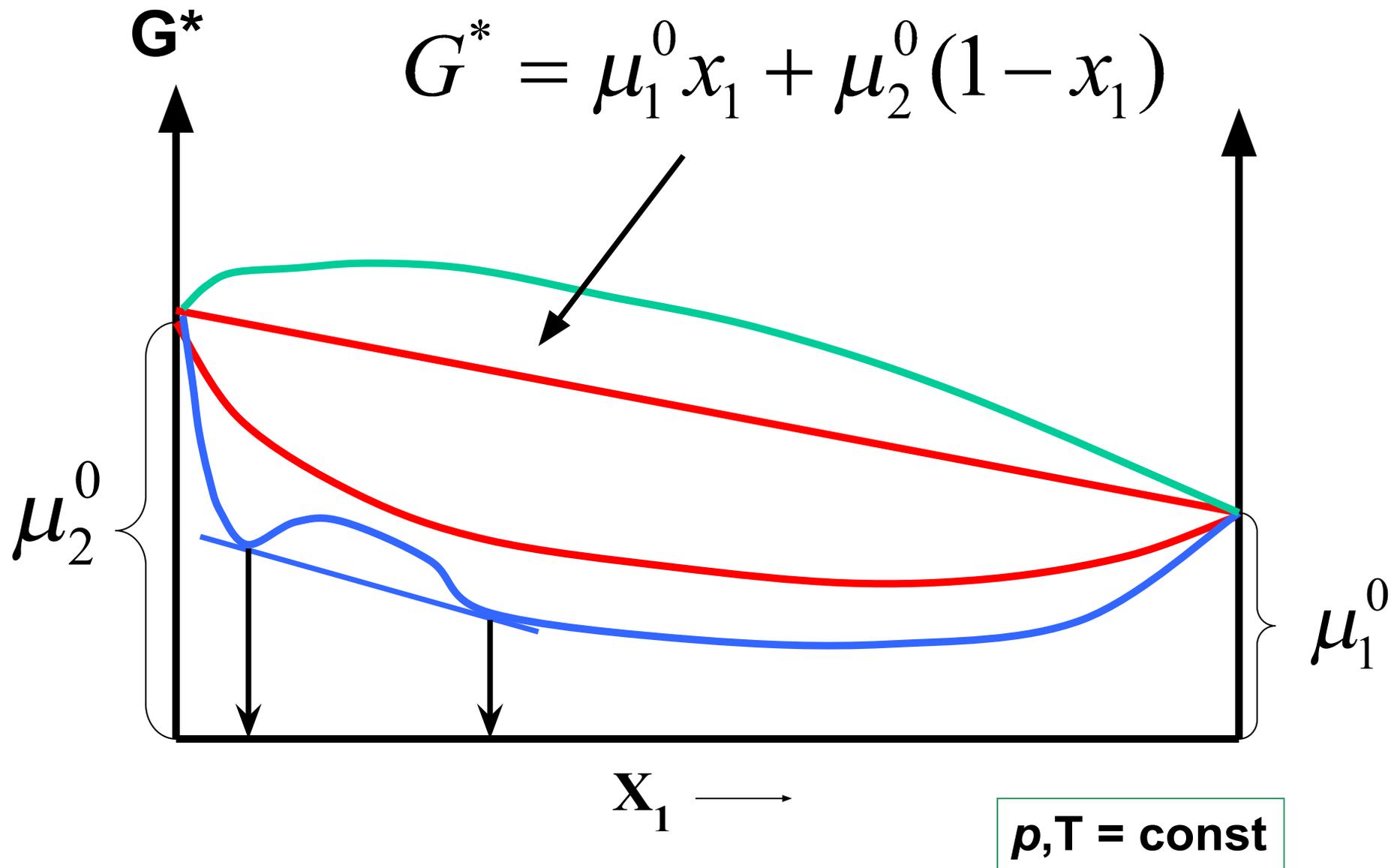
$$\frac{1}{n_1 + n_2} G = G^*(p, T, n_1, n_2) = \mu_1(p, T, n_1, n_2) x_1 + \mu_2(p, T, n_1, n_2) (1 - x_1)$$

$$\mu_1(p, T, n_1; n_2) = \mu_1(p, T, x_1; x_2); \quad \mu_2(p, T, n_1; n_2) = \mu_2(p, T, x_1; x_2)$$

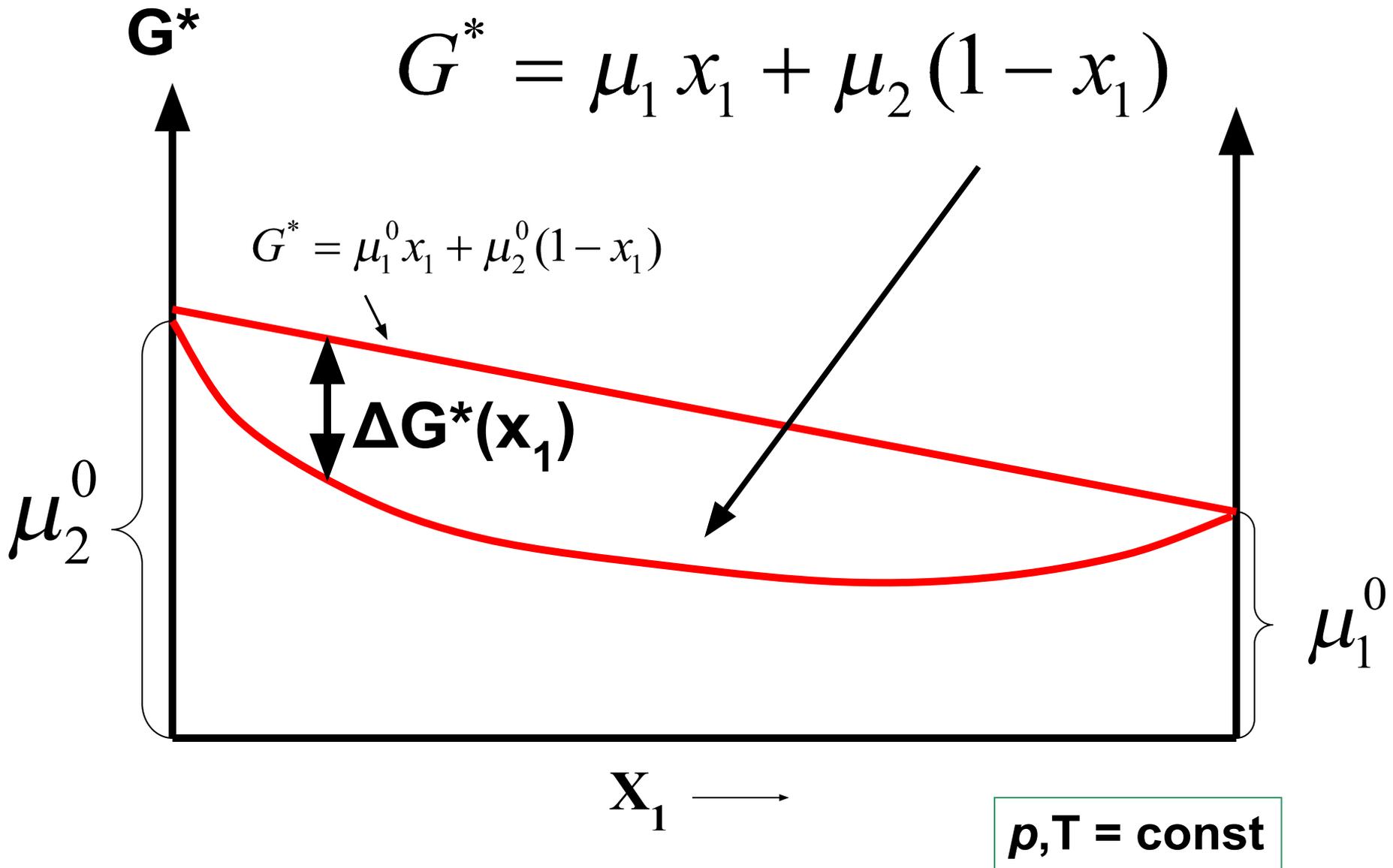
$$G^*(T, p, x_1) = \mu_1(T, p, x_1) x_1 + \mu_2(T, p, x_1) (1 - x_1)$$

