

# ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

## Растворы

*Раствор – многокомпонентная гомогенная система, состав которой можно непрерывно изменять в некоторых пределах, при этом свойства системы также меняются непрерывно (без скачков)*

*Раствор – двух- или многокомпонентная фаза переменного состава.*

**Состав** раствора выражается через **относительное содержание** компонентов

**Массовая доля** компонента :  $\omega_i = g_i / \Sigma g_i$

**Мольная доля** компонента :  $x_i = n_i / \Sigma n_i$

**Молярность** :  $c = n_i / V$

**Моляльность** :  $m = 1000n_i / g_1 = 1000n_i / n_1 M_1$

**Растворимость ограниченная и неограниченная**

**Насыщенный раствор:**  $\mu_i^{\text{нас. } p-p} = \mu_i^0$

## Парциальные мольные величины

$$\bar{Z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

$$Z \equiv U, H, S, V, c_p, \dots$$

$$\bar{Z}_i \equiv \bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{V}_i, \bar{c}_{p,i}, \dots$$

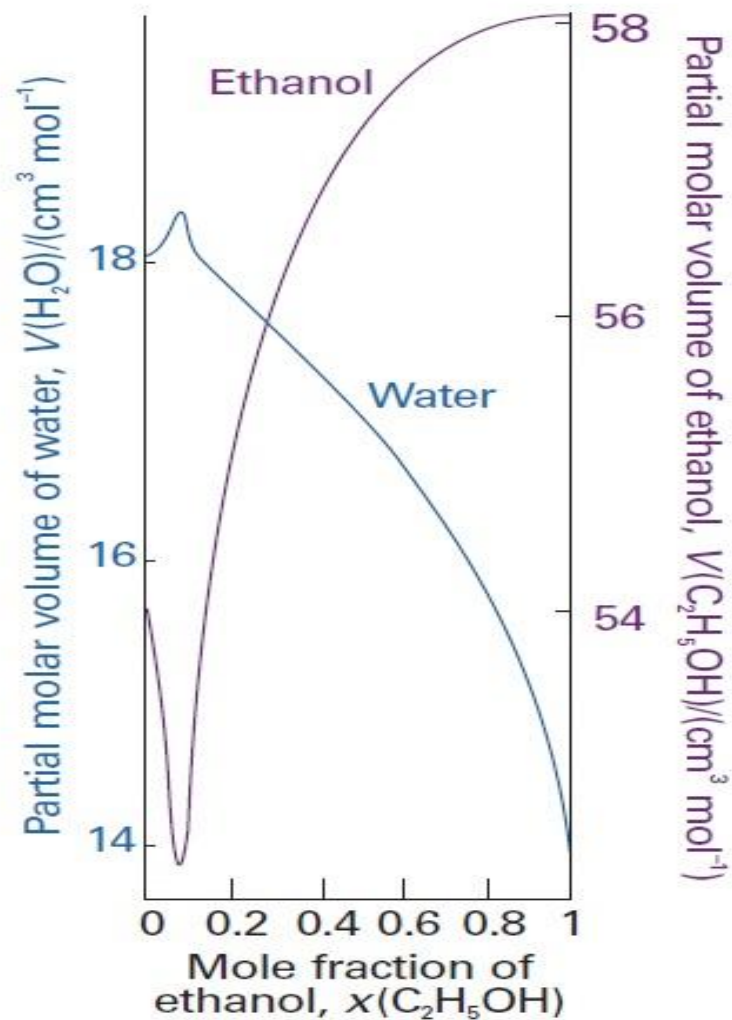
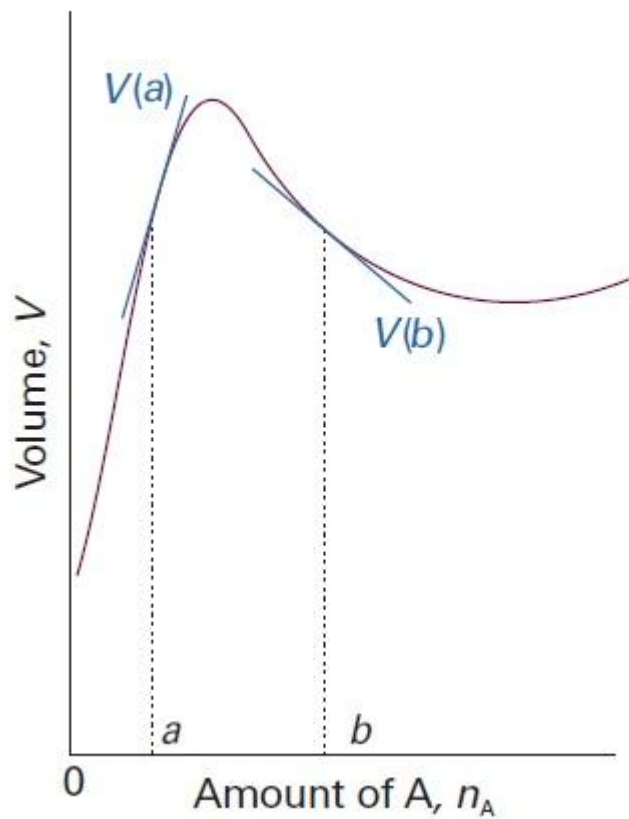
$$y = \partial Z / \partial x; \quad \bar{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial x}$$

