

## Растворы

### Понятия

- Парциальные мольные величины,  $Y'_A = (\partial Y / \partial n_A)_{T,p,n_A}$
- Мольная доля
- Моляльность
- Молярность
- Идеальный раствор газов
- Идеальный жидкий раствор
- Неидеальные растворы
- Регулярный раствор
- Атермальный раствор
- Активность
- Коэффициент активности
- Расслаивание
- Идеальный разбавленный раствор
- Стандартное состояние растворителя и растворенного вещества
- Функции смешения

### Уравнения

- Расчет термодинамической величины из парциальных мольных величин,  $Y = n_A Y'_A + n_B Y'_B$
- Нахождение парциальных мольных величин из мольной величины (метод отрезков)
- Уравнения Гиббса-Дюгема,  $SdT - Vdp + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$
- Функции смешения идеального раствора
- Связь между энергией Гиббса смешения, энтальпией смешения и энтропией смешения

### Проблемы

#### Расчет мольной термодинамической величины и парциальных мольных величин для двухкомпонентной системы

1. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе, содержащем мольную долю хлороформа, равную 0.47, составляет 74.2 и 80.2 см<sup>3</sup>/моль. Каков объем раствора массой 1 кг? Каков объем компонентов перед смешением? Мольные объемы ацетона и хлороформа 73.9 и 80.7 см<sup>3</sup>/моль. (886 см<sup>3</sup>, 888 см<sup>3</sup>)

2. Коэффициент активности  $\gamma_2$ , выраженный в мольных долях растворенного вещества, в некотором растворе равен  $\gamma_2 = \exp(Ax_2^2)$ , где  $A$  - константа при данной температуре. Выведите выражение для коэффициента активности  $\gamma_1$  через  $A$  и  $x_2$ . ( $\ln \gamma_1 = 2A \{ \ln(1 - x_2) + x_2 + 0.5 x_2^2 \}$ )

3. Для расплава Hg - K при 25°C коэффициент активности калия описывается эмпирическим уравнением  $\ln \gamma_K = -31.89x_K^2 + 63.78x_K$ , где  $x$  - мольная доля. Найти вид уравнения для концентрационной зависимости коэффициента активности Hg.

4. Показать, что если в бинарном растворе парциальный мольный объем одного компонента как функция концентрации имеет минимум, то парциальный мольный объем другого компонента имеет максимум.

### Расчеты для идеального, регулярного и атермального растворов

5. Пусть контейнер объемом 5 л разделен на два отделения равных размеров. В левом отделении находится азот при 1 атм и 25 С, а в правом водород при тех же температуре и давлении. Как изменится энтропия и энергия Гиббса системы при удалении перегородки? Как изменится энтропия и энергия Гиббса системы при удалении перегородки, если бы водород был заменен на азот? (1.18 Дж/К, -351 Дж)

6. Регулярный раствор - это раствор, энергия Гиббса смешения которого задается следующим соотношением

$$\Delta_{\text{mix}}G_m = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B + C x_A x_B$$

Определите  $\Delta_{\text{mix}}S_m$  и  $\Delta_{\text{mix}}H_m$  для этого раствора. Выведите выражение для химического потенциала  $\mu_A$  в этом растворе. Получите выражение для коэффициента активности. ( $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A + C(1 - x_A)^2$ ,  $\gamma_A = \exp\{C(1 - x_A)^2/RT\}$ )

7. Чему равняются парциальные мольные энтальпии и энтропии компонентов для идеального и регулярного растворов? Убедитесь, что в обоих случаях выполняется соотношение  $\mu_i = H'_i - TS'_i$ .

8. Найдите температуру расслаивания двухкомпонентного регулярного раствора.