Энергия Гиббса раствора

2 балла



$\Delta G^*(x_1)$ - энергия Гиббса образования раствора



Химический потенциал компонента в жидком и твердом растворе.

Над чистым компонентом:

пар
Ж. $x_1 = 1$

$$\mu_1^{пар} = \mu_1^{жс}; \mu_1^{0,пар}(T) + RT \ln \frac{p_1(x_1 = 1)}{p^0} = \mu_1^{0,жс}(T, p, x_1 = 1)$$

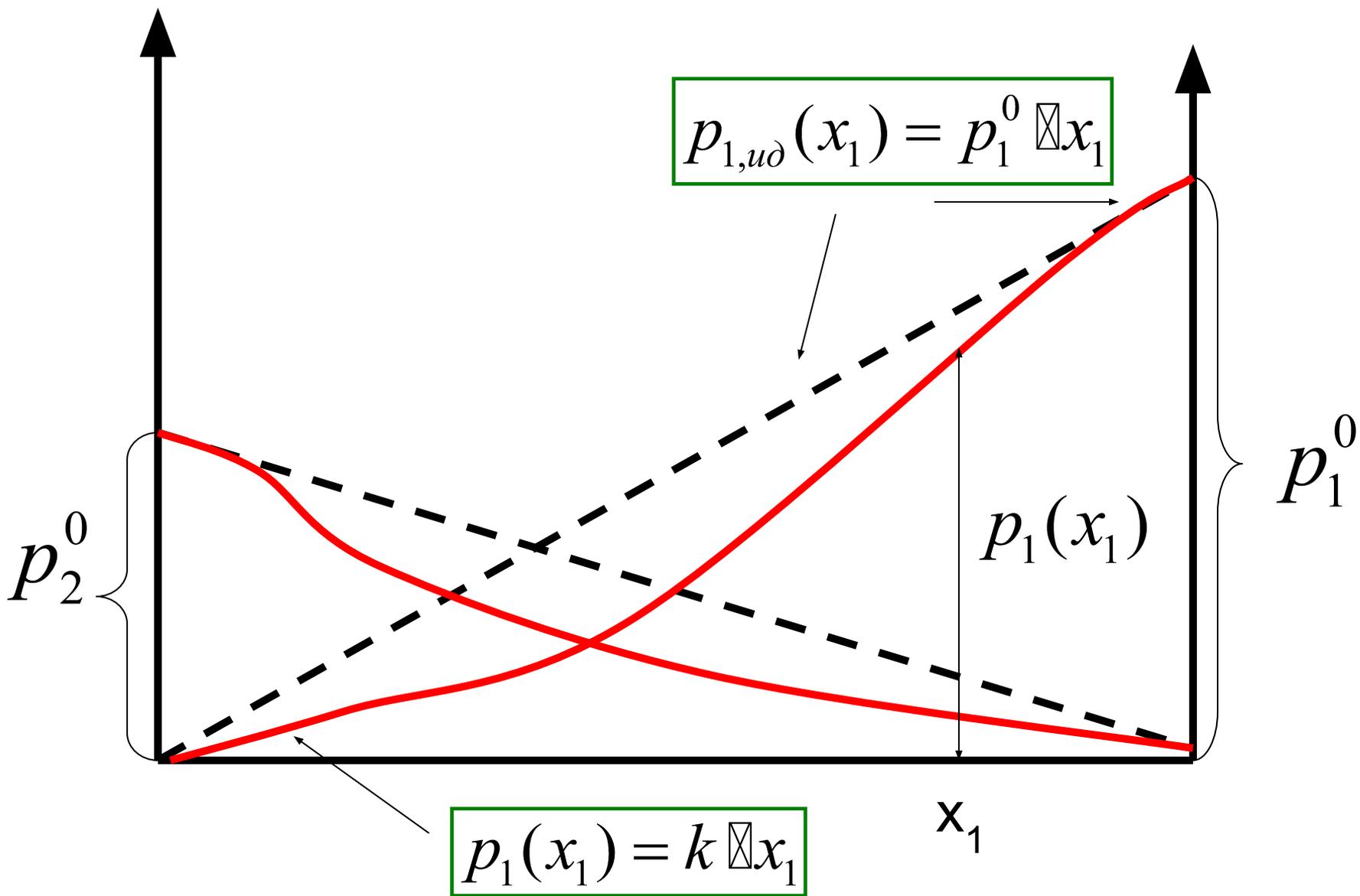
Над раствором состава x_1 :

пар
Ж. x_1

$$\mu_1^{пар} = \mu_1^{жс}; \mu_1^{0,пар}(T) + RT \ln \frac{p_1(x_1)}{p^0} = \mu_1^{жс}(T, p, x_1)$$

$$\mu_1^{жс}(T, p, x_1) = \mu_1^{0,жс}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln \frac{f(x_1)}{f(x_1 = 1)}$$

Закон Рауля и закон Генри.



Химический потенциал компонента в идеальном жидком и твердом растворе

Закон Рауля:

$$\frac{p_1(x_1)}{p_1(x_1 = 1)} = x_1$$

Над раствора состава x_1 :

$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln \frac{p_1(x_1)}{p_1(x_1 = 1)}$$

$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln x_1$$

Химический потенциал компонента в реальном жидком и твердом растворе

Над раствора состава x_1 :

$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln \frac{p_1(x_1)}{p_1(x_1 = 1)}$$



$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln a_1(x_1)$$

Способ измерения активности:

$$\frac{p_1(x_1)}{p_1(x_1 = 1)} = a_1; \quad \gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}$$

Химический потенциал компонента в газе и жидком и твердом растворе. Переход от идеального к реальному..