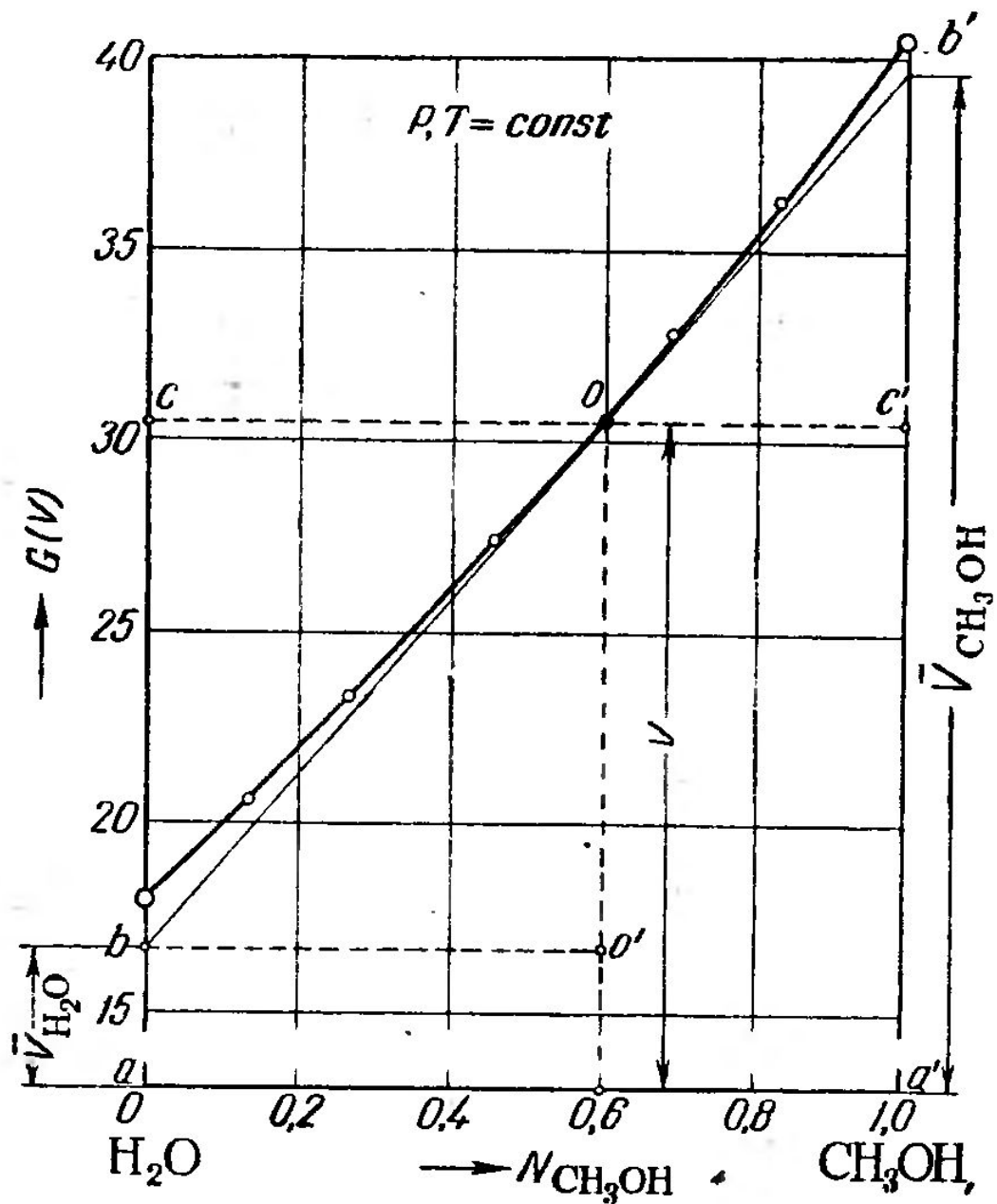
$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad \bar{S}_i = - \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S, \quad \bar{V}_i = \left( \frac{\partial \bar{H}_i}{\partial p} \right)_S$$

