**Термодинамика смесей**

**Однородные функции**

Функция называется однородной порядка *m* относительно переменных *ni* , если

 (7.1)

Для  справедливо

 (7.2)

В термодинамике обычно встречаются функции первого (экстенсивные) и нулевого порядка (интенсивные).К однородным функциям первого порядка относятся *G*, *V* и др. Из уравнения (7.2) следует, что для однородных функций первого порядка можно написать, полагая 

 (7.3)

**Уравнение Гиббса-Дюгема**

Уравнения Гиббса-Дюгема устанавливают связь между термодинамическими параметрами и составом смеси. Рассмотрим для некоторой фазы орднородную функцию первого порядка относительно переменных *ni* : . Это может быть *G*, *V* и др. Для  в общем случае можно написать

 (7.4)

Учитывая, что функция  однородна



и

 (7.5)

Получаем ***уравнение Гиббса-Дюгема***:

 (7.6)

Например, для энергии Гиббса получаем

 (7.7)

Уравнение Гиббса-Дюгема справедливо во всех случаях, независимо от того, находится система в равновесии или нет. На практике в качестве параметров удобно рассматривать мольные величины и мольные доли:

 (7.8)

 (7.9)

**Функции смешения**

Функция смешения равна разности мольной величины  смеси и суммы величин , характеризующие чистые вещества, в соответствии с их мольной долей  :

 (7.10)

Например, функция смешения для энергии Гиббса

 (7.11)

В идеальной смеси

 (7.12)

Найдем энтальпию смешения. Учитывая соотношение Гиббса-Гельмгольца



и, следовательно,



находим

 (7.13)

В идеальной смеси энтальпия смешения равна нулю:

 (7.14)

Найдем объем смешения. Объем одного моля смеси равен



Поэтому

 (7.15)

Найдем энтропию смешения. Учитывая, что



находим

 (7.16)

**Избыточные функции**

***Избыточная функция*** - Разница между функцией смешения реальной системы и функцией смешения идеальной системы:

 (7.17)

**Термодинамика растворов неэлектролитов**

**Классификация растворов**

Общепринятая классификация на основе избыточных функций смешения:

1) идеальные растворы: ; ; ;

2) регулярные растворы: ; ; ;

3) атермальные растворы: ; ; ;

4) реальные растворы: ; ; .

Регулярныерастворы состоят из веществ, молекулы которых имеют близкие размеры; атермальные, наоборот, содержат молекулы с резко различающимися размерами (например, растворы полимерных молекул).

**Давление пара над раствором. Закон Рауля**

Рассмотрим раствор двух веществ, находящихся в равновесии с газовой фазой:



В общем случае для неидеального раствора:

 (8.1)

и

 (8.2)

Для чистого вещества

 , 

 (8.3)

Следовательно, значение летучести над раствором определяет соотношение

 (8.4)

Вводя коэффициенты летучести и активности, получим

 (8.5)

Если газовая фаза идеальна, то

 (8.6)

Если обе фазы идеальны, то

 (***закон Рауля***) (8.7)

**Растворимость газа в жидкости. Закон Генри**

В равновесии для растворяющегося компонента выполняется равенство



Химический потенциал растворяемого газового компонента в рассматриваемых фазах:

 , 

Уравнивая химические потенциалы, получаем

 (8.8)

Отсюда

 (***закон Генри***) (8.9)

где *КГ* – константа Генри:

 (8.10)

В идеальной системе концентрация растворенного газа в конденсированной фазе пропорциональна парциальному давлению газа над раствором:

 (8.11)

**Регулярные растворы**

Термодинамическое описание поведения регулярных растворов обычно основывается на квазикристаллической модели жидкости, в которой предполагается, что каждая молекула находится в одном из узлов квазикристаллической решетки. В случае двухкомпонентного раствора в каждом узле этой решетки можно с вероятностью *X*1 обнаружить молекулы первого типа, с вероятностью *X*2 – молекулы второго типа. Каждая молекула окружена несколькими (*Z*) соседями. Будем предполагать, что взаимодействие молекул в растворе ограничивается только взаимодействием с ближайшими соседями. Полная энергия взаимодействия молекул в одном моле раствора:

 (8.12)

 (8.13)

Тогда

 (8.14)

Энергия взаимодействия в исходных чистых веществах до смешения равна

 (8.15)

Следовательно, внутренняя энергия смешения равна

 (8.16)

Так как для регулярных растворов изменение объема и энтропии при смешении не происходит, то



Итак,

 (8.17)

Зная , можно найти  и :

 ,  (8.18)

Для активности и коэффициентов активности обоих компонентов получаем:

 ,  (8.19)

 ,  (8.20)

Энергия Гиббса смешения равна

 (

**Осмотическое давление**

Явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемую мембрану, пропускающую только растворитель и разделяющую чистый растворитель и раствор (или растворы с различной концентрацией).