Газ.:

$$\mu_1^{\text{газ}}(T, p_1) = \mu_1^{0, \text{газ}}(T, p^0 = 1) + RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}$$



$$\mu_1^{\text{газ}}(T, p_1) = \mu_1^{0, \text{газ}}(T, p^0 = 1) + RT \ln \frac{f(T, p_1)}{p_1^0}$$

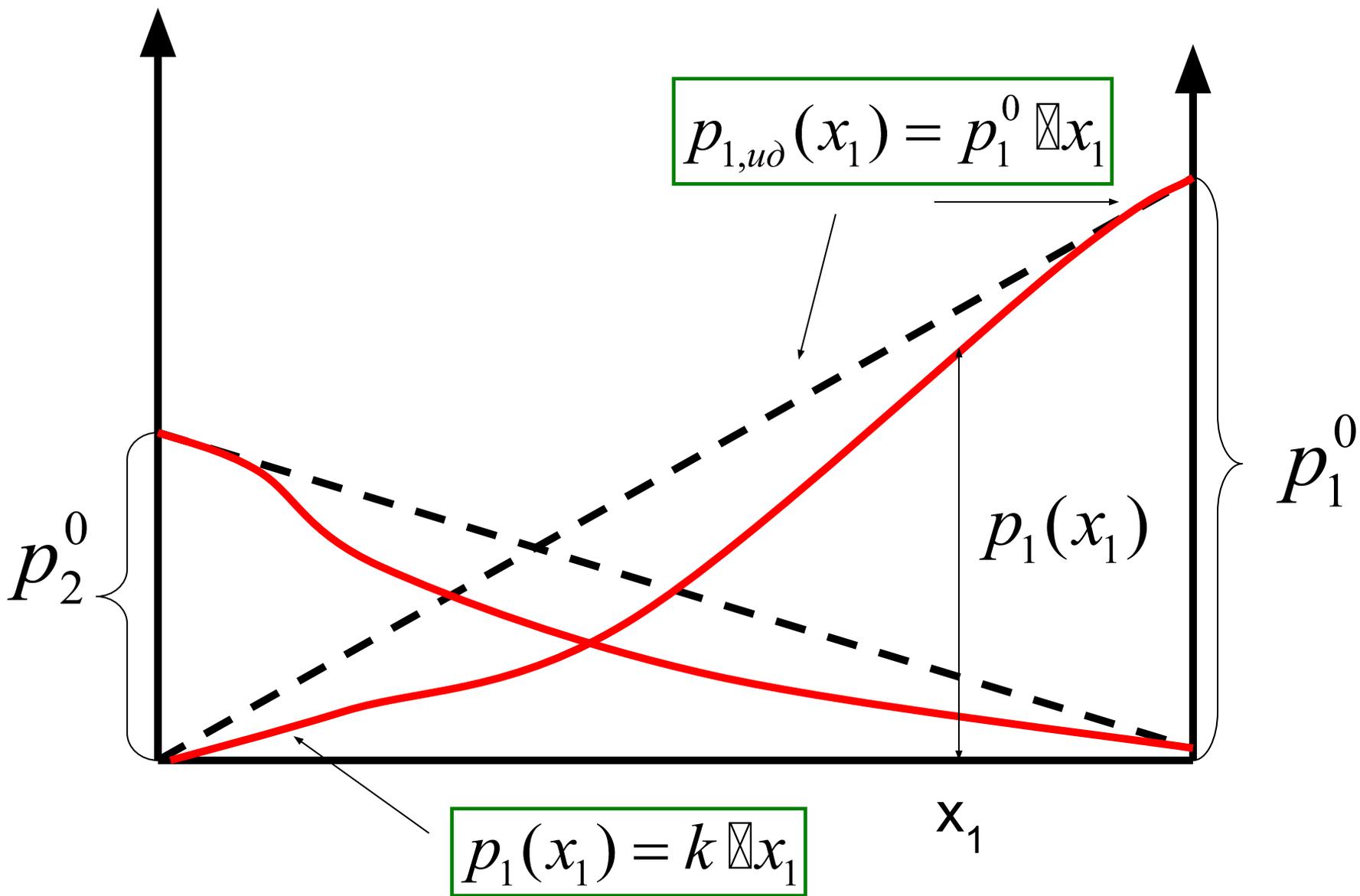
Жидк., тв.:

$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln x_1$$



$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln a_1(x_1)$$

Закон Рауля и закон Генри.



Химический потенциал компонента в разбавленном жидком и (твердом) растворе. Ст. состояние, основанное на законе Генри.

$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln \frac{p_1(x_1)}{p_1(x_1 = 1)}$$

Над раствором, где работает закон Генри.:

$$\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) = \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln \frac{kx_1}{p_1(x_1 = 1)}$$

$$= \mu_1^{0, \text{жс}}(T, p, x_1 = 1) + RT \ln \frac{k}{p_1(x_1 = 1)} + RT \ln x_1 =$$

$$\mu_1^{\otimes}(\text{Рудель}) \quad \ln RT \quad x_1$$

Точное определение μ^{\otimes}

$$\mu_1^{\otimes}(\text{Рудель}) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\mu_1^{\text{жс}}(T, p, x_1) - RT \ln x_1 \right)$$

Зачем нужно стандартное состояние в б.р. р-ре ?

Растворенное вещество А:

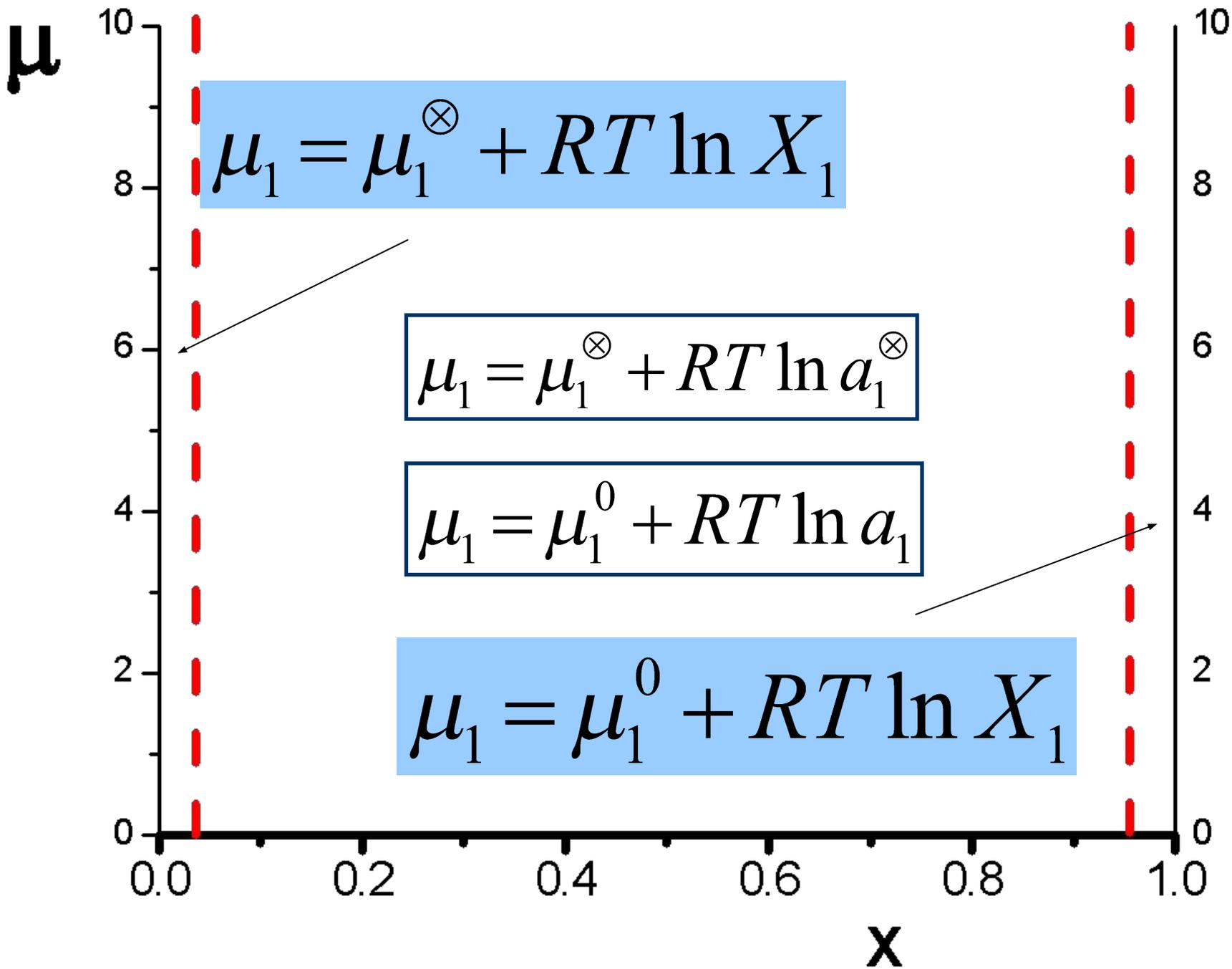
$$\mu_A^{(I)} = \mu_A^0(T, p, a_A = 1) + RT \ln a_A = \mu_A^\otimes(T, p, H_2O) + RT \ln x_A$$

