

Министерство образования Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Основные термодинамические соотношения

для студентов Ивановского отделения Высшего химического колледжа РАН

Составитель: Л.П.Сафонова

Иваново 2006

Введение

Термодинамика растворов является естественной составной частью химической термодинамики. Вместе с тем особенностью термодинамического описания растворов по сравнению с чистыми компонентами является наличие дополнительных степеней свободы системы, связанных с возможностью изменения ее состава. Термодинамические свойства растворов определяются взаимодействием между молекулами компонентов и характеризуют раствор в целом. Доля, вносимая данным компонентом в то или иное свойство раствора, определяется парциальной молярной величиной компонента. Зависимость парциальных молярных величин от температуры и давления определяется теми же термодинамическими соотношениями, что и для соответствующих экстенсивных свойств. Это дает возможность выразить через термодинамические уравнения любые равновесные свойства растворов (давление пара компонентов над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора, осмотическое давление и др.). В связи с этим в данном методическом пособии большое внимание уделено рассмотрению основных термодинамических соотношений и рассмотрен общий для термодинамике растворов аппарат, основанный на понятиях парциальных и интегральных молярных величинах.

Другим важным вопросом в термодинамике, является вопрос выбора стандартного состояния. Необходимость выбора стандартного состояния обусловлена тем, что в рамках химической термодинамики не могут быть рассчитаны абсолютные значения термодинамических величин для данного вещества. Возможен расчет лишь относительных значений этих величин в данном состоянии в сравнении с их значением в стандартном состоянии. В случае растворов производится выбор стандартного состояния для каждого компонента раствора, от которого отсчитывается химический потенциал компонента в зависимости от температуры, давления и состава раствора.

Пособие рассчитано на студентов, аспирантов, а также научных сотрудников, использующих в своих работах термодинамические методы исследования растворов.

Экстенсивные и интенсивные переменные

Переменные, значения которых зависят от общего количества вещества в системе, называются *экстенсивными* (например объем системы V , ее масса m или число молей n в ней). В противоположность им переменные, не зависящие от количества вещества и имеющие определенное значение в каждой точке системы, называются *интенсивными* (например, температура T , давление p , мольная доля x_i компонента i).

Чтобы проиллюстрировать различие между экстенсивными и интенсивными переменными, рассмотрим объем V раствора, содержащей n_i молей компонента i . Уравнение

$$V = V(T, p; n_1, \dots, n_c) \quad (1.1)$$

является уравнением состояния системы, выражающим зависимую переменную V через независимые переменные T, p, n_1, \dots, n_c . При изменении состава раствора в k раз (где k – произвольно выбранная положительная величина) объем раствора также изменится в k раз. Тогда можно записать

$$kV = V(T, p; kn_1, \dots, kn_c) \quad (1.2)$$

Соотношение (1.2) можно записать в более развернутом виде

$$V(T, p; kn_1, \dots, kn_c) = kV(T, p; n_1, \dots, n_c) \quad (1.3)$$

Это соотношение является справедливым при любых значениях T, p, n_1, \dots, n_c и k . Заметим, что умножению на k подвергаются только экстенсивные переменные. Таким образом, экстенсивные переменные являются однородными функциями, к которым применима теорема Эйлера, согласно которой

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z \dots \equiv f(x, y, z, \dots) \quad (1.4)$$

т.е. сумма произведений частных производных однородной функции на соответствующие независимые переменные равна самой функции.

Величины $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}, \dots$ называют парциальными величинами.

Символом парциальной величины является горизонтальная черта над буквенным обозначением свойства

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}, \quad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}, \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

или строчное написание буквенного обозначения свойства, например v, h для парциального мольного объема и энтальпии, соответственно.

В общем случае, для любой экстенсивной переменной $g_{общ}$, которой соответствует интенсивная переменная \bar{g}_i , определяемая соотношением

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial g_{общ}}{\partial n_i} \right)_{T, p} \quad (1.5)$$

можно записать

$$g_{\text{общ}} = \sum_i n_i \bar{g}_i \quad (1.6)$$

где $g_{\text{общ}}$ экстенсивное свойство раствора, содержащей n_1, n_2, \dots, n_i молей компонентов $1, 2, \dots, i$.

Или

$$g = \sum_i x_i \bar{g}_i$$

где g экстенсивное свойство 1 моля раствора, содержащей x_1, x_2, \dots, x_i молей компонентов $1, 2, \dots, i$, x_i мольная доля компонента, $\sum_i x_i = 1$.

Для чистого компонента i , который можно представить как однокомпонентный раствор, справедливо также соотношение

$$g_{\text{общ}} = n g_0 \quad (1.7)$$

где g_0 – мольное свойство чистого компонента.

Т.о. связь между общим объемом раствора $V_{\text{общ}}$ и парциальными мольными объемами компонентов \bar{V}_i выражается соотношением

$$V_{\text{общ}} = \sum_i n_i \bar{V}_i,$$

Для одного компонента это уравнение сводится к очевидному соотношению

$$V_{\text{общ}} = n V_0$$

где V_0 – мольный объем чистого компонента.

Смысл парциальной мольной величины. Парциальная мольная величина \bar{g}_i характеризуют изменение величины g при добавлении 1 моль компонента i к бесконечно большому количеству раствора при постоянных T и P и числе молей других компонентов. (или прибавление к конечному количеству раствора данного состава бесконечно малого количества компонента i и пересчет полученного изменения свойства g на 1 моль компонента i). При $x_i = 1$ парциальная молярная величина обращается в молярную величину g_0 для индивидуального вещества i .

Парциальная мольная величина может существенно отличаться от соответствующих мольных величин, характеризующих чистое вещество. Например, парциальная мольная теплоемкость и объем могут принимать отрицательные значения.

Уравнение Гиббса-Дюгема

Для экстенсивного свойства раствора $g_{\text{общ}}$ можно записать выражение

$$(dg_{\text{общ}})_{P,T} = (\partial g_{\text{общ}} / \partial n_1)_{P,T,n_j} dn_1 + (\partial g_{\text{общ}} / \partial n_2)_{P,T,n_j} dn_2 + \dots + (\partial g_{\text{общ}} / \partial n_k)_{P,T,n_j} dn_k \quad (1.8)$$

из которое следует, что

$$(dg_{\text{общ}})_{P,T} = \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 + \dots + \bar{g}_k dn_k \quad (1.9)$$

В то же время для любой экстенсивной переменной справедливо соотношение (1.6), в соответствии с которым

$$g_{\text{общ}} = n_1 \bar{g}_1 + n_2 \bar{g}_2 + \dots + n_k \bar{g}_k \quad (1.10)$$

Дифференцирование этого уравнения, предполагая переменными как n_1 , n_2 , n_3 и т.д., так и \bar{X}_1 , \bar{X}_2 , \bar{X}_3 и т. д. дает

$$(dg_{\text{общ}})_{P,T} = \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 + \dots + \bar{g}_k dn_k + n_1 d\bar{g}_1 + n_2 d\bar{g}_2 + \dots + n_k d\bar{g}_k \quad (1.11)$$

Из уравнений (1.9) и (1.11) следует

$$n_1 d\bar{g}_1 + n_2 d\bar{g}_2 + \dots + n_k d\bar{g}_k = 0 \quad (1.12)$$

Это уравнение называют уравнением Гиббса-Дюгема. Оно позволяет уменьшить количество экспериментов, необходимых для определения парциальных мольных величин всех компонентов раствора. Кроме того, оно применяется также для проверки термодинамической согласованности результатов определения парциальных мольных величин, поскольку измеренное значение парциальной мольной величины одного из компонентов бинарного раствора должно совпадать с вычисленным по уравнению Гиббса-Дюгема на основании данных о парциальной мольной величине другого компонента.

В случае одного моля раствора эти соотношения принимают вид:

$$g = x_1 \bar{g}_1 + x_2 \bar{g}_2 + \dots + x_k \bar{g}_k \quad (1.13)$$

$$x_1 d\bar{g}_1 + x_2 d\bar{g}_2 + \dots + x_k d\bar{g}_k = 0 \quad (1.14)$$

Поскольку число независимых переменных на единицу меньше числа компонентов, то для бинарного раствора, принимая за независимую переменную x_2 , из уравнения (1.14) можно получить соотношение:

$$\frac{\partial \bar{g}_1 / \partial x_2}{\partial \bar{g}_2 / \partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1} \quad (1.15)$$

из которого следует, что производные $\partial \bar{g}_1 / \partial x_2$ и $\partial \bar{g}_2 / \partial x_2$ всегда противоположны по знаку и если на одной кривой имеется максимум, то на другой кривой при том же составе наблюдается минимум.

В соответствии с уравнением Гиббса-Дюгема парциальная мольная величина растворенного вещества сильнее зависит от концентрации, чем парциальная мольная величина растворителя, поэтому в области малых концентраций поведение растворенного вещества сильнее отклоняется от законов идеальных растворов (закон Генри) по сравнению поведением растворителя (закон Рауля).

Методы расчета парциальных мольных величин.

Графический метод.

Для двухкомпонентной системы парциальные мольные свойства компонентов можно найти методом пересечений (отрезков). Строится график зависимости изучаемого свойства раствора, отнесенное к одному молю

$$\left(g = \frac{g_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} \right), \text{ от мольной доли } x_2.$$

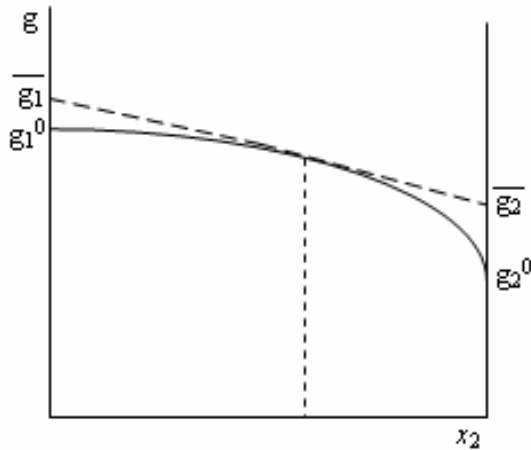


Рис.1
Определение парциальных мольных величин методом пересечений.

Затем при данном составе проводится касательная в точке, отвечающей конкретному составу смеси. Пересечение касательной с осями ординат в точках $x_2=0$ и $x_2=1$ дает значения парциальных мольных величин первого и второго компонента, соответственно.

Аналитический метод.

Для двух компонентной системы можно записать:

$$g = \frac{g_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Пусть $n_2 = \text{const}$, тогда

$$dg = \frac{dg_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} - \frac{g_{\text{общ}} dn_1}{(n_1 + n_2)^2} \quad dx_2 = -\frac{n_2 dn_1}{(n_1 + n_2)^2}$$

Разделив первое уравнение на второе, получим выражение

$$\frac{dg}{dx_2} = -\frac{dg_{\text{общ}}(n_1 + n_2)}{n_2 dn_1} + \frac{g_{\text{общ}}}{n_2} = -\frac{\bar{g}_1}{x_2} + \frac{g_{\text{общ}}}{n_2},$$

из которого получаем уравнение для парциальной мольной величины первого компонента

$$\bar{g}_1 = \frac{g_{\text{общ}} x_2}{n_2} - x_2 \frac{dg}{dx_2} = g - x_2 \frac{dg}{dx_2} \quad (1.16)$$

Аналогичный вывод при $n_1 = \text{const}$ (сделать самостоятельно) дает:

$$\bar{g}_2 = g + x_1 \frac{dg}{dx_2} \quad (1.17)$$

Обычно зависимость в координатах состав свойство представляет собой плавную линию, которую можно с достаточной точностью описать каким-либо эмпирическим уравнением, например, полиномиальной функцией

$$g = a + bx_2 + cx_2^2 + dx_2^3 \dots$$

Тогда

$$\frac{dg}{dx_2} = b + 2cx_2 + 3dx_2^2 \dots$$

На основе уравнения Гиббса-Дюгема.