###### Химический потенциал растворителя в растворе равен



Если раствор близок к идеальному и мольная доля растворенного вещества , то

 (8.22)

Теперь можно поставить вопрос: какое давление *P* следует приложить к раствору, чтобы химический потенциал растворителя в растворе стал равен химическому потенциалу чистого растворителя? Изменение  под давлением

 (8.23)

где  - парциальный мольный объем растворителя. Считая, что  не зависит от *P*, получаем

 (8.24)

где  - осмотическое давление. Уравнивая выражения (8.22) и (8.24), находим

 (8.25)

**8.6. Химическое равновесие**

Пусть в системе протекает химическая реакция



Тогда, в соответствии с общим условием равновесия

****

константа равновесия выражается через активности компонентов:

 (8.26)

**Термодинамика растворов электролитов**

**Формула Борна для энергии сольватации**

***Электролит*** – вещество, молекулы которого в растворе способны распадаться на ионы. ***Сольватация*** – процесс перехода иона из вакуума в раствор. ***Энергия сольватации*** – изменение энергии Гиббса в процессе сольватации.

Энергия образования иона в вакууме:

 (9.1)

Энергия образования иона в растворе:

 (9.2)

Следовательно, энергия сольватации

 (9.3)

**Уравнение Пуассона**

###### Описание термодинамических свойств ионов в растворах через активность и коэффициенты активности осуществляется в рамках теории Дебая-Хюккеля. В самом простейшем варианте теории будем считать все ионы точечными.

Вычислим электростатический потенциал отдельного иона в зависимости от расстояния от его центра. Для нахождения усредненного потенциала необходимо решить сферически симметричное уравнение Пуассона:

 (9.4)

где  -оператор Лапласа;  - электростатический потенциал;  - плонтость зарядов на расстоянии *r* от центрального иона. На расстоянии *r* от рассматриваемого иона концентрации положительных  и отрицательных  ионов изменяются в соответствии с законом Больцмана:

 ,  (9.5)

где

 ,  (9.6)

*Z* – абсолютное значение заряда иона в единицах заряда электрона; *n*+ и *n*- - средние концентрации анионов и катионов. Если в растворе присутствуют ионы с разными зарядами, то для  получаем

 (9.7)

Используя уравнения (9.5) и (9.6), получаем

 (9.8)

Разлагая экспоненты в выражении (9.8) в ряд и ограничиваясь в каждом разложении двумя слагаемыми, а также учитывая электронейтральность раствора

 (9.9)

получаем

 (9.10)

где суммирование распространено на все катионы и анионы, присутствующие в растворе. Подставляя (9.10) в (9.4), находим

 (9.11)

Величина *I* называется ионной силой раствора:

 (9.12)

**Решение уравнения Пуассона**

Уравнение Пуассона (9.11) называется уравнением Дебая-Хюккеля. В случае сферической симметрии это уравнение принимает вид:

 (9.13)

Решение этого уравнения известно:

 (9.14)

 при , поэтому *C*2 = 0. Постоянную *C*1 можно найти из условия, что при  величина  стремится к потенциалу точечного заряда. Тогда

 (9.15)

Величину  называют радиусом ионной атмосферы.