Растворенный газ или тв. в-во, :

$$\mu_{O_2}^{(H_2O)} = \mu_{O_2}^\otimes(T, p, H_2O) + RT \ln x_{O_2}$$

Ионы в растворе:

$$\mu_{Zn^{2+}}^{(H_2O)} = \mu_{Zn^{2+}}^\otimes(T, p, H_2O) + RT \ln a_{Zn^{2+}}^\otimes$$



Электрохимический потенциал.

$$\mu_{хим}^{(I)} = \mu_{A^\pm}^{(I)} + ZF\varphi(I) = \mu_{\pm}^{\otimes,(I)} + RT \ln a_{\pm}^{\otimes} + ZF\varphi(I)$$

$$F = 96485 \text{ МОЛЬ}^{-1}$$

$$\mu_{OH^-}^{(H_2O)} = \mu_{OH^-}^{\otimes,(H_2O)} + RT \ln a_{OH^-}^{\otimes} - F\varphi(H_2O)$$

Фаза	μ	μ^0, μ^\otimes
Газ: Ид. Реал.	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$ \boxtimes $\mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{p^0}$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p^0 = 1 \text{ бар})$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = 0$
<u>Жд., тв.:</u> Ид. Реал.	$\mu^0(T, p) + RT \ln x$ \boxtimes $\mu^0(T, p) + RT \ln a$	$\mu^0(T, p, x = 1)$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = V^0$
<u>Жд., тв.:</u> Раз. р-р.	$\mu^\otimes(T, p) + RT \ln x$ \boxtimes $\mu^\otimes(T, p) + RT \ln a^\otimes$ <p style="text-align: center;">  Растворитель ! </p>	$\mu^\otimes(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} \{ \mu - RT \ln x \}$ $\left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial T} \right)_p = -S^\otimes; \left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial p} \right)_T = V^\otimes$

1 балл

1. Первый закон термодинамики (дифференциальная форма) для закрытой системы, в которой совершается только работа расширения имеет вид:

a) $dU = \delta Q - p dV$

b) $dU = \delta Q - p dV + \delta Z$

c) $dU = \delta Q - p_{\text{внеш}} dV$

d) $dU = dQ - p_{\text{внеш}} dV$

e) Правильной формулы здесь нет.

1 балл

В изолированной системе происходит самопроизвольный процесс. В результате этого у системы

а) Энтропия может увеличиться;

б) Энтропия должна увеличиться;

в) Внутренняя энергия должна уменьшиться;

г) Нет правильного ответа

д) Энергия Гиббса должна оставаться постоянной

1. Уравнения Максвелла – это:
 - a) Равенство производных U и S по естественным переменным;
 - b) Равенство вторых смешанных производных G и F по температуре и объему
 - c) Равенство вторых смешанных производных U , S , G , H и F по естественным переменным
 - d) Равенство вторых производных U , S , G , H и F по естественным переменным

1 балл

1. Первый закон термодинамики (дифференциальная форма) для закрытой системы, в которой совершается только работа расширения имеет вид:

a) $dU = \delta Q - p dV$

b) $dU = \delta Q - p dV + \delta Z$

c) $dU = \delta Q - p_{\text{внеш}} dV$

d) $dU = dQ - p_{\text{внеш}} dV$

e) Правильной формулы здесь нет.

1 балл

В изолированной системе происходит самопроизвольный процесс. В результате этого у системы

а) Энтропия может увеличиться;

б) Энтропия должна увеличиться;

в) Внутренняя энергия должна уменьшиться;