Если известны значения парциальной мольной величины одного компонента \bar{g}_2 , с использованием уравнения Гиббса-Дюгема (1.14) могут быть рассчитаны значения п.м.в. другого компонента \bar{g}_1

Для бинарного раствора уравнение (1.14) можно представить в виде

$$d\bar{g}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{g}_2$$

интегрирование которого дает значения \bar{g}_1 . Аналогично описанной выше процедуре концентрационную зависимость \bar{g}_2 представляют в аналитической функции.

Кроме парциальных мольных величин в термодинамике разбавленных растворов успешно используются так называемые *кажущиеся* мольные величины, которые для раствора определяются соотношением:

$$g_{\text{каж}} = \frac{g_{\text{общ}} - n_1 g_1^0}{n_2},$$

где $g_{\text{общ}}$ экстенсивное свойство раствора, содержащего n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества, g_1^0 - мольное свойство чистого растворителя. При $n_2 \rightarrow 0$ кажущееся свойство стремится к парциальному мольному $g_{\text{каж}} \rightarrow \bar{g}_2$ и в бесконечно разбавленном растворе они совпадают между собой.

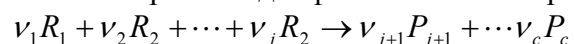
Химические потенциалы

Закрытые и открытые системы

Закрытой называется система, которая не обменивается веществом с внешней средой, возможен только обмен энергией. В закрытой системе массы различных компонентов в каждой фазе системы могут изменяться только в результате физико-химических процессов в самой системе. Такими процессами могут быть изменения физического состояния какого-нибудь из компонентов или химические превращения.

Системы, в которых массы m_1, m_2, \dots, m_c , а следовательно и количества молей n_1, n_2, \dots, n_c могут изменяться произвольным образом, например при добавлении к системе или удалении из нее произвольных масс, называются *открытыми* системами.

Если в закрытой однофазной системе протекает одна реакция



где R_1, \dots, R_j - вступающие в реакцию вещества и P_{j+1}, \dots, P_c - продукты реакции. При протекании реакции слева на право, стехиометрические коэффициенты продуктов реакции, считаются положительными, а коэффициенты исходных компонентов - отрицательными.

Из закона определенных соотношений следует, что увеличение массы образующегося в ходе реакции компонента i пропорционально его молекулярной массе M_i и его стехиометрическому коэффициенту в данной реакции, т.е.

$$\left. \begin{aligned} m_1 - m_1^0 &= \nu_1 M_1 \xi \\ \dots\dots\dots \\ m_i - m_i^0 &= \nu_i M_i \xi \\ \dots\dots\dots \\ m_c - m_c^0 &= \nu_c M_c \xi \end{aligned} \right\} \quad (1.18)$$

где ξ называется степенью полноты реакции или просто *координатой реакции*; m_i^0 - начальные массы компонентов в нулевой момент времени, когда степень полноты реакции равна нулю. Состояние с $\xi=1$ соответствует превращению ν_1, \dots, ν_j грамм-молекул R_1, \dots, R_j в ν_{j+1}, \dots, ν_c грамм-молекул P_{j+1}, \dots, P_c . Если система перешла из состояния $\xi=0$ в состояние $\xi=1$ говорят, что прошел один эквивалент реакции.

Так как общая масса системы осталась неизвестной, то можно записать

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad (1.19)$$

Это соотношение называется *стехиометрическим уравнением* рассматриваемой реакции.

Из (1.18) следует, что в закрытой системе, в которой протекает только одна реакция, переменные m_1, \dots, m_c можно заменить переменными ξ и m_1^0, \dots, m_c^0 .

Уравнение (1.18) можно продифференцировать по времени. Т.к. начальные концентрации постоянны, получаем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial m_1}{\partial t} &= \nu_1 M_1 \frac{\partial \xi}{\partial t} \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial m_c}{\partial t} &= \nu_c M_c \frac{\partial \xi}{\partial t} \end{aligned} \right\}$$

или
$$\frac{dm_1}{\nu_1 M_1} = \frac{dm_2}{\nu_2 M_2} = \dots = \frac{dm_c}{\nu_c M_c} = d\xi \quad (1.20)$$

Если вместо m_1, \dots, m_c использовать числа молей компонентов n_1, \dots, n_c , то

$$\left. \begin{aligned} n_1 - n_1^0 &= \nu_1 \xi \\ \dots\dots\dots \\ n_i - n_i^0 &= \nu_i \xi \\ \dots\dots\dots \\ n_c - n_c^0 &= \nu_c \xi \end{aligned} \right\}$$

Аналогично вместо (1.20) можно записать:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_c}{\nu_c} = d\xi$$

Мольная доля компонента i определяется соотношением

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{\sum_i n_i^0 + \xi \sum_i \nu_i}$$

Если в начальном состоянии отсутствуют продукты реакции, то

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n_1^0 + \nu_1 \xi \\ \dots & \dots \\ n_j &= n_j^0 + \nu_j \xi \\ n_{j+1} &= \nu_{j+1} \xi \\ \dots & \dots \\ n_c &= \nu_c \xi \end{aligned} \right\}$$

Например, для реакции



и
$$\frac{dn_{NH_3}}{-2} = \frac{dn_{N_2}}{1} = \frac{dn_{H_2}}{3} = d\xi$$

Если в первоначальный момент времени n_{N_2} и n_{H_2} равны нулю, то в любой момент времени

$$n_{NH_3} = n_{NH_3}^0 - 2\xi = n_{NH_3}^0 \left(1 - \frac{2\xi}{n_{NH_3}^0} \right); \quad n_{N_2} = \xi = n_{NH_3}^0 \left(\frac{\xi}{n_{NH_3}^0} \right); \quad n_{H_2} = 3\xi = n_{NH_3}^0 \left(\frac{3\xi}{n_{NH_3}^0} \right),$$

откуда видно, что величина $2\xi/n_{NH_3}^0$ есть величина обычно называемая *степенью диссоциации*.

Подобным же образом для диссоциации (ионизации) слабой кислоты



$$n_{HA} = n_{HA}^0 - \xi = n_{HA}^0 \left(1 - \frac{\xi}{n_{HA}^0} \right) \quad n_{H^+} = \xi = n_{HA}^0 \left(\frac{\xi}{n_{HA}^0} \right) \quad n_{A^-} = \xi = n_{HA}^0 \left(\frac{\xi}{n_{HA}^0} \right)$$

и величина ξ/n_{HA}^0 совпадает с используемой обычно *степенью диссоциации* (ионизации).

Заметим, что в то время как, степень диссоциации может иметь любое значение от 0 до 1, степень полноты реакции в рассматриваемых двух процессах может принимать значения от 0 до $n_{NH_3}^0/2$ и от 0 до n_{HA}^0 соответственно.

В открытых системах изменение массы i -го компонента dm_i за время dt складывается из изменений, возникающих в результате внутренних химических реакций и переноса вещества i через границы системы в окружающую среду или из нее. Обозначим этот перенос через $d_e m_i$. Тогда

$$dm_i = \nu_i M_i d\xi + d_e m_i \quad (1.21)$$

Суммируя (1.21) для всех i и принимая во внимание (1.19), получим

$$dm = \sum_i d_e m_i = d_e m$$

Это уравнение показывает, что изменение общей массы системы за время dt равно массе, полученной системой из внешней среды или отданной ей.

Если считать, что на систему действует лишь внешнее давление, то для термодинамических потенциалов можно записать:

при независимых $S, V, n_1, n_2, n_3, \dots$
$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

при независимых $S, P, n_1, n_2, n_3, \dots$
$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

при независимых $T, V, n_1, n_2, n_3, \dots$ $dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$

при независимых $P, T, n_1, n_2, n_3, \dots$ $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

Из этих уравнений следует, что химический потенциал компонента i определяется соотношениями

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

Из уравнения

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (1.22)$$

видно (см. 1.5), что химический потенциал i -го компонента является парциальной мольной величиной, соответствующей свободной энергии Гиббса G .

Экстенсивная функция $G(T, p, n_1, \dots, n_c)$ является однородной функцией первого порядка по отношению к переменным n_1, \dots, n_c , откуда следует (см. (1.6)

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (1.23)$$

Из (1.23) следует, что термодинамические свойства системы однозначно определены, если химические потенциалы μ_i всех c компонентов системы известны как функции независимых переменных $T, p; n_1, \dots, n_c$.

Дифференцирование (1.23) приводит к соотношению

$$\delta G = \sum_i n_i \delta \mu_i + \sum_i \mu_i \delta n_i$$

в то же время

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sum_i \mu_i \delta n_i$$

Сравнивая это уравнение получим:

$$S\delta T - V\delta p + \sum_i n_i \delta \mu_i = 0 \quad (1.24)$$

Для изменений, происходящих при постоянных температуре и давлении, (1.24) сводится к уравнению, аналогичному (1.12)

$$\sum_i n_i \delta \mu_i = 0 \quad (1.25)$$

которое связывает друг с другом изменения химических потенциалов компонентов в изобарно-изотермическом процессе.

Между парциальными мольными величинами сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами. Так, если взять производную по числу молей n_i в уравнении Гиббса-Гемгольца при постоянных p, T и n_j , то получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

или

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i.$$

При помощи парциальных мольных величин можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики для чистых веществ. Приведем основные соотношения, необходимые для дальнейшего понимания материала.

$$\bar{S}_i = -\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right]_{p,n} \quad \bar{H}_i = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,n} \quad \bar{V}_i = \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right]_{T,n} \quad \bar{C}_{P_i} = \left[\frac{\partial H_i}{\partial T}\right]_{p,n}$$

Термодинамическая классификация растворов

Растворы, в соответствии с их термодинамическими свойствами, различают как *идеальные* и *неидеальные* растворы. (В соответствии с рекомендациями IUPAC для конденсированных систем различают также понятия смеси и растворы, которые в свою очередь могут быть идеальными и неидеальными).

Идеальный раствор является специальным случаем идеальной системы. В идеальной системе химический потенциал является суммой двух функций

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_i$$

одна из которых $\mu_i^\ominus(T, p)$ зависит только от T и p и называется *стандартной* функцией, а вторая $RT \ln x_i$ зависит также от состава.

В использовании термина «стандартный» не всегда имеется однозначность. Под «стандартным» химическим потенциалом можно понимать любую из трех величин:

- а) $\mu_i^\ominus(T, p)$, т.е. значение μ_i при «стандартной» концентрации $x_i = 1$;
- б) $\mu_i^\ominus(T, p^0 = 10^5 \text{ Па})$, «стандартное» значение имеет также и давление;
- в) $\mu_i^\ominus(T = 298.15, p^0 = 10^5 \text{ Па})$, где стандартизована и температура.

Мы будем использовать термин «стандартный» в смысле *а*. Согласно рекомендациям IUPAC термин «стандартный» используется в смысле *б*, однако, для конденсированных систем величины химического потенциала, отнесенные к этим двум стандартным состояниям близки между собой, поскольку

$$\mu_i^\ominus(T, p^0 = 10^5 \text{ Па}) = \mu_i^\ominus(T, p) + \int_p^{p^0} V_i^0 dp \quad (1.26)$$

где $V_i^0 = V_i^0(T, p)$ мольный объем чистого i . Интеграл в этом уравнении представляет зависимость химического потенциала от давления и часто, особенно когда $p \approx p^0$, значение его мало. Например, если $|p^0 - p| < 100$ кПа, то вклад от интеграла обычно меньше 10 Дж/моль, что много меньше по сравнению с $|\mu_i - \mu_i^\ominus| \approx -1700$ кДж/моль для идеальной смеси при $x_i = 0.5$ при температуре 25°C.

Т.о., системы, у которых химический потенциал каждого компонента удовлетворяет соотношению,

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_i \quad (1.27)$$

называются *идеальными системами*. Это линейное соотношение не обязательно должно выполняться во всей области концентраций, поэтому величина $\mu_i^\ominus(T, p)$ в общем случае представляет собой значение, *экстраполированное* к $x_i = 1$ при постоянных T и p . Если система идеальна во всей области концентраций вплоть до $x_i = 1$, то

$$\mu_i^\ominus(T, p) = \mu_i^0(T, p)$$

где $\mu_i^0(T, p)$ - химический потенциал чистого i -ого компонента при данных температуре и давлении.

