

Терминология термодинамики растворов.

Перечислим термины, используемые в термодинамике растворов. Все определения сформулируем для энергии Гиббса, G . Те же самые определения будут работать и для любого другого экстенсивного параметра, например, V, F, H, U, S . Нужны будут некоторые комментарии. Мы их сделаем.

Итак,

G – энергия Гиббса системы.

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2. \quad (1)$$

μ_1, μ_2 – химические потенциалы компонентов, n_1, n_2 – числа молей компонентов.

$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2}$ – парциальная мольная энергия Гиббса первого компонента.

Парциальная мольная энергия Гиббса называется химическим потенциалом.

$$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \mu_1 \quad (2)$$

G^* – среднемольная энергия Гиббса системы или интегральная мольная энергия Гиббса.

$$G^* = \frac{1}{n_1 + n_2} G = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} x_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} (1 - x_1) = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 \quad (3)$$

x_1, x_2 – мольные доли компонентов.

$\Delta G_{\text{обр}}$ – энергия Гиббса образования (смешения) раствора.

$$\Delta G_{\text{обр}} = (\mu_1 - \mu_1^0) n_1 + (\mu_2 - \mu_2^0) n_2 = RT (n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2) \quad (4)$$

μ_1^0, μ_2^0 — химические потенциалы чистых компонентов.

$\Delta G_{\text{обр}}^*$ — среднемольная энергия Гиббса образования (смешения) раствора.

$$\Delta G_{\text{обр}}^* = (\mu_1 - \mu_1^0)x_1 + (\mu_2 - \mu_2^0)(1 - x_1) = RT(x_1 \ln a_1 + (1 - x_1) \ln a_2) \quad (5)$$

a_1, a_2 - активности компонентов на составе X_1 .

$\Delta G_{\text{обр}}$ и $\Delta G_{\text{обр}}^*$ обязаны быть меньше нуля, иначе раствор не будет образовываться самопроизвольно. Это следует из Второго закона термодинамики.

Парциальной энергией Гиббса смешения для первого компонента называют величину

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = RT \ln a_1 \quad (6)$$

$\Delta G_{\text{изб}}^*$ — среднемольная избыточная энергия Гиббса образования (смешения) раствора (избыток энергии Гиббса по сравнению с идеальным раствором того же состава!)

$$\Delta G_{\text{изб}}^* = \Delta G_{\text{обр}}^* - \Delta G_{\text{ид}}^* = RT(x_1 \ln a_1 + (1 - x_1) \ln a_2) - RT(x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)) = RT(x_1 \ln \gamma_1 + (1 - x_1) \ln \gamma_2) \quad (7)$$

γ_1, γ_2 - коэффициенты активности компонентов на составе X_1 .

$\Delta G_{\text{изб}}^*$ не обязана быть меньше нуля!

Парциальной избыточной энергией Гиббса смешения для первого компонента называют величину

$$(\mu_1 - \mu_{1,\text{ид}}) = RT \ln a_1 - RT \ln x_1 = RT \ln \gamma_1 \quad (8)$$

Обратите внимание: мы *не можем* знать абсолютных значений величин, определяемых уравнениями (1)-(3). Мы *можем* знать абсолютные значения величин, определяемых уравнениями (4)-(8). Более того, уравнения (4)-(8) подсказывают, как эти абсолютные

значения могут быть получены. Например, для того, чтобы получить значения ΔG^* изб., необходимо измерить коэффициенты активности компонентов.

Теперь проверим себя.

Парциальная энергия Гельмгольца второго компонента – это

$$\overline{F}_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1}$$

Среднемольная энтропия образования (смешения) раствора - это.

$$\Delta S_{обp}^* = \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} - S_1^0 \right\} x_1 + \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} - S_2^0 \right\} (1 - x_1)$$

$S_1^0; S_2^0$ - мольные энтропии чистых компонентов, ср. с уравнением 5.

Среднемольный (интегральный) объем – это

$$V^* = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} x_1 + \left(\frac{\partial V^*}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} (1 - x_1)$$

Среднемольный объем легко определить экспериментально, измерив плотность раствора. Парциальные мольные объемы тоже можно определить экспериментально. Для этого нужно определить зависимость объема (плотности!) от состава и использовать формулу

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} - \left(\frac{\partial V^*}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1}$$

Вспомните, что последняя формула существует для химических потенциалов, т.е. для парциальных мольных энергий Гиббса.