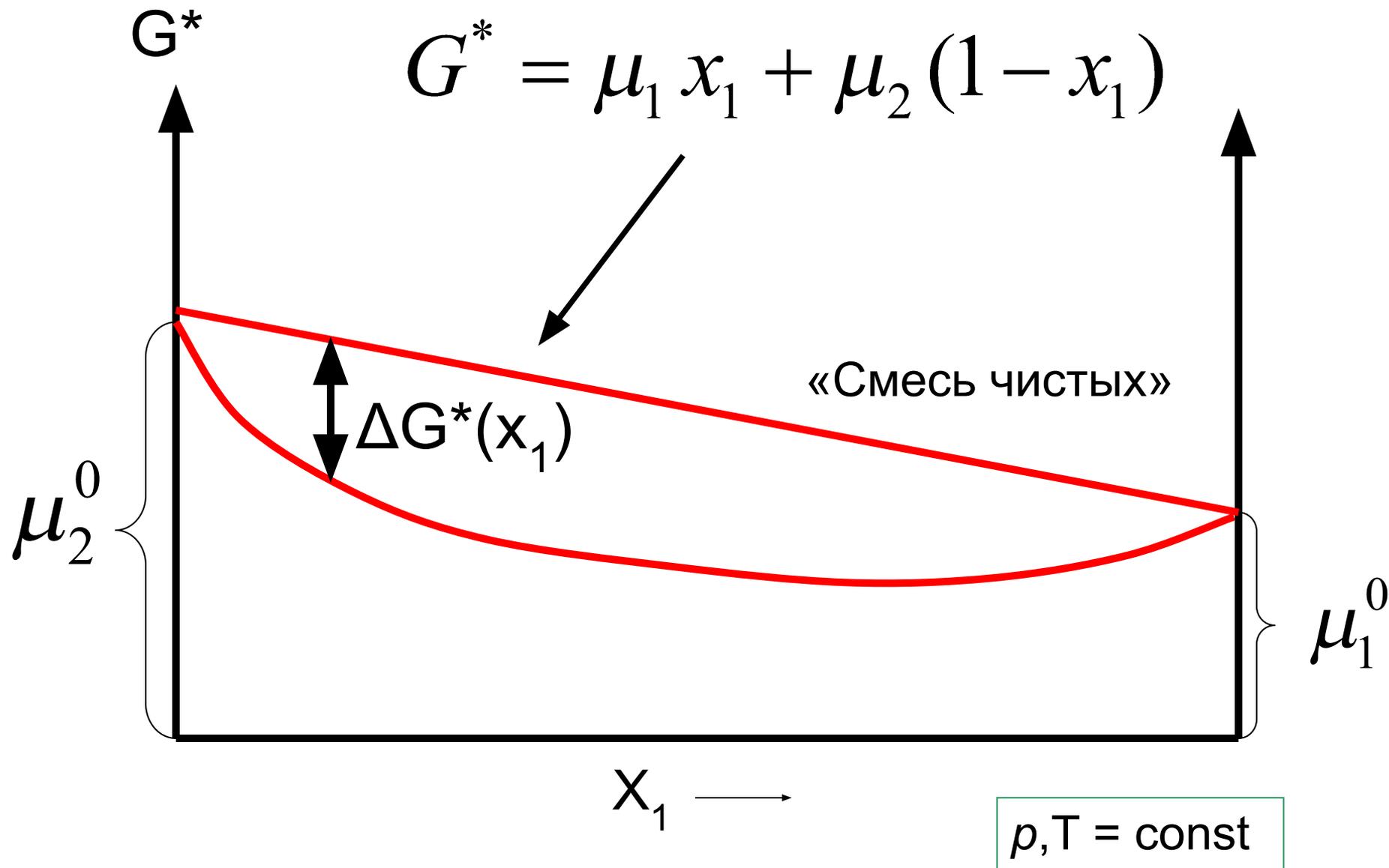
г) Нет правильного ответа

д) Энергия Гиббса должна оставаться постоянной

1. Уравнения Максвелла – это:
 - a) Равенство вторых смешанных производных U и S по естественным переменным;
 - b) Равенство вторых смешанных производных G и F по температуре и объему
 - c) Равенство вторых смешанных производных U , S , G , H и F по естественным переменным
 - d) Равенство вторых производных U , S , G , H и F по естественным переменным

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСТВОРОВ

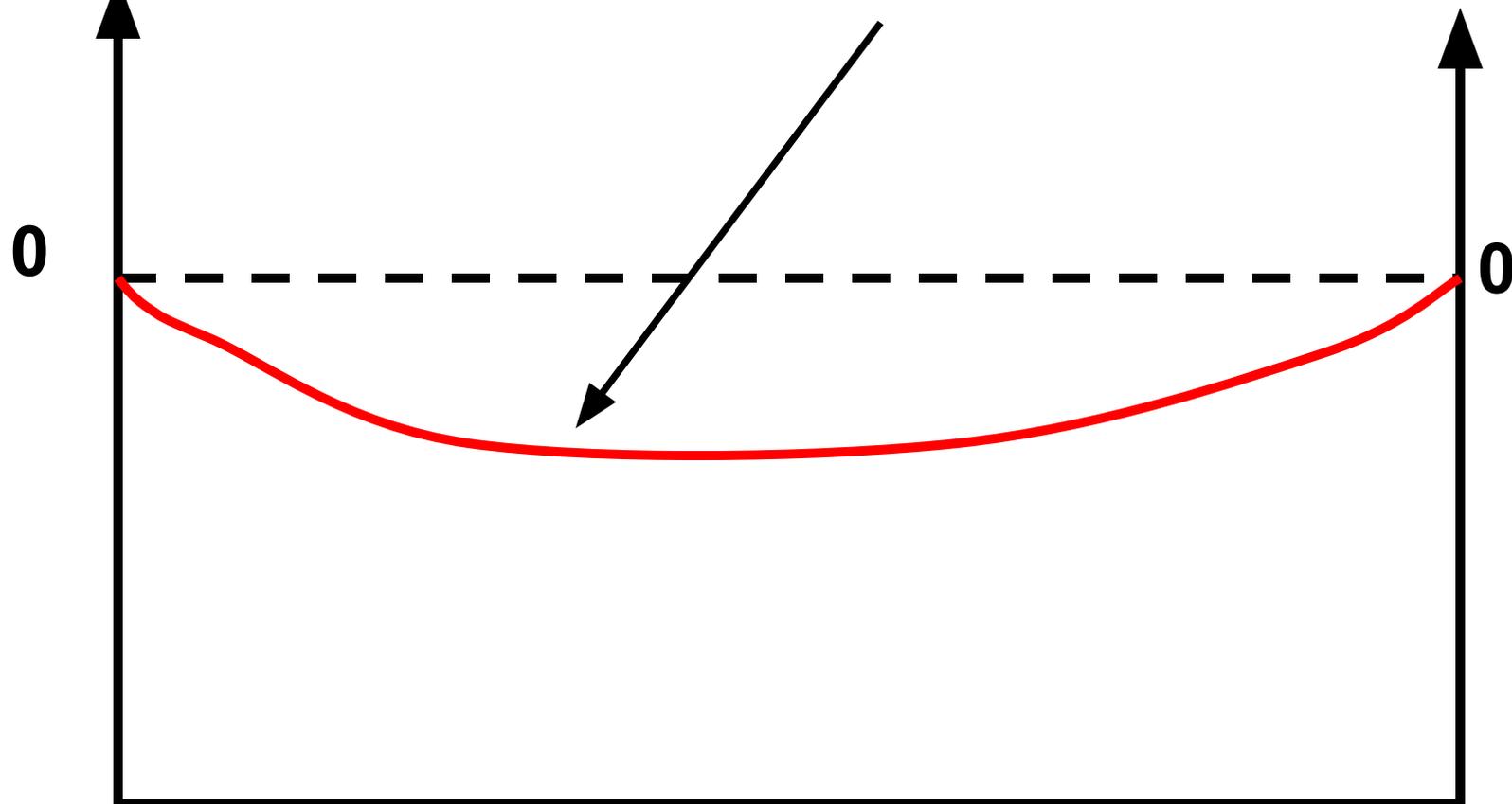
Энергия Гиббса раствора



Энергия Гиббса образования раствора

$$\Delta G^* = (\mu_1 - \mu_1^0)x_1 + (\mu_2 - \mu_2^0)(1 - x_1)$$

$\Delta G^*(x_1)$



$x_1 \longrightarrow$

$p, T = \text{const}$

Термодинамика идеального раствора.