Рассмотрим два следующих важных случая.

1. Смесь идеальна при любых значениях x_i . Для такой смеси, называемой *идеальной смесью*

$$\mu_i^\ominus(T, p) = \mu_i^0(T, p) \text{ для всех } i.$$

2. Смесь является идеальной, когда все компоненты, кроме одного, присутствуют в очень малых количествах. Такие системы называются *идеальными разбавленными растворами*. Если компонент, присутствующий в избытке (растворитель), обозначить индексом 1, то

$$\mu_1^\ominus(T, p) = \mu_1^0(T, p)$$

но для всех других компонентов

$$\mu_i^\ominus(T, p) \neq \mu_i^0(T, p)$$

Однокомпонентную однофазную систему можно рассматривать как особый случай идеальной системы, в которой мольная доля компонента i равна единице. В этом случае

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

Приведенные определения можно распространить на многофазные системы, тогда можно говорить, что система идеальна, если идеальна каждая из ее фаз, и

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\ominus\alpha}(T, p) + RT \ln x_i^\alpha \quad (1.28)$$

для $i = 1, 2, \dots, c$; и $\alpha = 1, 2, \dots, \phi$.

Если хотя бы одна из фаз неидеальна, неидеальной считают и всю систему.

Как уже было показано ранее, термодинамические свойства системы однозначно определяются, если известны химические потенциалы всех компонентов как функции независимых переменных T, p, n_1, \dots, n_i .

Если химический потенциал хотя бы одного из компонентов не подчиняется уравнению (1.27), система является *неидеальной*. Для таких Льюис предложил ввести понятие активности компонента i и сохранить форму выведенных уравнений для идеальных растворов, заметив в них концентрацию на активности a_i

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln a_i \quad (1.29)$$

Т.о. активность можно рассматривать как формальную (гипотетическую) концентрацию, при которой раствор ведет себя идеальный

Активность компонента связана с его концентрацией соотношением

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (1.30)$$

где γ_i - коэффициент активности. Тогда уравнение (1.29) можно записать как

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.31)$$

Ели обозначить химический потенциал компонента в идеальной системе сравнения как μ_i^{uo}

$$\mu_i^{uo} = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_i$$

то
$$\mu_i = \mu_i^{uo} + RT \ln \gamma_i \quad (1.32)$$

Необходимо помнить, что значения $\mu_i^\ominus(T, p)$ и γ_i зависят от выбора идеальной системы сравнения.

Основное преимущество, которое дает использование коэффициентов активности, состоит в том, что они позволяют в уравнениях для неидеальных растворов сохранять простое формальное сходство с уравнениями для идеальных систем.

Для характеристики неидеальности системы по отношению к растворителю часто предпочтительнее вместо коэффициента активности использовать *осмотический коэффициент* ϕ , введенные Бьеррумом и Гуггенгеймом. При этом химический потенциал растворителя записывается в форме

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus(T, p) + \phi RT \ln x_1 \quad (1.33)$$

Сопоставление этого выражения с (1.31) дает

$$\phi \ln x_1 = \ln \gamma_1 x_1 \quad (1.34)$$

или
$$\phi - 1 = \ln \gamma_1 / \ln x_1 \quad (1.34')$$

При использовании осмотического коэффициента формальное сходство с уравнением для идеальных растворов отчасти теряется, но зато коэффициент ϕ намного более чувствителен к небольшим отклонениям от идеальности для растворителя, чем коэффициент активности.

Стандартное состояние в термодинамике растворов

При термодинамических исследованиях растворов чаще всего рассматриваются не абсолютные величины многих термодинамических свойств, а их изменения в зависимости от температуры, давления или состава. Поэтому важно определить "эталонное" (reference) значение для каждой термодинамической величины, для которой такие изменения будут рассматриваться. Соответствующие эталонные значения, известные как стандартные термодинамические величины, могут быть получены, если определен стандартный химический потенциал.¹

Сразу следует оговориться, что выбор стандартного состояния совершенно произволен. В качестве стандартного состояния можно взять как чистый компонент или насыщенный раствор, так и раствор гипотетического состава.

Согласно рекомендациям ИЮПАК термин "смесь" используется для описания газообразной, жидкой или твердой фазы, содержащей более чем одно вещество, когда эти вещества трактуются (термодинамически) одним и тем же способом. Термин "раствор" используется для описания твердой или жидкой фазы, содержащей более чем одно вещество, когда для удобства одно из веществ, которые называют растворителем (хотя он сам может быть смесью), трактуется отлично (термодинамически) от других веществ, которые называются растворенными веществами. Когда суммарная мольная доля растворенных веществ много меньше единицы раствор называют разбавленным.

Если в качестве стандартного состояния для каждого компонента раствора (смеси) выбрано состояние чистого компонента, то такой способ стандартизации компонентов раствора (смеси) называется симметричным. При таком способе стандартизации для каждого компонента

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1.35)$$

и $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$

Таким образом, для бинарной смеси можно записать

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1 \text{ (} x_2 \rightarrow 0 \text{) при этом } \gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$$

$$\gamma_2 \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 1 \text{ (} x_1 \rightarrow 0 \text{) при этом } \gamma_1 \rightarrow \gamma_1^\infty$$

где γ_2^∞ , γ_1^∞ - коэффициент активности второго компонента в бесконечно разбавленном растворе второго компонента в первом и наоборот коэффициент активности первого компонента в бесконечно разбавленном растворе первого компонента во втором.

Если для одного из компонентов раствора (растворителя) в качестве стандартного состояния выбрано чистое вещество, а для других состояние в

¹ В русском языке трудно найти однозначный перевод понятию "reference value", широко используемому в англоязычной литературе. Можно говорить об "эталонном", "рекомендованном" значении или использовать термин "система сравнения". В данной работе будет использоваться термин "эталонный".

гипотетическом растворе, у которого парциальная мольная энтальпия, объем, теплоемкость такие же, как в бесконечно разбавленном растворе, а концентрация равна единице, то такой способ стандартизации компонентов раствора называется несимметричным. При таком способе стандартизации для растворителя (индекс 1) справедливо соотношение (1.35), или, при использовании осмотического коэффициента

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + \phi RT \ln x_1 \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \phi = 1$$

Для растворенных веществ (индекс $i \geq 2$)

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i$$

где
$$\mu_i^0(T, p) = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$$

Для бинарного раствора можно записать

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1 \text{ (} x_2 \rightarrow 0 \text{),}$$

$$\gamma_2 \rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 0 \text{ (} x_1 \rightarrow 1 \text{)}$$

Основные свойства идеальных растворов

Раствор (смесь) является идеальным, если уравнение (1.27) применимо для всех компонентов раствора во всем возможном концентрационном интервале концентраций. При $x_i = 1$ $\mu_i^0(T, p)$ равен химическому потенциалу чистого компонента i при тех же самых температуре и давлении $\mu_i^0(T, p)$. Тогда

$$\mu_i^{uo} = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (1.36)$$

Член $RT \ln x_i$, таким образом, соответствует изменению химического потенциала компонента раствора в результате смешения (при образовании идеального раствора (смеси)).

Используя данное соотношение, установим некоторые важные свойства для других парциальных мольных величин в идеальном растворе (смеси).

Парциальная мольная энтальпия компонента идеального раствора

$$-\frac{\bar{H}_i}{T^2} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{uo}}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p,n} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p,n} + \left[\frac{\partial R \ln x_i}{\partial T} \right]_{p,n} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H_i^0}{T^2}, \quad (1.37)$$

т.к. член $R \ln x_i$ не зависит от T . Поскольку μ_i^0 зависит только от T и p , парциальная мольная энтальпия любого из компонентов идеальной системы не зависит от состава системы, равна мольной энтальпии чистого компонента и определяется только температурой и давлением.

Таким же свойством обладает и парциальные мольные объемы компонентов идеальной системы:

$$\bar{V}_i^{uo} = \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \right)_T = V_i^0 \quad (1.38)$$

в то время как парциальная мольная энтропия изменяется с составом следующим образом:

$$\bar{S}_i^{uo} = - \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right) - R \ln x_i = -S_i^0 - R \ln x_i \quad (1.39)$$

Из (1.37) следует, что для энтальпии реакции в идеальной системе можно записать соотношение

$$\Delta_r H_{T,p}^{uo} = -T^2 \sum_i \nu_i \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = \sum_i \nu_i H_i^0 \quad (1.40)$$

из которого видно, что в идеальной системе энтальпии реакции не зависит от концентрации и определяется только T и p .

Аналогично получаем для изменения объема для реакции в идеальной системе

$$\Delta_r V_{T,p}^{uo} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \right)_T = \sum_i \nu_i V_i^0 \quad (1.41)$$

Для энтропии имеем

$$\Delta_r S_{T,p}^{uo} = - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_{T,p} - R \sum_i \nu_i \ln x_i = - \sum_i \nu_i S_i^0 - R \sum_i \nu_i \ln x_i \quad (1.42)$$

И, наконец, для энергии Гиббса

$$\Delta_r G_{T,p}^{uo} = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) + RT \sum_i \nu_i \ln x_i \quad (1.43)$$

Это выражение можно упростить, введя величину K^0 , определяемую соотношением

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) = -RT \ln K^0(T, p) \quad (1.44)$$

$$\text{т.к. } RT \sum_i \nu_i \ln x_i = RT \ln x_1^{\nu_1} \cdots x_c^{\nu_c} \quad (1.45)$$

$$\text{то } \Delta_r G_{T,p}^{uo} = -RT \ln K^0(T, p) + RT \ln x_1^{\nu_1} \cdots x_c^{\nu_c} \quad (1.46)$$

$$\text{или } \Delta_r G_{T,p}^{uo} = -RT \ln \frac{K^0(T, p)}{x_1^{\nu_1} \cdots x_c^{\nu_c}} \quad (1.47)$$

Условием химического равновесия является $\Delta_r G = 0$, поэтому при равновесии

$$K^0(T, p) = x_1^{\nu_1} \cdots x_c^{\nu_c} \quad (1.48)$$

Это уравнение, связывающее между собой мольные доли компонентов в состоянии химического равновесия, выражает закон действующих масс *Гульдберга* и *Вааге*. Величина $K^0(T, p)$ называется константой равновесия рассматриваемой реакции.

Беря частные производные $K^0(T,p)$ по T и p и применяя выражения (1.40) и (1.41) получаем

$$\left(\frac{\partial(\ln K^0(T,p))}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \Delta_r H_{T,p}^{uo} \quad (1.49)$$

$$\left(\frac{\partial(\ln K^0(T,p))}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta_r V_{T,p}^{uo} \quad (1.50)$$

Из приведенных соотношений видно, что при повышении давления константа равновесия увеличивается, если реакция сопровождается уменьшением объема ($\Delta_r V < 0$), и уменьшается, если реакция идет с увеличением объема ($\Delta_r V > 0$). Аналогично, если реакция сопровождается поглощением тепла ($\Delta_r H > 0$), константа равновесия увеличивается с ростом температуры, для экзотермических реакций ($\Delta_r H < 0$) константа равновесия с ростом температуры уменьшается. Уравнение (1.50) было найдено Вант-Гоффом.

Свободная энергия Гиббса в расчете на один моль бинарной смеси определяется выражением

$$G = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = G^0 + x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 \quad (1.51)$$

где G^0 средняя мольная свободная энергия x_1 молей компонента 1 и x_2 молей компонента 2, взятых по отдельности при температуре T и давлении p , т.е.

$$G^0 = x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0$$

Аналогично и для других термодинамических характеристик

$$H^0 = x_1 H_1^0 + x_2 H_2^0 \quad V^0 = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0 \quad (1.52)$$

Изменение энергии Гиббса в результате смешения компонентов 1 и 2 или *свободная энергия смешения* G^M определяется выражением

$$G^M = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 \quad (1.53)$$

для многокомпонентной смеси

$$G^M = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Соответствующая этому уравнению *энтальпия смешения* и *объем смешения* равны нулю. *Энтропия смешения*, которую можно найти из (1.53), путем дифференцирования по температуре, определяется соотношением:

$$S^M = -R x_1 \ln x_1 - R x_2 \ln x_2 \quad (1.54)$$

для многокомпонентной смеси

$$S^M = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

Идеальные разбавленные растворы

В растворе, который является идеальным лишь при достаточном разбавлении, для растворителя справедливы приведенные ранее соотношения (1.36)-(1.39), в то время как для растворенного вещества в общем случае

химический потенциал в стандартном состоянии не равен химическому потенциалу чистого вещества, т.е.