**Коэффициент активности ионов**

###### Коэффициент активности ионов рассчитаем, зная разность химических потенциалов реального и идеального растворов:

###### 

Разность  равна работе по отключению взаимодействий. Величина межионного взаимодействия определяется энергией взаимодействия со своей ионной атмосферой. Для расчета энергии этого взаимодействия найдем электростатический потенциал , который создается только за счет ионной атмосферы:

 (9.16)

Потенциал, создаваемый ионной атмосферой в центре координат:



В процессе включения межионных взаимодействий энергия взаимодействия определяется выражением:

 (9.17)

Мольная энергия взаимодействия равна

 (9.18)

Следовательно,

 (9.19)

**Теория Дебая-Хюккеля во втором приближении**

Теория Дебая-Хюкеля позволяет учитывать конечные размеры ионов. Пусть ион представляет собой сферу радиусом *a*. Решение Пуассона сохраняется:



Величину константы *C*1 будем определять из условия, что напряженность электрического поля на границе ион-раствор не зависит от способа вычисления:





В результате получаем:

 (9.20)

Повторяя предыдущие рассуждения, для  находим

 (9.21)

**Среднеионный коэффициент активности**

В растворах электролитов невозможно изменять концентрацию только катионов, не меняя при этом концентрацию анионов. Поэтому экспериментальные данные позволяют определить только среднеионный коэффициент активности.

Рассмотрим электролит типа *MmLl* , диссоциирующий на ионы по уравнению

 (9.22)

Энергия Гиббса исходной соли, растворенной в числе *n* молей и имеющую концентрацию *C* :

 (9.23)

Энергию Гиббса этой же соли в растворе можно записать через химические потенциалы отдельных ионов:

 (9.24)

Это же выражение можно записать через среднеионный коэффициент активности :

 (9.25)

Сравнивая (9.23) и (9.25), получаем выражение для активности соли

 (9.26)

где среднеионный коэффициент активности

 (9.27)

Используя выражение для коэффициентов активности ионов из теории Дебая-Хюккеля, можно получить уравнение Дебая-Хюккеля для среднеионного коэффициента активности:

 (9.28)

Если член  мал по сравнению с единицей, то получаем ***предельное уравнение Дебая-Хюккеля***:

 (9.29)

**Влияние ионной силы на степень электролитической диссоциации**

Рассмотрим диссоциацию слабого электролита



Константа равновесия этой реакции равна

 (9.30)

Обычно предполагают. Что коэффициенты активности  и  зависят отионной силы, в то время как коэффициент активности  нейтральной молекулы – нет.

**Стандартное состояние ионов в растворах**

В качестве стандартного состояния для растворов электролитов принято выбирать гипотетический раствор с единичной концентрацией (например, 1 моль/л), в котором электростатическое взаимодействие ионов отсутствует. В качестве начала отсчета термодинамических величин принимают, что для иона *H*+ в водном растворе при 25 0С

 ,  , 

**Диссоциация воды**

Чистая вода является одновременно слабой кислотой и слабым основанием:



Константа равновесия этой реакции



Обычно считают, что в разбавленных водных растворах  мало отличается от единицы, и тогда

 (***ионное произведение воды***) (9.31)

Считая, что отличие концентраций от активностей мало, можно записать



Величина  хорошо известна при разных температурах. При 25 0C

 моль2/л2

чистой воде при 25 0C :

 моль/л

Активность иона водорода  обычно измеряют в шкале водородного показателя *pH*:

 (9.32)

Если концентрация невелика, то можно пренебречь различием концентраций и активностей, и положить:

 (9.33)

**Диссоциация кислот и оснований**

Диссоциация кислоты:



Константа диссоциации в приближении малого отличия концентраций от активностей:

 (9.34)

Аналогично в случае основания:



 (9.35)

По аналогии с *pH* константы равновесия для кислот (*pKa*) и оснований (*pKb*):

 ,  (9.36)

Сильные кислоты и основания – такие соединения, который нацело диссоциируют при любых концентрациях (например, *HCl*, *KOH* и др.). Слабые кислоты и основания дииссоциируют не полностью (например, *CH3COOH* и др.).

**Буферные растворы**

Растворы слабых кислот (оснований) с солями этих же кислот (оснований), но с катионом сильных оснований (кислот) образуют буферные растворы. В буферных растворах *pH* слабо реагирует на разбавление и на добавки кислот и оснований.

Типичная буферная смесь:  с концентрациями около 0.1 моль/л. В этом случае концентрация аниона практически полностью определяется исходной концентрацией соли, которая нацело продиссоциирована, а концентрация непродиссоциированной формы кислоты практически полностью определяестя исходной концентрацией кислоты. В итоге получаем:

 (9.37)

Отсюда

 (***уравнение Гендерсона***) (9.38)