$$\Delta G^* = (\mu_1 - \mu_1^0) x_1 + (\mu_2 - \mu_2^0) (1 - x_1)$$

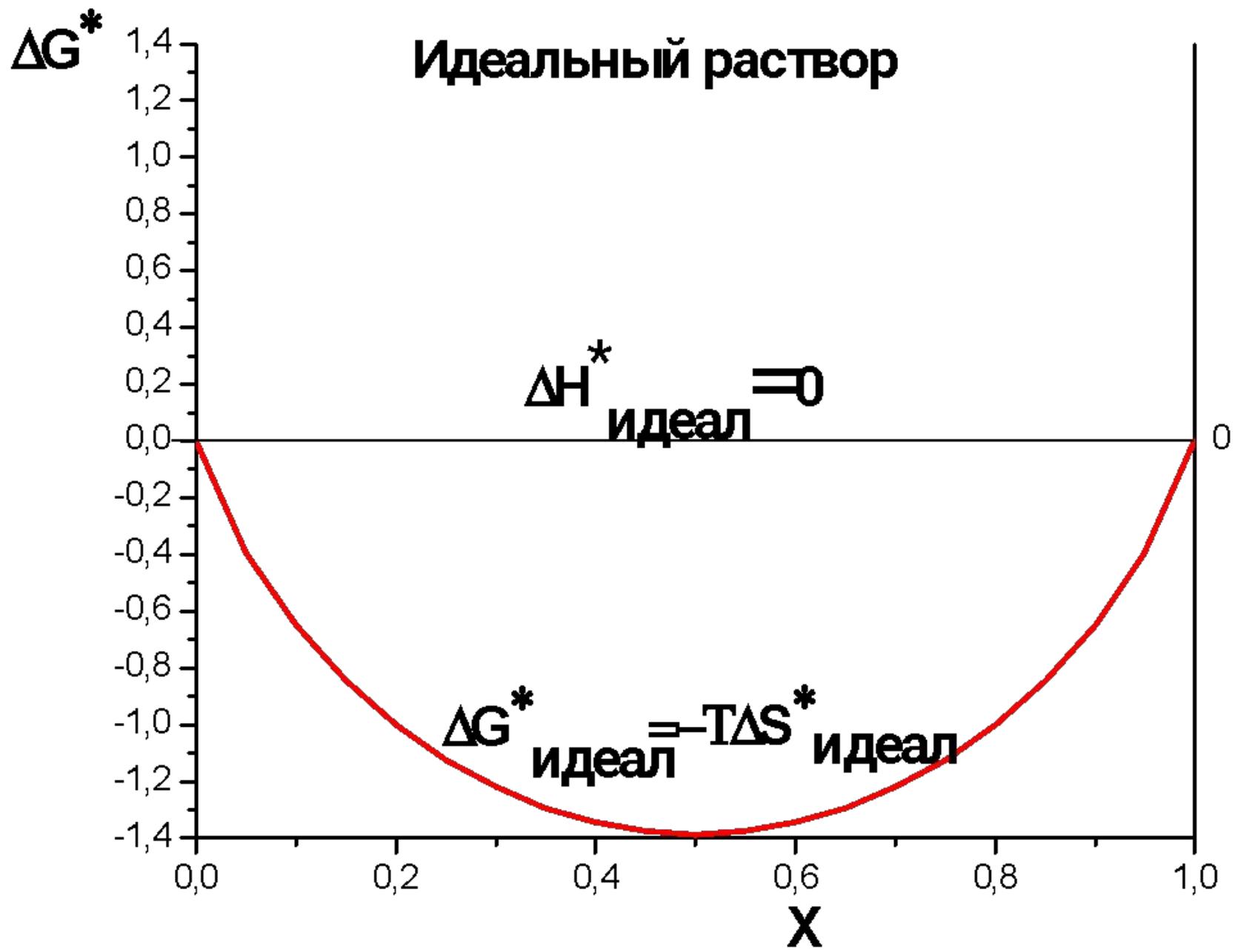
$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1; \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln(1 - x_1)$$

$$\Delta G_{идеал}^* = RT (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)) < 0$$

$$\Delta S_{идеал}^* = - \left(\frac{\partial \Delta G_{идеал}^*}{\partial T} \right) = -R (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)) > 0$$

$$\Delta H_{идеал}^* = \Delta G_{идеал}^* + T \Delta S_{идеал}^* = 0$$

Идеальный раствор



Избыточная энергия Гиббса

$$\mu_{1,реал} - \mu_{1,идеал} = RT \ln \frac{a_1}{x_1}; \quad \gamma_1 = \frac{a_1}{x_1}$$

$$\Delta G_{изб}^* = \Delta G_{реал}^* - \Delta G_{идеал}^* =$$

$$RT \left\{ x_1 \ln \left(\frac{a_1}{x_1} \right) + (1 - x_1) \ln \left(\frac{a_2}{1 - x_1} \right) \right\} =$$

$$= RT \left\{ x_1 \ln \gamma_1 + (1 - x_1) \ln \gamma_2 \right\}$$

Избыточные величины

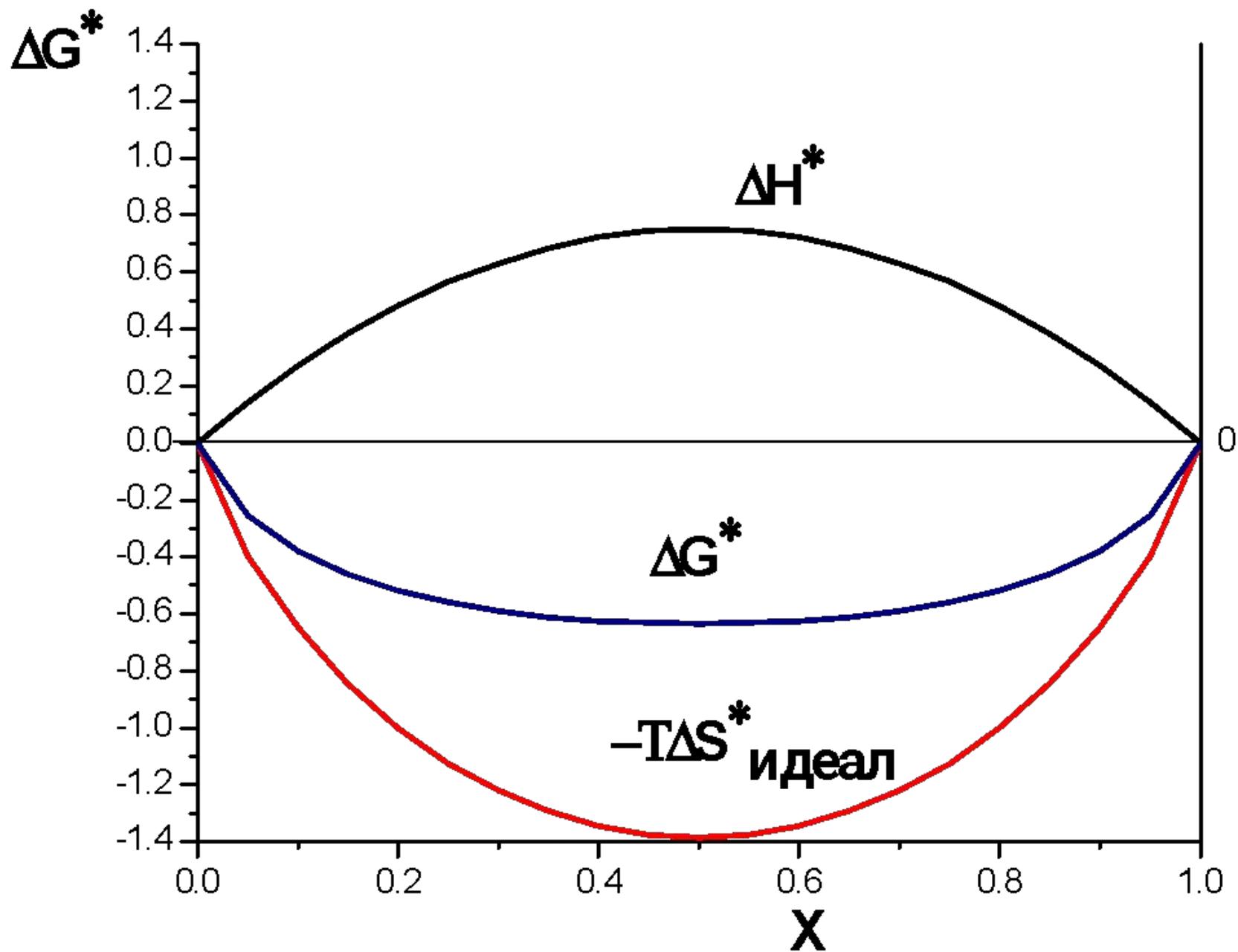
$$\Delta G_{\text{изб}}^* = \Delta G_{\text{реал}}^* - \Delta G_{\text{идеал}}^* =$$