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_i$$

и соответственно

$$\bar{H}_i^\ominus \neq H_i^0; \quad \bar{V}_i^\ominus \neq V_i^0, \quad \bar{S}_i^\ominus \neq S_i^0 \quad i = 2, 3, \dots, k. \quad (1.55)$$

Это различие между идеальным и идеальным разбавленным раствором приводит к тому, что энтальпия и объем смешения, которые равны нулю для идеального раствора, не обязательно должны быть равны нулю для идеального разбавленного раствора. Рассмотрим для простоты разбавленный бинарный раствор. Свободная энергия Гиббса в расчете на один моль бинарного раствора равна

$$G = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0 + x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2$$

Поскольку свободная энергия Гиббса системы до смешения была равна

$$G^0 = x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0$$

то изменение энергии Гиббса при смешении будет равно

$$G^M = x_2 (\mu_2^\ominus - \mu_2^0) + x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2 \quad (1.56)$$

Соответственно другие термодинамические функции будут определяться соотношениями:

энтропия смешения

$$S^M = x_2 (\bar{S}_2^\ominus - S_2^0) - x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 \quad (1.57)$$

энтальпия смешения

$$H^M = x_2 (\bar{H}_2^\ominus - H_2^0). \quad (1.58)$$

объем смешения

$$V^M = x_2 (\bar{V}_2^\ominus - V_2^0) \quad (1.59)$$

Реальные растворы

Рассмотрим реальный раствор, для химических потенциалов различных компонентов которого справедливы соотношения (1.29) - (1.32). Используя эти уравнение можно записать следующие соотношения для других термодинамических функций:

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^{uo} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (1.60)$$

$$\bar{V}_i = \bar{V}_i^{uo} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (1.61)$$

Если в системе протекает реакция, то

$$\Delta_r G = -RT \ln \frac{K^0(T, p)}{(\gamma_1 x_1)^{\nu_1} \dots (\gamma_c x_c)^{\nu_c}} \quad (1.62)$$

При равновесии ($\Delta_r G = 0$) имеем

$$K^0(T, p) = (\gamma_1 x_1)^{\nu_1} \dots (\gamma_c x_c)^{\nu_c} \quad (1.63)$$

$$H_{T,p} = H_{T,p}^{uo} - RT^2 \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad (1.64)$$

$$V_{T,p} = V_{T,p}^{uo} + RT \sum_i v_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,\xi} \quad (1.65)$$

Избыточные термодинамические функции

Разность между термодинамической функцией реального раствора и значением этой функции для соответствующего ему идеального раствора при тех же T и p называется *избыточной термодинамической функцией*. При этом полагается, что стандартное состояние для обоих растворов выбрано одно и то же. Таким образом, избыточная термодинамическая функция будет равна разности между функциями смешения реального и идеального раствора. Для бинарного раствора можно записать

$$G^E = G - G^{uo} = G^M - G^{M,uo} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

Используя общие термодинамические соотношения, легко получить выражения для других избыточных функций: энтропии, энтальпии, объема и т.д. (Приложение, табл. 3,4)

Напоминаем, что функция смешения – это разность между термодинамической функцией раствора g (идеального или реального) и суммой термодинамических функций чистых компонентов раствора g^0 с учетом их количественных соотношений, т.е.

$$g^M = g - \sum_i x_i g^0$$

Выражения для функций смешения идеальных и реальных растворов при различном способе выбора стандартного состояния приведены в Приложении, табл. 1-4.

Химический потенциал и различные способы выражения концентрации растворов

Моляльность m_i растворенного вещества i определяет число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя и для бинарного раствора связана с мольной долей x_i соотношением.

$$m_i = \frac{1000x_i}{x_1 M_1} \quad (2.1)$$

В очень разбавленном растворе $x_1 \approx 1$ и

$$m_i \cong 1000 \frac{x_i}{M_1} \quad (2.2)$$

Выражая отсюда x_i и подставляя в уравнение

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2.3)$$

получим

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus m}(T, p) + RT \ln \gamma_i m_i \quad (2.4)$$

где $\mu_i^{\ominus m} = \mu_i^{\ominus}(T, p) + RT \ln \frac{M_1}{1000}$ (2.5)

Молярная концентрация растворенного вещества i показывает число молей растворенного вещества в 1 литре раствора и связана с его мольной долей соотношением

$$c_i = \frac{x_i 1000 \rho}{x_1 M_1 + \sum_s x_s M_s} = \frac{x_i}{x_1 \bar{V}_1 + \sum_s x_s \bar{V}_s} \quad (2.6)$$

где ρ плотность раствора (г/мл), M_1 , M_i и \bar{V}_1 , \bar{V}_i мольные массы и парциальные мольные объемы (л/моль) растворителя и растворенных веществ. В очень разбавленном растворе x_1 близка к единице, \bar{V}_1 близок к $V_1^0(T, p)$, ρ к ρ^0 , а все x_i малы. Поэтому приближенно можно записать

$$c_i \cong \frac{x_i 1000 \rho^0}{M_1} = \frac{x_i}{V_1^0} \quad (2.7)$$

Выражая отсюда x_i и подставляя в уравнение (2.3), получим

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus c}(T, p) + RT \ln \gamma_i c_i \quad (2.8)$$

где $\mu_i^{\ominus c} = \mu_i^{\ominus}(T, p) + RT \ln \left(\frac{M_1}{1000 \rho^0} \right) = \mu_i^{\ominus}(T, p) + RT \ln V_1^0(T, p)$ (2.9)

Необходимо подчеркнуть, что *во всех трех уравнениях* (2.3), (2.8) и (2.4) *используется один и тот же коэффициент активности*; тождественность этих трех коэффициентов активности соблюдается, только если рассматриваемый раствор является очень разбавленным.

Использование точных соотношений (2.6) и (2.1) для x_i при подстановке в (2.3) приводит к следующим соотношениям (для бинарного раствора)

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus m}(T, p) + RT \ln \gamma_i m_i - RT \ln \left(1 + \frac{m_i M_1}{1000} \right) \quad (2.30)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus c}(T, p) + RT \ln \gamma_i c_i - RT \ln \left(\frac{\rho}{\rho^0} + \frac{c_i (M_1 - M_i)}{1000 \rho^0} \right) \quad (2.31)$$

Введя обозначения

$$\ln \gamma_i^m = \ln \gamma_i - \ln \left(1 + \frac{m_i M_1}{1000} \right)$$

и

$$\ln \gamma_i^c = \ln \gamma_i - \ln \left(\frac{\rho}{\rho^0} + \frac{c_i (M_1 - M_i)}{1000 \rho^0} \right)$$

выражения (2.30) и (2.31) можно представить в виде:

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus m}(T, p) + RT \ln \gamma_i^m m_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus c}(T, p) + RT \ln \gamma_i^c c_i$$

Таким образом, $\mu_i^\ominus, \mu_i^{\ominus m}, \mu_i^{\ominus c}$ являются химическим потенциалом компонента i в гипотетическом растворе, обладающим свойствами бесконечно разбавленного раствора, а концентрации i -го компонента равна, соответственно, $x_i = 1, m_i = 1, c_i = 1$.

Из уравнения (2.4), (2.5) и (2.30) видно, что парциальные мольная энтальпия и объем компонента i , определенные в шкале мольных долей и молярностей, совпадают. При использовании молярности в уравнениях (2.8), (2.9), (2.31) появляются величины, зависящие от температуры и давления (V, ρ, c_i). Это, например, приводит к следующему соотношению между парциальными мольными энтальпиями и объемами, определенными в шкале мольных долей и молярности:

$$\begin{aligned}\bar{H}_i^{\ominus c} &= \bar{H}_i^\ominus - RT^2 \alpha_1 \\ \bar{V}_i^{\ominus c} &= \bar{V}_i^\ominus - RT \beta_1\end{aligned}$$

где α_1, β_1 - коэффициенты термического расширения и сжимаемости чистого растворителя.

Коэффициенты активности и осмотический коэффициент

Химический потенциал растворителя часто выражают через осмотический коэффициент ϕ .

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^0(T, p) + \phi RT \ln x_1 \\ \text{т.к. } \ln x_1 &= \ln(1 - \sum_i x_i) \approx -\sum_i x_i\end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\text{то } \mu_1 = \mu_1^0(T, p) - \phi RT \sum_i x_i \quad (2.33)$$

Если использовать другие способы выражения концентрации это выражение для разбавленного раствора примет вид:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) - \phi RT V_1^0 \sum_s c_i \quad (2.34)$$

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + \phi RT \frac{M_1}{1000} \sum_i m_i \quad (2.35)$$

Как отмечалось ранее при постоянных T и p уравнение Гиббса-Дюгема (1.25) имеет вид

$$\sum_i n_i \delta \mu_i = 0$$

или, если химический потенциал компонента выражен как (2.3), то

$$\sum_i x_i \delta \ln \gamma_i = 0 \quad (2.36)$$

Выразив коэффициент активности растворителя через осмотический коэффициент, используя (1.34'), получим

$$x_1 \delta \left\{ (1 - \phi) \ln \frac{1}{x_1} \right\} + \sum_2^c x_i \delta \ln \gamma_i = 0 \quad (2.37)$$

$$\text{или } -x_1 \ln \frac{1}{x_1} \delta\phi - (1-\phi)\delta x_1 + \sum_2 x_i \delta \ln \gamma_i = 0 \quad (2.38)$$

$$\text{или } x_1 \ln x_1 \delta\phi + (1-\phi)\sum_2 \delta x_i + \sum_2 x_i \delta \ln \gamma_i = 0 \quad (2.39)$$

В частности для двойного раствора можно записать

$$(1-x_2)\ln(1-x_2)\delta\phi + (1-\phi)\delta x_2 + x_2 \delta \ln \gamma_2 = 0 \quad (2.40)$$

или в интегральной форме

$$-\ln \gamma_2 = \int_0^{x_2} \frac{1-x_2}{x_2} \ln(1-x_2) d\phi + \int_0^{x_2} (1-\phi) d \ln x_2 \quad (2.41)$$

Если известен осмотический коэффициент растворителя, то последнее уравнение позволяет рассчитывать коэффициент активности растворенного вещества для всех растворов, более разбавленных, чем рассматриваемый раствор.

В случае очень разбавленного раствора

$$x_1 \ln x_1 = \left(1 - \sum_2 x_i\right) \ln \left(1 - \sum_2 x_i\right) \cong -\left(1 - \sum_2 x_i\right) \sum_2 x_i \cong -\sum_2 x_i \quad (2.42)$$

и (2.39) упрощается до

$$-\sum_2 x_i \delta\phi + (1-\phi)\sum_2 \delta x_i + \sum_2 x_i \delta \ln \gamma_i = 0 \quad (2.43)$$

Для двойного раствора

$$-\delta\phi + \frac{(1-\phi)}{x_2} \delta x_2 + \delta \ln \gamma_2 = 0$$

или переходя к молярной концентрации

$$\delta \ln \gamma_2 = \delta\phi - (1-\phi)\delta \ln c_2 \quad (2.44)$$

Химическое равновесие в растворах

Если реакция между растворенными молекулами протекает в очень разбавленном растворе и растворитель не принимает в ней участие, то вместо константы K_x^0 (1.48) можно ввести две новые константы K_c^0 и K_m^0 :

$$RT \ln K_m^0(T, p) = -\sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus m}(T, p) \quad (2.45)$$

$$RT \ln K_c^0(T, p) = -\sum_i \nu_i \mu_i^{\ominus c}(T, p) \quad (2.46)$$

Величины K_c^0 и K_m^0 связаны с константой равновесия K_x^0 следующими соотношениями, которые вытекают из (2.5) и (2.9):

$$K_m^0(T, p) = K_x^0(T, p) \left(\frac{M_1}{1000}\right)^{-\nu} \quad (2.47)$$

$$K_c^0(T, p) = K_x^0(T, p) (V_1^0)^{-\nu}; \quad (2.48)$$

Производные K_x^0 по T и p в идеальной системе определяются (1.49) и (1.50).