$$\left\{ \Delta H_{\text{реал}}^* - \Delta H_{\text{идеал}}^* \right\} - T \left\{ \Delta S_{\text{реал}}^* - \Delta S_{\text{идеал}}^* \right\} =$$

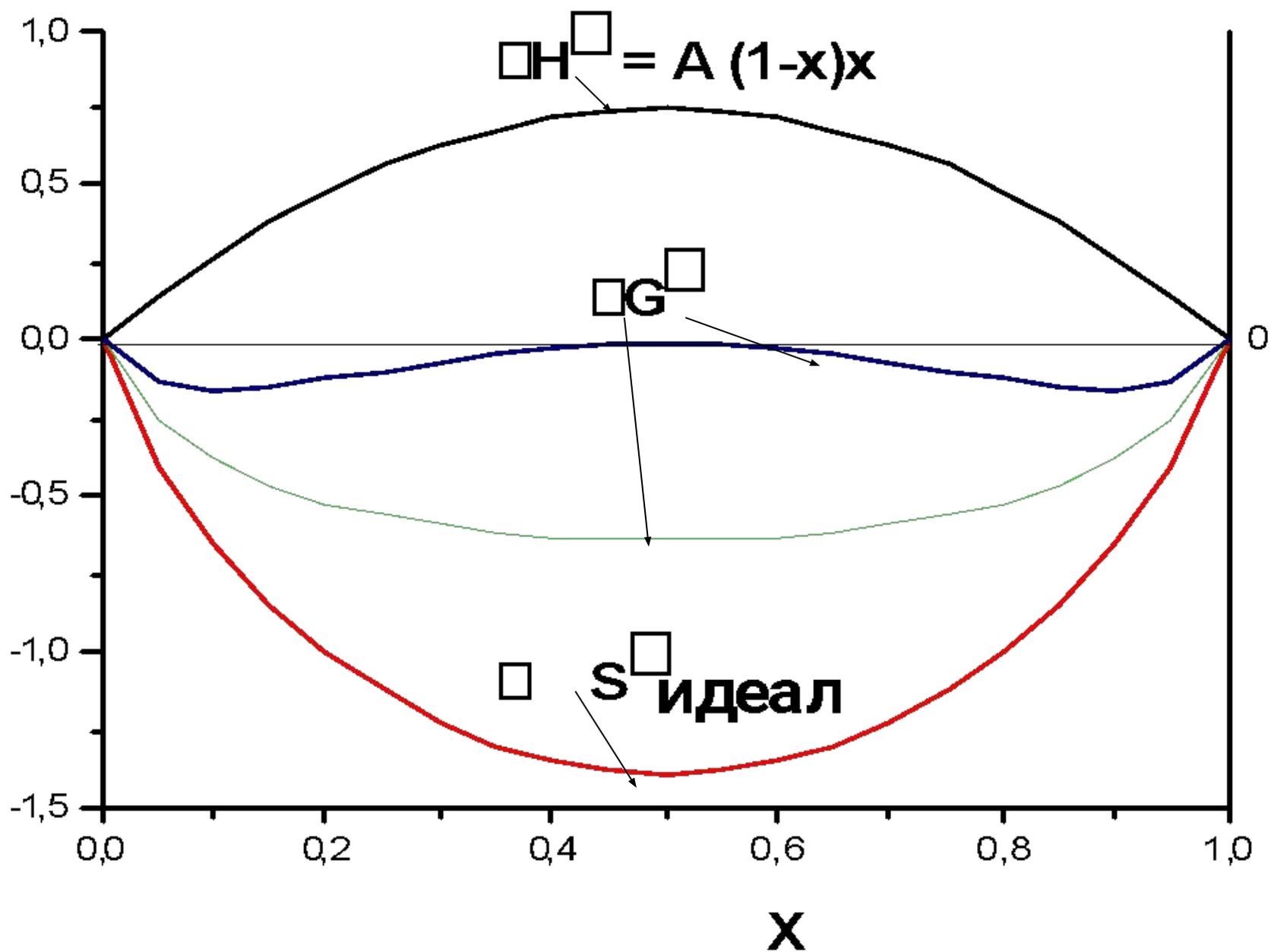
$$= \boxed{\begin{array}{l} \text{Атерм.} \\ \Delta H_{\text{изб}}^* \\ 0 \end{array}} - \boxed{\begin{array}{l} \text{Регул.} \\ \Delta S_{\text{изб}}^* \\ 0 \end{array}} =$$