Для неидеального раствора эти уравнения принимают вид:

$$\left(\frac{\partial(\ln K_x^0(T, p))}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_{T,p}^\ominus}{RT^2}; \quad \left(\frac{\partial(\ln K_x^0(T, p))}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V_{T,p}^\ominus}{RT} \quad (2.49)$$

где $\Delta_r H_{T,p}^\ominus$ и $\Delta_r V_{T,p}^\ominus$ - стандартные изменения энтальпии и объема. Т.к. K_m^0 отличается от K_x^0 только постоянным множителем, производные их по температуре и давлению совпадают. В то же время K_c^0 и K_x^0 связаны посредством мольного объема V_1^0 , который является функцией T и p .

Поэтому

$$\left(\frac{\partial(\ln K_c^0(T, p))}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(\ln K_x^0(T, p))}{\partial T}\right)_p - \nu \frac{\partial \ln V_1^0}{RT^2} = \frac{\Delta_r H_{T,p}^\ominus}{RT^2} - \nu \alpha_1 \quad (2.50)$$

где α_1 - коэффициент расширяемости чистого растворителя.

Подобным же образом

$$\left(\frac{\partial(\ln K_c^0(T, p))}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V_{T,p}^\ominus}{RT} + \nu \beta_1 \quad (2.51)$$

где β_1 - коэффициент сжимаемости чистого растворителя.

Осмотическое давление

Рассмотрим раствор (обозначим его далее одним штрихом), отделенный от чистого растворителя (обозначаемого двумя штрихами) *полупроницаемой* мембраной (проницаемой только для молекул растворителя). Химическое равновесие, устанавливающееся в этих условиях, называется осмотическим равновесием.

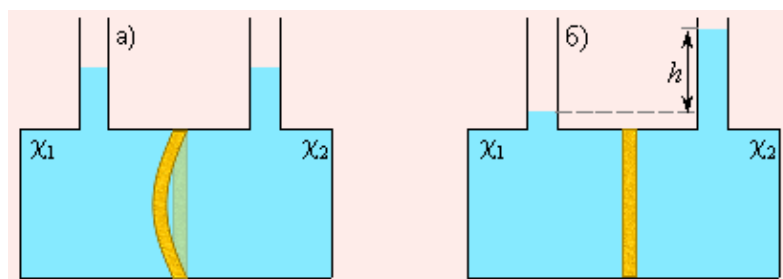


Рис.2. Схема разности осмотических давлений при $x_1 < x_2$ при эластичной (а) и жесткой (б) мембранах.

Предположим, что давление в этих двух фазах равно p' и p'' , тогда химический потенциал растворителя в растворе равен

$$\mu_1' = \mu_1^0(T, p') + \phi RT \ln x_1 \quad (2.53)$$

В чистом растворителе

$$\mu_1'' = \mu_1^0(T, p'') \quad (2.54)$$

Поэтому для процесса переноса растворителя можно записать

$$\Delta G = \mu_1'' - \mu_1' = \mu_1^0(T, p'') - \mu_1^0(T, p') - \phi RT \ln x_1 \quad (2.55)$$

Из условия осмотического равновесия $\Delta G = 0$ следует, что равновесие между раствором и растворителем может установиться только при $p' \neq p''$. Разность

$$\pi = p' - p''$$

называется *осмотическим давлением*.

Чтобы найти условие равновесия, необходимо знать зависимость $\mu_1^0(T, p)$ от давления, которая может быть выражена следующим образом:

$$\mu_1^0(T, p') = \mu_1^0(T, p'') + \int_{p''}^{p'} \bar{V}_1^0 dp \quad (2.56)$$

Предполагая, что \bar{V}_1^0 величина остается постоянным в интервале давлений p' , p'' из (2.55) и (2.56) в условиях осмотического равновесия получаем:

$$\pi = -\frac{\phi RT \ln x_1}{\bar{V}_1^0} = -\frac{RT \ln a_1}{\bar{V}_1^0} \quad (2.57)$$

Это уравнение получено Доннаном и Гутгенгеймом.

В идеальном растворе

$$\pi^{ид} = -\frac{RT \ln x_1}{V_1^0} \quad (2.58)$$

и, следовательно, осмотическое давление идеального раствора при данной мольной доле *не зависит от природы растворенного вещества*.

Из (2.57) и (2.58)

$$\phi = \frac{\pi}{\pi^{ид}}.$$

Если допустить, что парциальный мольный объем растворителя в растворе близок к мольному объему растворителя то:

$$\pi = -\frac{\phi RT \ln x_1}{V_1^0} = -\frac{RT \ln a_1}{V_1^0} \quad (2.59)$$

Последняя из этих формул установлена ван Лааром.

Для очень разбавленных растворов (когда $\ln x_1 = \ln(1 - \sum_i x_i) \approx -\sum_s x_i$) и $c_i \cong x_i / V_1^0$,

можно записать

$$\pi = -\phi RT \sum_i c_i \quad (2.60)$$

а для очень разбавленного идеального раствора

$$\pi = -RT \sum_i c_i$$

Это уравнение называется *уравнением Вант-Гоффа* и согласно ему осмотическое давление в пределе, при большом разбавлении, *не зависит от природы растворителя*.

Фундаментальное отличие между формулой Вант-Гоффа и уравнением состояния идеального газа $p = cRT$ заключается в первую очередь в том, что последнее уравнение применимо к любой газовой фазе, которая ведет себя

как смесь идеальных газов. Уравнение же Вант-Гоффа справедливо лишь в том случае, когда раствор не только идеален, но и сильно разбавлен. Отклонения от уравнения Вант-Гоффа не обязательно указывают на неидеальность раствора.

Давление пара идеального раствора и идеального бесконечно разбавленного раствора

Рассмотрим идеальный раствор (индекс «ж»), находящийся в равновесии со своим паром (индекс «г»), тогда

$$\mu_i^{\text{ж}} = \mu_i^{\text{г}} \quad (2.61)$$

Если допустить, что раствор идеален во всей области концентраций ($\mu_i^{\text{ж}}(T, p) = \mu_i^{\text{г}}(T, p)$) и паровая фаза является смесью идеальных газов, то

$$\mu_i^{\text{ж}}(T, p_i) + RT \ln x_i = \mu_i^{\text{г}}(T) + RT \ln p_i \quad (2.62)$$

где x_i – мольная доля компонента i в растворе, и p_i – его парциальное давление в паре. Для чистой жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, можно записать

$$\mu_i^{\text{ж}}(T, p_i^0) = \mu_i^{\text{г}}(T) + RT \ln p_i^0 \quad (2.63)$$

Как было отмечено ранее (уравнение (1.26)), ввиду малой разницы в величинах p_i и p_i^0 , зависимостью химического потенциала от давления можно пренебречь и принять $\mu_i^{\text{ж}}(T, p_i) = \mu_i^{\text{ж}}(T, p_i^0)$. Тогда, из уравнений (2.62) и (2.63) получаем

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (2.64)$$

В идеальном растворе давление пара каждого из компонентов пропорционально его мольной доле (закон Рауля). Общее давление пара p равно

$$p = \sum p_i = \sum p_i^0 x_i \quad (2.65)$$

Для бинарного раствора можно записать

$$p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2) \quad \text{или} \quad \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

То есть, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (закон Рауля).

Если раствор является идеальным бесконечно разбавленным раствором, то для растворенного вещества уравнение (2.62) имеет вид

$$\mu_i^{\text{ж}}(T, p_i) + RT \ln x_i = \mu_i^{\text{г}}(T) + RT \ln p_i \quad (2.66)$$

где $\mu_i^{\text{ж}}(T, p_i)$ стандартный химический потенциал компонента i не равный химическому потенциалу чистого вещества $\mu_i^{\text{г}}(T, p)$. Тогда из (2.63) и (2.66) получаем

$$p_i = k_i x_i \quad (2.67)$$

где

$$k_i = \exp \left[\frac{\mu_i^\ominus(T, p_i) - \mu_i^\ominus(T, p_i^0)}{RT} \right] \quad (2.68)$$

Это означает, что в идеальном разбавленном растворе давление пара растворенных веществ пропорционально их мольной доле в растворе (*закон Генри*). Величина k_i (*константа Генри*) является функцией T и p , но при обычных давлениях она практически не зависит от давления.

Для растворителя в таком растворе соблюдается закон Рауля

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (2.69)$$

поскольку для него $\mu_i^\ominus(T, p) = \mu_i^\ominus(T, p)$. Уравнение (2.69) можно записать в виде:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1 = \sum_i x_i \quad (2.70)$$

Согласно этому уравнению относительное понижение давления пара растворителя равно сумме мольных долей растворенных веществ (другая форма записи *закона Рауля*). Понижение давления пара растворителя, таким образом, не зависит от природы растворенных веществ.

Давление пара неидеальных растворов.

Симметричный способ стандартизации компонентов раствора.

При таком способе стандартизации компонентов раствора (смеси) $\mu_i^\ominus(T, p)$ каждого компонента i равна химическому потенциалу чистого компонента

$$\mu_i^\ominus(T, p) = \mu_i^\ominus(T, p) \text{ для всех } i \quad (2.72)$$

поэтому

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2.73)$$

При этом

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_i \rightarrow 1 \\ \text{при } x_i \rightarrow 1 \end{array} \right\} \quad (2.74)$$

т.е коэффициент активности γ_i равен единице в каждом из чистых компонентов i . Тогда выражение для парциального давления компонента имеет вид

$$p_i = p_i^0 \gamma_i x_i,$$

которое получается аналогично выводу уравнения (2.64).

Для бинарного раствора (смеси)

$$p_1 = p_1^0 \gamma_1 x_1 \quad p_2 = p_2^0 \gamma_2 x_2 \quad (2.75)$$

для соответствующего идеального раствора

$$p_1^{ид} = p_1^0 x_1 \quad \text{и} \quad p_2^{ид} = p_2^0 x_2 \quad (2.76)$$

тогда

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^{uo}} = \frac{p_1}{p_1^0 x_1} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^0 x_2} \quad (2.77)$$

При использовании симметричной системы сравнения коэффициенты активности являются непосредственной мерой отклонения раствора от идеальности.

Несимметричный способ стандартизации компонентов раствора.

Рассмотрим бинарный раствор компонента, в котором растворителю соответствует индекс 1. При несимметричном способе стандартизации выражения для химических потенциалов компонентов имеют вид

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1^* x_1 \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln \gamma_2^* x_2 \end{aligned} \quad (2.78)$$

где $\left. \begin{array}{l} \gamma_1^* \rightarrow 1 \\ \gamma_2^* \rightarrow 1 \end{array} \right\} \text{при} \left. \begin{array}{l} x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0 \end{array} \right\}$

Видно, что условие $\gamma_i^* \rightarrow 1$ несимметрично, так как отвечают разным состояниям компонентов раствора. Для такого раствора

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^0 \gamma_1^* x_1 \\ p_2 &= k_2 \gamma_2^* x_2 \end{aligned} \quad (2.79)$$

а для соответствующего ему идеального раствора

$$\begin{aligned} p_1^{uo} &= p_1^0 x_1 \\ p_2^{uo} &= k_2 x_2, \end{aligned} \quad (2.80)$$

тогда

$$\gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^{uo}} = \frac{p_1}{p_1^0 x_1}; \quad \gamma_2^* = \frac{p_2}{k_2 x_2}, \quad (2.81)$$

что позволяет рассчитывать коэффициенты активности, если известны экспериментальные кривые p_1 и p_2 и прямые линии, соответствующий законам Рауля и Генри. Линию закона Рауля можно легко начертить, если известно давление пара чистого растворителя, но линию закона Генри нельзя начертить с той же степенью точности, и практически для определения γ_2^* обычно используют другие методы.

Для реальных растворов может наблюдаться так называемое положительное или отрицательное отклонение от закона Рауля (рис.3). Если компоненты раствора A и B взаимодействуют между собой слабее, чем их взаимодействие в чистых A и B , то вклады в давление пара от каждого компонента будет больше, чем предполагается законом Рауля. Замена молекул A вокруг молекулы A на молекулу B должна повысить шансы молекулы A перейти в паровую фазу и, следовательно, должно соблюдаться соотношение:

$$p_A > x_A p_A^0 \quad p_B > x_B p_B^0$$

Такая ситуация называется положительным отклонением от свойств идеального раствора (от закона Рауля) (рис. 3а).

Если компоненты раствора A и B взаимодействуют между собой сильнее, чем их взаимодействие в чистых A и B , то вклады в давление пара от каждого компонента будет меньше, чем предполагается законом Рауля. В этом случае замена молекул A вокруг молекулы A на молекулу B должна уменьшать шансы молекулы A перейти в паровую фазу и снижать давление пара сильнее, чем это предсказывает закон Рауля

$$p_A < x_A p_A^0 \quad p_B < x_B p_B^0$$

Так как давление пара в этом случае оказывается ниже предсказанного законом Рауля, то говорят об отрицательном отклонении от свойств идеального раствора (рис.3 b).

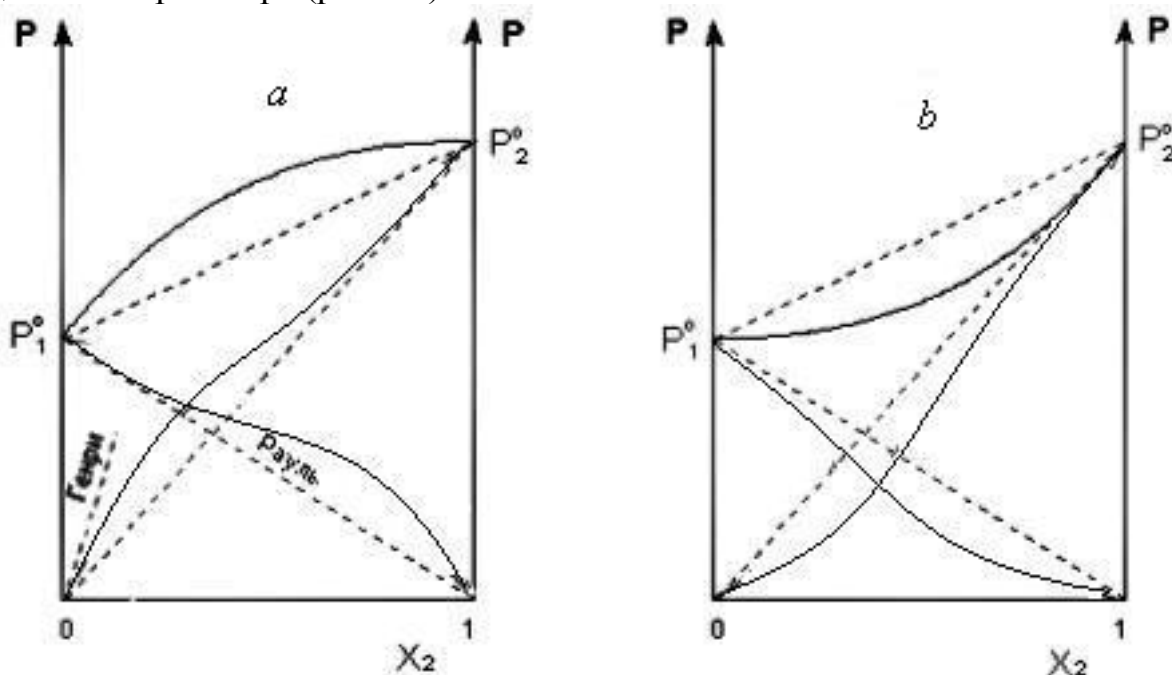


Рис. 3. Парциальное давление паров компонентов и полное давление пара над реальными растворами с положительным (a) и отрицательным (b) отклонениями от закона Рауля (от идеальных систем).

Смысл законов Рауля и Генри в неидеальных растворах иллюстрируется следующим рис.3 a . В очень разбавленном растворе, при $x_1 \rightarrow 1$, p_1 и p_2 линейно зависят от x_2 . первая из этих линий относится к растворителю и соответствует закону Рауля, вторая – закону Генри (рис.3 a). В идеальном растворе оба закона совпадают.

Связь между коэффициентами активности при симметричном и несимметричном способе стандартизации компонентов.

Поскольку парциальное давление компонентов над раствором не зависит от выбранного способа стандартизации, то из уравнений (2.79), (2.81), (2.75) и (2.77) следует

$$\gamma_1 = \gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^0 x_1} \quad (2.82)$$

и
$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \frac{k_2}{p_2^0} \quad (2.83)$$

где γ_1^* и γ_2^* коэффициенты активности в несимметричной системе сравнения, а γ_1 и γ_2 в симметричной системе. Поскольку $\gamma_2^* \rightarrow 1$, а $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$ при $x_2 \rightarrow 0$, то

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \gamma_2^\infty = k_2 / p_2^0 \quad (2.84)$$

или
$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \gamma_2^\infty \quad (2.85)$$

С помощью этих уравнений можно перейти от одной системы сравнения к другой.

Коллигативные свойства растворов.

Свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества нелетучего растворенного вещества, называются *коллигативными свойствами*. К ним относятся понижение давление пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Рассмотрим равновесные кривые жидкости при постоянном общем давлении. Если все растворенные вещества можно считать нелетучими, то тогда растворитель является единственным веществом, которое присутствует как в жидкой, так и в газовой фазах. Для такого раствора, допуская, что скрытая теплота испарения чистого растворителя $\Delta_e h^0$ в рассматриваемом температурном интервале не зависит от T , то можно записать

$$\ln x_1 \gamma_1 = \frac{\Delta_e h_1^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right), \quad (2.86)$$

Где T и T^0 – температура кипения раствора и чистого растворителя при данном давлении. Для разбавленного раствора разность

$$\Delta T = T - T^0 \quad (2.87)$$

мала по сравнению с T^0 . Если раствор идеален, то уравнение (2.86) можно представить как:

$$\Delta T \frac{\Delta_e h_1^0}{R(T^0)^2} = -\ln x_1 = -\ln(1 - \sum_s x_s) \cong \sum_s x_s \quad (2.88)$$

Если перейти к моляльности (используя (2.2)), то это уравнение примет вид

$$\Delta T = \frac{R(T^0)^2}{\Delta_e h_1^0} \frac{M_1}{1000} \sum_s m_s = K_s \sum_s m_s \quad (2.89)$$

где величина K_s , определяемая только свойствами растворителя, называется *эбуллиоскопической постоянной*.

Повышение температуры кипения, происходящее при добавлении к растворителю известного количества вещества, позволяет вычислить моляльность растворенного вещества в растворе и отсюда его молекулярный вес. В этом заключается эбуллиоскопический метод определения молекулярных весов. Однако, необходимо отметить, что при выводе (2.89) предполагалось, что раствор идеален и растворенное вещество в растворе не диссоциировано. Для разбавленного неидеального раствора, заменяя $\ln x_1 \gamma_1$ в (2.86) на $\phi \ln x_1$, уравнение (2.89) примет вид

$$\Delta T = \phi \frac{R(T^0)^2}{\Delta_f h_1^0} \frac{M_1}{1000} \sum_s m_s = \phi K_s^{u0} \quad (2.90)$$

Рассмотрим систему из s компонентов, которые полностью смешиваются в жидком состоянии и совершенно не смешиваются в твердом состоянии. При замерзании раствора образуются различного вида кристаллы, причем кристаллы каждого вида состоят только из одного компонента. Кривая сосуществования раствора с кристаллами компонента 1 определяется уравнением

$$\ln x_1 \gamma_1 = \int_{T_1^0}^T \frac{\Delta_f h_1^0}{RT^2} dT \quad (2.91)$$

где x_1 и γ_1 мольная доля и коэффициент активности компонента 1 в растворе; $\Delta_f h_1^0$ - скрытая теплота плавления при температуре T , T и T^0 - температура плавления раствора и чистого растворителя при данном давлении.

Если допустить, что скрытая теплота плавления не зависит от температуры, то

$$-\ln x_1 \gamma_1 = \frac{\Delta_f h_1^0}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right)$$

и для идеального раствора

$$-\ln x_1 = \frac{\Delta_f h_1^0}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0} \right)$$

Аналогично соотношениям (2.87)-(2.90) для понижения температуры замерзания можно записать

$$\Delta T \frac{\Delta_f h_1^0}{R(T_{nl}^0)^2} = -\ln x_1 = -\ln(1 - \sum_s x_s) \cong \sum_s x_s$$

$$\Delta T = \frac{R(T_{nl}^0)^2}{\Delta_f h_1^0} \frac{M_1}{1000} \sum_s m_s = K_{kp} \sum_s m_s$$

$$\Delta T = \phi \frac{R(T_{nl}^0)^2}{\Delta_f h_1^0} \frac{M_1}{1000} \sum_s m_s = \phi K_{kp}^{u0}$$

Задачи

1. Две фазы A и B находятся в равновесии. Фаза A – насыщенный водный раствор изобутилового спирта содержит 8,2 масс.% спирта. Фаза B содержит 83,2 масс.% спирта. Найдите активность спирта в раствора A , приняв за стандартное состояние чистый спирт. Укажите возможные приближения.
2. Коэффициент активности γ_2 , выраженный в мольных долях растворенного вещества x_2 , в некотором разбавленном растворе равен $\gamma_2 = e^{Ax_2^2}$, где A – константа при данной температуре. Получите выражение для коэффициента активности растворителя γ_1 через A и x_2 .
3. Неидеальный раствор содержит n_1 молей компонента A n_2 молей компонента B . Полная свободная энергия этого раствора приближенно может быть выражена уравнением:

$$G = n_1\mu_1^0 + n_2\mu_2^0 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \frac{Cn_1n_2}{n_1 + n_2}$$

где x_1, x_2 – мольные доли веществ, C – постоянная, характеризующая пару $A - B$.

а). Выведите выражение для химического потенциала вещества A в этом растворе через величины, входящие в правую часть приведенного уравнения, используя следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1 + n_2}; \quad \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial n_1}\right)_{n_2} = -\frac{1}{n_1 + n_2}$$

б). Выведите простое выражение для коэффициента активности компонента A . При каких условиях $\gamma_1 = 1$?

4. Мольные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны 0.09719 и 0.08927 л·моль⁻¹ соответственно, а их парциальные мольные объемы в эквимольном растворе равны 0.10010 и 0.10640 л·моль⁻¹. Рассчитать мольный объем эквимольного раствора и изменение объема при смешении.
5. Парциальные мольные объемы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0.4 равны 17.35 и 39.01 см³·моль⁻¹ соответственно. Рассчитать объем раствора, содержащего 0.4 моль метанола и 0.6 моль воды, а также объем до смешения. Плотности воды и метанола равны 0.998 и 0.791 г·см⁻³ соответственно.
6. Парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе с мольной долей этанола 0.2 равны 17.9 и 55.0 см³·моль⁻¹ соответственно. Рассчитать объемы воды и этанола, необходимые для приготовления 1 л такого раствора. Плотности воды и этанола равны 0.998 и 0.789 г·см⁻³ соответственно.
7. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0.4693 равны 74.166 и 80.235 см³·моль⁻¹ соответственно. Рассчитать объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.
8. Плотность 50% (по массе) раствора этанола в воде при 25° С равна 0.914 г·см⁻³. Рассчитать парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен 17.4 см³·моль⁻¹.
9. Общий объем раствора этанола, содержащего 1.000 кг воды, при 25° С описывается выражением

$$V(\text{мл}) = 1002.93 + 54.6664 m - 0.36394 m^2 + 0.028256 m^3,$$

где m – моляльность раствора. Рассчитать парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе, состоящем из 1.000 кг воды и 0.500 кг этанола.