$$RT \left\{ x_1 \ln \gamma_1 + (1 - x_1) \ln \gamma_2 \right\}$$

Регулярный раствор

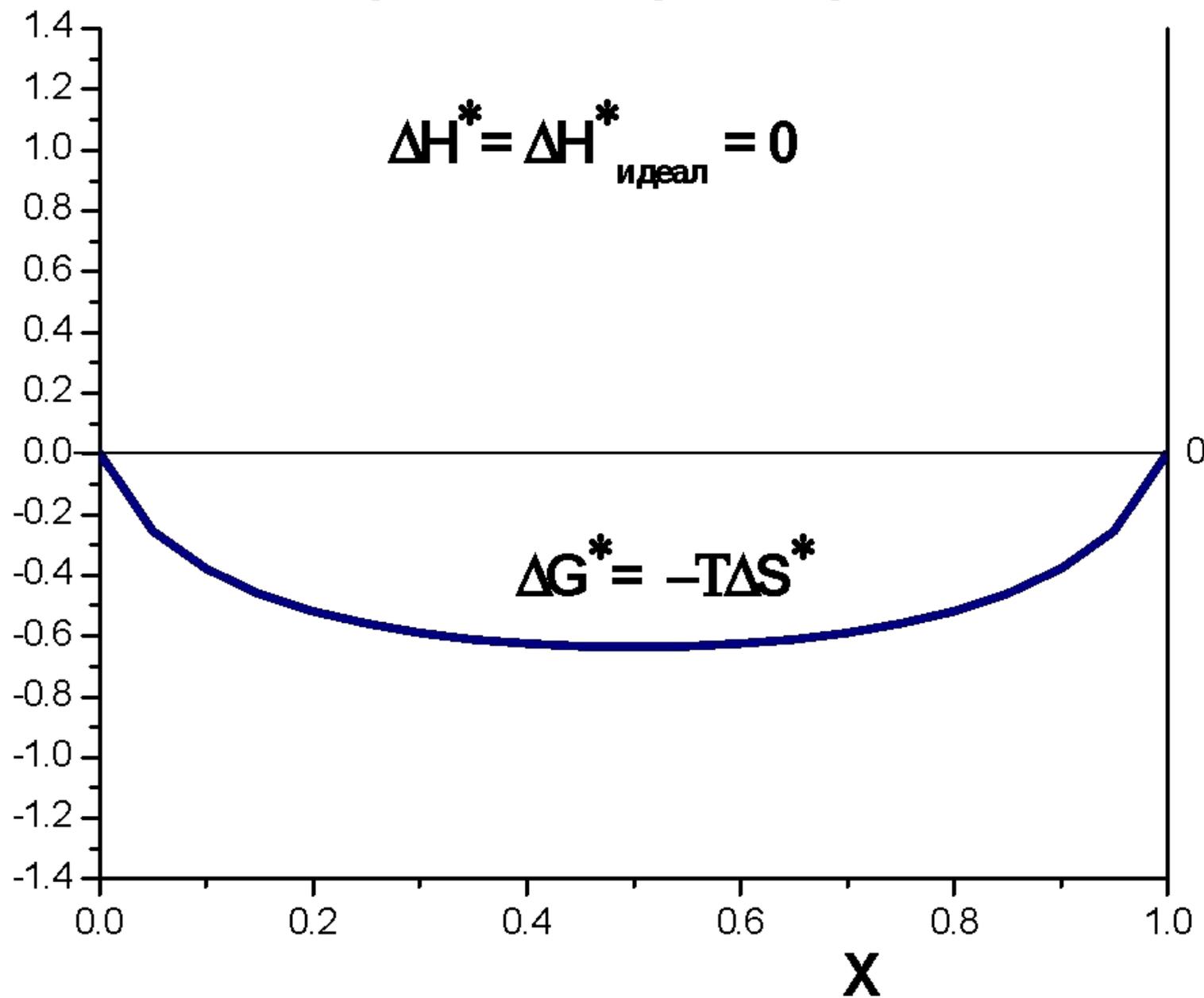


Регулярный раствор.

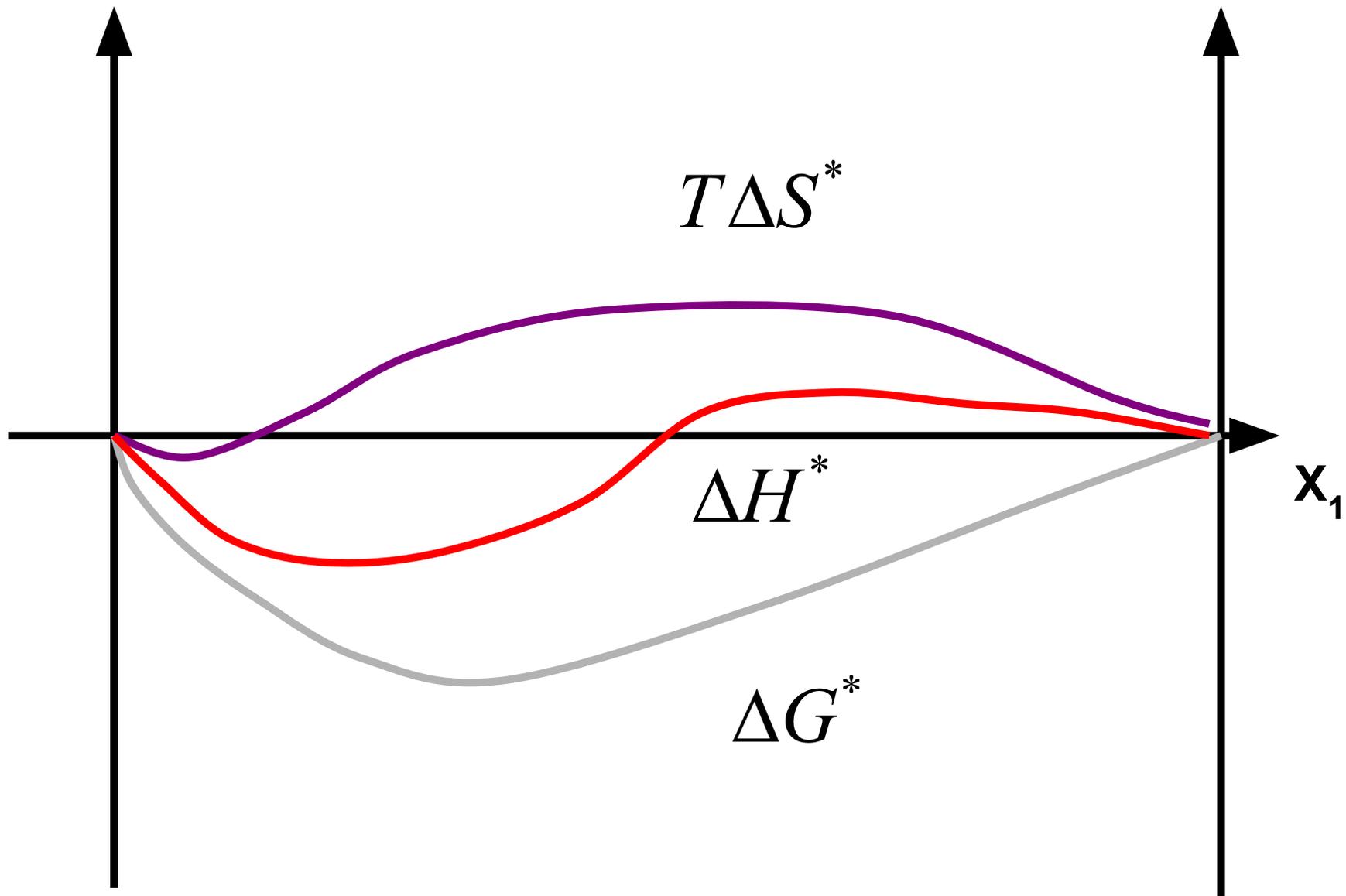


Атермальный раствор

ΔG^*



Некоторый бинарный раствор ...



Другие модели растворов...

Уравнение Дебая-Хюккеля

$$\lg \gamma_2 = -\frac{A}{(DT)^{3/2}} z_+ z_- (I)^{1/2}; \quad I = \sum_i c_i z_i^2$$

Уравнение NRTL

$$\lg \gamma_1 = x_2 \left[\left(\tau_{21} \times \frac{e^{-\alpha_{21}\tau_{21}}}{x_1 + x_2 e^{-\alpha_{21}\tau_{21}}} \right)^2 + \tau_{12} \times \frac{e^{-\alpha_{12}\tau_{12}}}{x_1 + x_2 e^{-\alpha_{12}\tau_{12}}} \right]$$

Эмпирические параметры: $\tau_{21}, \tau_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{12}$

Модельные оценки коэффициентов активности

NRTL, UNIQUAC, UNIFAC.....