10. Парциальный мольный объем K_2SO_4 в водном растворе при $25^\circ C$ описывается выражением

$$\bar{V} \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)} = 32.28 + 18.216 m^{1/2},$$

где m – моляльность раствора. Используя уравнение Гиббса-Дюгема, получите выражение для парциального мольного объема воды в этом растворе. Мольный объем чистой воды при $25^\circ C$ равен $18.079 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

11. При $25^\circ C$ интегральная теплота растворения некоторого количества кислоты в воде выражается формулой

$$\Delta H = 9.60n_1^{1/2} + 14.4n_1^{3/2} + 19.2n_1^{5/2} \text{ (Дж)}$$

где n_1 – число молей воды на 1 моль кислоты. Оцените $\Delta \bar{H}_2$ в растворе, содержащем 10 мол.% кислоты.

12. Используя данные таблицы, приведенной ниже (соединение 1 – вода, соединение 2 – серная кислота), определите а) изменение энтальпии при прибавлении 4 молей воды к раствору, содержащему 6 молей воды и 1 моль кислоты; б) изменение энтальпии при смешении 3 молей воды с 6 молями кислоты.

Число молей воды, n_1	ΔH кДж	$\Delta \bar{H}_1$ кДж/моль	$\Delta \bar{H}_2$ кДж/моль
0	0	-32,400	0
0,5	-18,288	-32,352	-2,1024
1	-32,736	-22,704	-10,032
2	-47,808	-11,136	-25,536
3	-57,072	-7,104	-35,760
4	-62,976	-4,992	-43,008
6	-70,752	-2,736	-54,336
10	-77,952	-1,1184	-66,768

13. Парциальный мольный объем растворенного вещества (2) в разбавленном растворе некоторого растворителя дается выражением $\bar{V}_2 = a + bm$, где m – моляльность растворенного вещества, a и b – константы. Выразите парциальный мольный объем растворителя \bar{V}_1 через a , b и m и количественные характеристики растворителя.

14. Парциальный мольный одного компонента бинарного раствора определяется выражением $\bar{V}_1 = a + bx_1(2 - x_1)$, где x_1 – мольная доля этого компонента, a и b – константы. Выразите парциальный мольный объем второго компонента.

15. Раствор содержит n_1 молей компонента 1 с молекулярной массой M_1 и n_2 молей компонента 2 с молекулярной массой M_2 .

а). Выразите парциальный мольный объем второго компонента \bar{V}_2 через n_1 и n_2 , молекулярные массы компонентов, плотность раствора ρ , производную ρ по n_2 при постоянном n_1 .

б). Плотность (г/мл) смеси вода-метанол при $25^\circ C$ дана уравнением:

$$\rho = 0.9971 - 0.28930x_2 + 0.29907x_2^2 - 0.60876x_2^3 + 0.59438x_2^4 - 0.20581x_2^5$$

где x_2 – мольная доля метанола. Определите \bar{V}_2 при $x_2 = 0,1$.

16. A и B образуют идеальный раствор. При $25^\circ C$ давление пара чистого A равно $13,33 \text{ кПа}$ чистого B – нулю, а раствора, содержащего 1 г B и 10 г A – $12,67 \text{ кПа}$. Найдите отношение молекулярных масс веществ A и B .

17. Рассчитать состав раствора бензол – толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре $100^\circ C$, а также состав образующегося пара. Раствор считать

идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100° С равны 180 кПа и 74,13 кПа соответственно.

18. Давление паров хлороформа ($CHCl_3$) и ацетона ($(CH_3)_2CO$) над раствором этих компонентов при 35°С следующее:

$x_{\text{хлороформа}}$	0	0,0588	0,1232	0,1853	0,2970	0,5143	0,7997	0,9175	1,0000
$P_{\text{хлороформа}}$ кПа	0	1,227	2,720	4,253	7,386	15,71	29,92	35,61	39,08
$P_{\text{ацетона}}$ кПа	45,93	43,09	39,90	36,72	30,70	18,00	5,00	1,733	0

- а). Найдите коэффициенты активности γ для обоих компонентов, отнесенных к чистому веществу как к стандартному состоянию, в растворе, содержащем 51,43 мол.% $CHCl_3$.
- б). Не прибегая к тщательному анализу данных, приближенно определите константу k закона Генри для каждого компонента.
- в). Найдите коэффициент активности хлороформа γ' , отнесенный к бесконечно разбавленному раствору хлороформа в ацетоне, в растворе, содержащем 51,43 мол.% $CHCl_3$.
- г). Вычислите отношение γ'/γ для каждого компонента смеси. Зависит ли оно от мольной доли?
- д). Найдите $\Delta_{\text{см}}G$ процесса смешения 0,5143 моля $CHCl_3$ с 0,4857 молями $(CH_3)_2CO$ при 35°С.
19. Давления пара чистых $CHCl_3$ и CCl_4 при 25° С равны 26.54 и 15.27 кПа. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитать давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль $CHCl_3$ и 1 моль CCl_4 .
20. Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80° С давление пара дибромэтилена равно 22.9 кПа, а дибромпропилена 16.9 кПа. Рассчитать состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.8. Рассчитать состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.4.
21. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20° С давление пара этанола равно 5.93 кПа, а метанола 11.83 кПа. Рассчитать давление пара раствора, состоящего из 150 г этанола и 150 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20° С.
22. Давления пара чистых бензола и толуола при 60° С равны 51.3 и 18.5 кПа. При каком давлении закипит при 60° С раствор, состоящий из 2 моля бензола и 4 молей толуола? Каков будет состав пара?
23. При растворении 5,25 г неизвестного вещества неэлектролита в 50 г ацетона давление пара над раствором уменьшилось на 1,085 кПа. Какова молекулярная масса этого вещества, если давление пара ацетона в этих условиях 23,939 кПа?
24. При 10°С давление паров воды составляет 1227,8 Па. Какое количество метанола надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить эту величину до 1200 Па. Как изменится при этом общее давление в системе?
25. Навеска вещества массой 24,84 г растворена в 1 л воды при 20°С. Определите его молекулярную массу, если парциальное давление паров воды над раствором 3,7327 кПа, а над чистой водой – 3,742 кПа

26. Константа Генри для CO_2 в воде при 25°C равна 1.667×10^8 Па. Рассчитать растворимость (в единицах моляльности) CO_2 в воде при 25°C , если парциальное давление CO_2 над водой равно 0.1 атм.
27. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25°C равны 4.40×10^9 Па и 8.68×10^9 Па соответственно. Рассчитать состав (в %) воздуха, растворенного в воде при 25°C , если воздух над водой состоит из 78% N_2 и 22% O_2 по объему, а его давление равно 1 бар.
28. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 0°C равны 2.54×10^9 Па и 5.45×10^9 Па соответственно. Рассчитать понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха, состоящего из 78% N_2 и 22% O_2 по объему при давлении 1.0 бар. Криоскопическая константа воды равна $1.86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.
29. При 25°C давление пара хлорметана над его раствором в углеводороде при разных молярных долях следующее:

$X_{\text{CH}_3\text{Cl}}(\text{p-p})$	0.005	0.009	0.019	0.024
$P_{\text{CH}_3\text{Cl}}, \text{кПа}$	27,33	48,40	100,8	126,1

Показать, что в этом интервале молярных долей раствор подчиняется закону Генри и рассчитать константу Генри.

30. При 57°C и давлении 1.013×10^5 кПа молярная доля ацетона в паре над раствором ацетон-метанол с молярной долей ацетона в растворе $x_A = 0.400$ равна $y_A = 0.516$. Рассчитать активности и коэффициенты активности обоих компонентов в этом растворе на основе закона Рауля. Давления пара чистых ацетона и метанола при этой температуре равны $1,048 \times 10^5$ и $7,346 \times 10^4$ Па, соответственно.
31. Для раствора этанол – хлороформ при 35°C получены следующие данные:

$X_{\text{этанол}}(\text{p-p})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$Y_{\text{этанол}}(\text{пар})$	0	0.1382	0.1864	0.2554	0.4246	1.0000
$P_{\text{общее}}, \text{кПа}$	39.345	40.559	38.690	34.387	25.357	13.703

Рассчитать коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

32. Для раствора CS_2 – ацетон при 35.2°C получены следующие данные:

$X_{\text{CS}_2}(\text{p-p})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$P_{\text{CS}_2}, \text{кПа}$	0	37.3	50.4	56.7	61.3	68.3
$P_{\text{ацетона}}, \text{кПа}$	45.9	38.7	34.0	30.7	25.3	0

Рассчитать коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

33. *Для раствора вода – *n*-пропанол при 25°C получены следующие данные:

$X_{\text{n-пропанола}}(\text{p-p})$	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$P_{\text{воды}}, \text{кПа}$	3.17	3.13	3.09	3.03	2.91	2.89	2.65	1.79	0.00
$P_{\text{n-пропанола}}, \text{кПа}$	0.00	0.67	1.44	1.76	1.81	1.89	2.07	2.37	2.90

Рассчитать активности и коэффициенты активности *n*-пропанола на основе законов Рауля и Генри, считая воду растворителем.

34. 68.4 г сахарозы растворено в 1000 г воды. Рассчитать: а) давление пара, б) осмотическое давление, в) температуру замерзания, г) температуру кипения раствора. Давление пара чистой воды при 20°C равно 2314.9 Па. Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1.86 и 0.52 $\text{K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.
35. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление 7.52×10^{-3} атм при 25°C . Определить молярную массу гемоглобина.
36. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу $69 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см^3 воды при 25°C . Считать плотность раствора равной $1.0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

37. При 30°C давление пара водного раствора сахарозы равно $4,161$ кПа. Давление пара чистой воды при 30°C равно $4,243$ кПа. Плотность раствора равна $0,99564$ г см $^{-3}$. Чему равно осмотическое давление этого раствора?
38. Плазма человеческой крови замерзает при $-0,56^{\circ}\text{C}$. Каково ее осмотическое давление при 37°C , измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?
39. Криоскопическая постоянная камфары равна $40,27^{\circ}\text{C}$ (кг камфары) (моль растворенного вещества) $^{-1}$. $0,0113$ г фенатрена понизили температуру замерзания $0,0961$ г кафоры на $27,0^{\circ}\text{C}$. Какова молекулярная масса фенатрена в камфары?
40. Криоскопическая постоянная бензола равна $5,085^{\circ}\text{C}$ (кг бензола) (моль растворенного вещества) $^{-1}$. Раствор тиоцианата тетраизоамиламмония в бензоле с концентрацией $0,0309$ моль (кг раст-ля) $^{-1}$ имеет температуру замерзания на $0,1573^{\circ}\text{C}$ ниже чистого бензола. Рассчитайте степень диссоциации четвертичной аммониевой соли в бензоле.
41. Раствор, содержащий $86,52$ г сероуглерода и $1,4020$ г антрацена, имеет температуру кипения на $0,220^{\circ}\text{C}$ выше, чем чистый сероуглерод. Прибавление 1 моля растворенного вещества на 100 г CS_2 поднимает температуру кипения этого растворителя на $23,7^{\circ}\text{C}$. Предполагая, что раствор идеальный, определите молекулярную массу антрацена.
42. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола $64,7^{\circ}\text{C}$, теплота испарения 1100 Дж г $^{-1}$. Температура кипения хлороформа $61,5^{\circ}\text{C}$, теплота испарения 247 Дж г $^{-1}$. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?
43. Рассчитать температуру замерзания водного раствора, содержащего $50,0$ г этиленгликоля в 500 г воды.
44. Во сколько раз молекулярная масса одного вещества больше другого, если разбавленные растворы одинаковой концентрации (%) одного в бензоле ($K_k=5,1$), другого в камфаре ($K_k=40,0$) вызывают понижение $t_{\text{зам}}$ на одну и ту же величину (принять плотности растворов равными)?
45. Раствор, содержащий $0,217$ г серы и $19,18$ г CS_2 , кипит при $319,304$ К. Температура кипения чистого CS_2 равна $319,2$ К. Эбулиоскопическая постоянная CS_2 равна $2,37$ К кг моль $^{-1}$. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в CS_2 ?
46. Раствор, содержащий $0,81$ г углеводорода $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и 190 г бромистого этила, замерзает при $9,47^{\circ}\text{C}$. Температура замерзания бромистого этила $10,00^{\circ}\text{C}$, криоскопическая постоянная $12,5$ К кг моль $^{-1}$. Рассчитать n .
47. При растворении $1,4511$ г дихлоруксусной кислоты в $56,87$ г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на $0,518$ град. Температура кипения CCl_4 $76,75^{\circ}\text{C}$, теплота испарения $194,7$ Дж г $^{-1}$. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?
48. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на $1,28^{\circ}\text{C}$. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на $1,395^{\circ}\text{C}$. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны $5,12$ и $1,86$ К кг моль $^{-1}$.

Приложение

Таблица 1.

Термодинамические функции идеальных растворов (смесей)

Функция	В растворе	Стандартная	Смешения
μ_i	$\mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$	$\mu_i^0(T, p)$	$RT \ln x_i$
\bar{H}_i	$-T^2 \left[\frac{\partial(\mu_i^0/T)}{\partial T} \right]_p = H_i^0$	H_i^0	0
\bar{S}_i	$-\left[\frac{\partial(\mu_i^0)}{\partial T} \right]_p - R \ln x_i = S_i^0 - R \ln x_i$	S_i^0	$R \ln x_i$
\bar{V}_i	$\left[\frac{\partial(\mu_i^0)}{\partial P} \right]_T = V_i^0$	V_i^0	0
G	$\sum_i x_i \mu_i = \sum_i x_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i)$		$RT \sum_i x_i \ln x_i$
H	$\sum_i x_i \bar{H}_i = \sum_i x_i H_i^0$		0
S	$\sum_i x_i \bar{S}_i = \sum_i x_i (S_i^0 - R \ln x_i)$		$-R \sum_i x_i \ln x_i$
V	$\sum_i x_i \bar{V}_i = \sum_i x_i V_i^0$		0
$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G$	$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln x_i$	$\sum_i \nu_i \mu_i^0$	
$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r H$	$\sum_i \nu_i \bar{H}_i^\ominus = \Delta_r H^\ominus$	$\sum_i \nu_i H_i^0$	
$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r S$	$\sum_i \nu_i \bar{S}_i = \Delta_r S^\ominus - R \sum_i \nu_i \ln x_i$	$\sum_i \nu_i S_i^0$	
$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r V$	$\sum_i \nu_i \bar{V}_i^\ominus = \Delta_r V^\ominus$	$\sum_i \nu_i V_i^0$	

Таблица 2.

Термодинамические функции бесконечно разбавленных идеальных растворов (для растворителя $i=1$, для растворенных веществ $i=2, 3, \dots, k$)

Функция	В растворе	Стандартная	Смешения
μ_i	$\mu_1^0(T, p) + RT \ln x_1$ $\mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_i$	$\mu_1^0(T, p)$ $\mu_i^\ominus(T, p)$	$RT \ln x_i$ $\mu_i^\ominus - \mu_i^0 + RT \ln x_i = \mu_i^{\ominus M} + RT \ln x_i$
\bar{H}_i	$-T^2 \left[\frac{\partial(\mu_1^0/T)}{\partial T} \right] = H_1^0$ $-T^2 \left[\frac{\partial(\mu_i^\ominus/T)}{\partial T} \right] = \bar{H}_i^\ominus$	H_1^0 \bar{H}_i^\ominus	0 $\bar{H}_i^\ominus - H_i^0 = \bar{H}_i^{\ominus M}$
\bar{S}_i	$-\left[\frac{\partial(\mu_1^0)}{\partial T} \right]_p - R \ln x_1 = S_1^0 - R \ln x_1$ $-\left[\frac{\partial(\mu_i^\ominus)}{\partial T} \right]_p - R \ln x_i = \bar{S}_i^\ominus - R \ln x_i$	S_1^0 \bar{S}_i^\ominus	$-R \ln x_i$ $\bar{S}_i^\ominus - S_i^0 - R \ln x_i = \bar{S}_i^{\ominus M} - R \ln x_i$
\bar{V}_i	$\left[\frac{\partial(\mu_1^0)}{\partial P} \right]_T = V_1^0$ $\left[\frac{\partial(\mu_i^\ominus)}{\partial P} \right]_T = \bar{V}_i^\ominus$	V_1^0 \bar{V}_i^\ominus	0 $\bar{V}_i^\ominus - V_i^0 = \bar{V}_i^{\ominus M}$
G	$x_1 \mu_1 + \sum_i x_i \mu_i =$ $x_1(\mu_1^0 + RT \ln x_1) + \sum_i x_i(\mu_i^\ominus + RT \ln x_i)$		$x_1 RT \ln x_1 + \sum_i x_i(\mu_i^{\ominus M} + RT \ln x_i) =$ $\sum_i \mu_i^{\ominus M} + x_1 RT \ln x_1 + \sum_i x_i RT \ln x_i$
H	$x_1 \bar{H}_1 + \sum_i x_i \bar{H}_i = x_1 H_1^0 + \sum_i x_i \bar{H}_i^\ominus$		$\sum_i x_i \bar{H}_i^{\ominus M}$
S	$x_1 \bar{S}_1 + \sum_i x_i \bar{S}_i =$ $x_1(S_1^0 - R \ln x_1) + \sum_i x_i(\bar{S}_i^\ominus - R \ln x_i)$		$-R x_1 \ln x_1 + \sum_i x_i(\bar{S}_i^{\ominus M} - R \ln x_i) =$ $\sum_i \bar{S}_i^{\ominus M} - R x_1 \ln x_1 - \sum_i x_i R \ln x_i$
V	$x_1 \bar{V}_1 + \sum_i x_i \bar{V}_i = x_1 V_1^0 + \sum_i x_i \bar{V}_i^\ominus$		$\sum_i x_i \bar{V}_i^{\ominus M}$
$\Delta_r G$	$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln x_i$	$\sum_i \nu_i \mu_i^\ominus$	
$\Delta_r H$	$\sum_i \nu_i \bar{H}_i^\ominus = \Delta_r H^\ominus$	$\sum_i \nu_i \bar{H}_i^\ominus$	
$\Delta_r S$	$\sum_i \nu_i \bar{S}_i = \Delta_r S^\ominus - R \sum_i \nu_i \ln x_i$	$\sum_i \nu_i \bar{S}_i^\ominus$	
$\Delta_r V$	$\sum_i \nu_i \bar{V}_i^\ominus = \Delta_r V^\ominus$	$\sum_i \nu_i \bar{V}_i^\ominus$	

Термодинамические функции реальных растворов при симметричной системе стандартизации компонентов раствора

Функция	В растворе	Стандартная	Смешения	Избыточная
μ_i	$\mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i$	$\mu_i^\ominus(T, p)$	$RT \ln \gamma_i x_i$	$RT \ln \gamma_i$
\bar{H}_i	$H_i^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$	H_i^0	$- RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$	$- RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$
\bar{S}_i	$S_i^0 - R \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$	S_i^0	$- R \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$	$- R \ln \gamma_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$
\bar{V}_i	$V_i^0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$	V_i^0	$RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$	$RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$
G	$\sum_i x_i \mu_i = \sum_i x_i (\mu_i^\ominus + RT \ln \gamma_i x_i)$		$RT \sum_i x_i \ln \gamma_i x_i$	$RT \sum_i x_i \ln \gamma_i$
H	$\sum_i x_i \bar{H}_i = \sum_i x_i \left(H_i^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$		$- RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$	$- RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$
S	$\sum_i x_i \bar{S}_i = \sum_i x_i \left(S_i^0 - R \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right) \right)$		$- R \sum_i x_i \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$	$- R \sum_i x_i \left(\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$
V	$\sum_i x_i \bar{V}_i = \sum_i x_i \left(V_i^0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right) \right)$		$RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$	$RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$
$\Delta_r G$	$\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln \gamma_i x_i$	$\sum_i \nu_i \mu_i^\ominus$		$RT \sum_i \nu_i \ln \gamma_i$
$\Delta_r H$	$\sum_i \nu_i \bar{H}_i = \Delta_r H^\ominus - RT^2 \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$	$\sum_i \nu_i H_i^0$		$- RT^2 \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$
$\Delta_r S$	$\sum_i \nu_i \bar{S}_i = \Delta_r S^\ominus - R \sum_i \nu_i \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$	$\sum_i \nu_i S_i^0$		$- R \sum_i \nu_i \left(\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$
$\Delta_r V$	$\sum_i \nu_i \bar{V}_i = \Delta_r V^\ominus + RT \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$	$\sum_i \nu_i V_i^0$		$RT \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$

Таблица 4

Термодинамические функции реальных растворов при несимметричной системе стандартизации компонентов раствора (для растворителя $i=1$, для растворенных веществ $i = 2, 3, \dots, k$)

Функц.	В растворе	Стандарт.	Смещения	Избыточная
μ_i	$\mu_1^0(T, p) + \theta RT \ln x_1$ $\mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i$	$\mu_1^0(T, p)$ $\mu_i^\ominus(T, p)$	$\theta RT \ln x_1$ $\mu_i^\ominus - \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$	$(\theta - 1)RT \ln x_1$ $RT \ln \gamma_i$
\bar{H}_i	$H_1^0 - RT^2 \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)$ $\bar{H}_i^\ominus - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$	H_1^0 \bar{H}_i^\ominus	$-RT^2 \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)$ $\bar{H}_i^\ominus - H_i^0 - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) = \bar{H}_i^{\ominus M} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$	$-RT^2 \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)$ $-RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$
\bar{S}_i	$S_1^0 - R \ln x_1 \left(\theta + T \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right) \right)$ $S_i^\ominus - R \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$	S_1^0 S_i^\ominus	$-R \ln x_1 \left(\theta + T \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right) \right)$ $\bar{S}_i^\ominus - S_i^0 - R \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right) = \bar{S}_i^{\ominus M} - R \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$	$R \ln x_1 \left(1 - \theta - T \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right) \right)$ $-R \left(\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$
\bar{V}_i	$V_1^0 + RT \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)$ $\bar{V}_i^\ominus + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$	V_1^0 \bar{V}_i^\ominus	$RT \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)$ $\bar{V}_i^\ominus - V_i^0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right) = \bar{V}_i^{\ominus M} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$	$RT \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)$ $RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)$
G	$x_1 \mu_1 + \sum_i x_i \mu_i$		$x_1 \theta RT \ln x_1 + \sum_i x_i \left(\mu_i^{\ominus M} + RT \ln \gamma_i x_i \right)$	$RT \left(x_1 (\theta - 1) \ln x_1 + \sum_i x_i \ln \gamma_i \right)$
H	$x_1 \bar{H}_1 + \sum_i x_i \bar{H}_i$		$-RT^2 x_1 \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right) + \sum_i x_i \left(\bar{H}_i^{\ominus M} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$	$-RT^2 \left(x_1 \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right) + \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right)$
S	$x_1 \bar{S}_1 + \sum_i x_i \bar{S}_i$		$-R x_1 \ln x_1 \left(\theta + T \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right) \right) + \sum_i x_i \left(\bar{S}_i^{\ominus M} - R \left(\ln \gamma_i x_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right) \right)$	$x_1 R \left[\ln x_1 \left(1 - \theta - T \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right) \right) - \sum_i x_i \left(\ln \gamma_i + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \right) \right]$
V	$x_1 \bar{V}_1 + \sum_i x_i \bar{V}_i$		$RT x_1 \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right) + \sum_i x_i \left(\bar{V}_i^{\ominus M} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right) \right)$	$RT \left(x_1 \ln x_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right) + \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right) \right)$