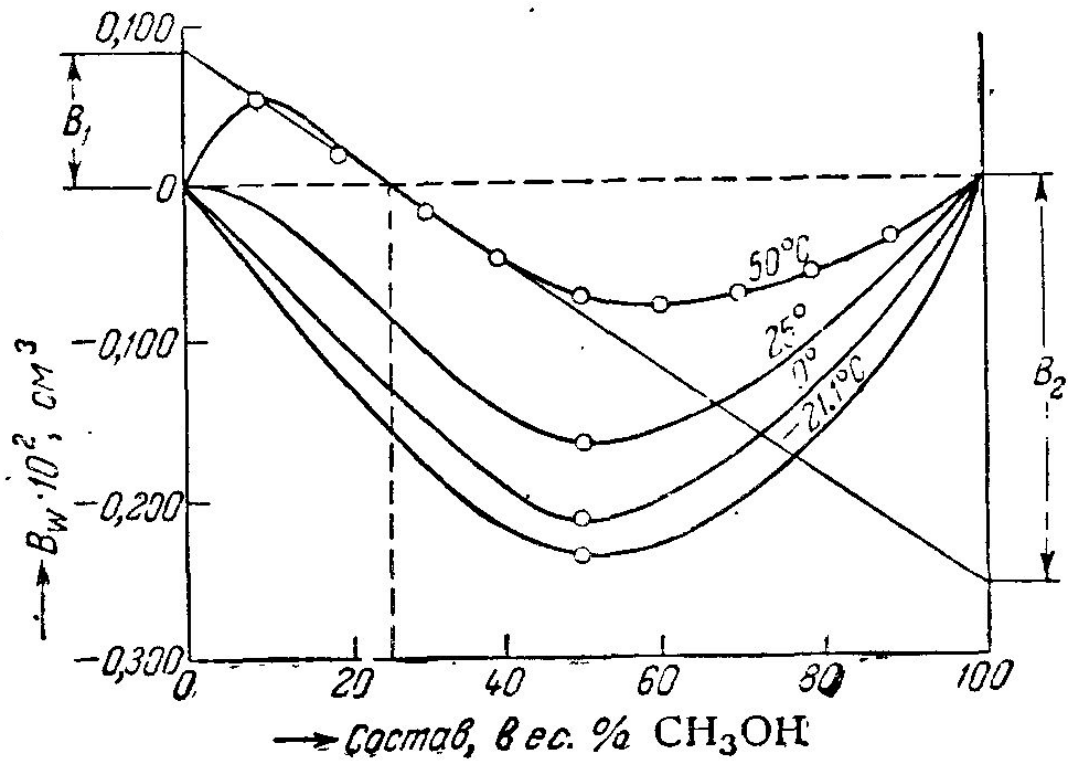
$$\mu_i \neq \bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{F}_i;$$

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

# Парциальные молярные объемы







Зависимость объемного эффекта от состава в системе  
 толуол – метанол

## Кажущиеся мольные величины

$$Z = n_2 \varphi_Z + n_1 Z_1^0$$

$$\varphi_Z = \frac{Z - n_1 Z_1^0}{n_2}$$

$$\bar{Z}_2 = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{p,T} = \varphi_Z + n_2 \left( \frac{\partial \varphi_Z}{\partial n_2} \right)_{p,T}$$

$$\varphi_Z = \bar{Z}_2 - n_2 \left( \frac{\partial \varphi_Z}{\partial n_2} \right)_{p,T}$$

## Основные уравнения для парциальных мольных величин

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2,n_3,\dots,n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1,n_3,\dots,n_k} dn_2 + \\ + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,n_{k-1}} dn_k$$

$$dZ = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + \dots + \bar{Z}_k dn_k$$

$$dZ = \sum_{i=1}^k \bar{Z}_i dn_i$$

Любое экстенсивное свойство  $Z$  является однородной функцией первого порядка относительно количества вещества в системе:

$$Z(T, p, an_1, an_2, \dots, an_k) = aZ(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$



По теореме Эйлера для однородных функций первого порядка

$$Z = \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} n_i = \sum_{i=1}^k \bar{Z}_i n_i$$

$$Z = \sum_{i=1}^k \bar{Z}_i n_i$$

$$\sum n_i = 1$$

$$Z = \sum_{i=1}^k \bar{Z}_i x_i$$

$$dZ = \sum \bar{Z}_i dn_i + \sum n_i d\bar{Z}_i$$

$$dZ = \sum \bar{Z}_i dx_i + \sum x_i d\bar{Z}_i$$

$$\sum n_i d\bar{Z}_i = 0$$

;

$$\sum x_i d\bar{Z}_i = 0$$

**уравнения Гиббса – Дюгема**

\* Дополнительные сведения:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

Внутренняя энергия также является однородной функцией первого порядка относительно **всех параметров**, следовательно, по теореме Эйлера

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

**уравнение Гиббса – Дюгема**

Для бинарных систем:

$$x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = 0 \qquad x_1 \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} dx_2 + x_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2} dx_2 = 0$$

$$\frac{\partial \bar{Z}_1 / \partial x_2}{\partial \bar{Z}_2 / \partial x_2} = - \frac{x_2}{x_1}$$

- 1)  $\partial \bar{Z}_1 / \partial x_2$  и  $\partial \bar{Z}_2 / \partial x_2$  – имеют разные знаки
- 2) при  $x_1 = x_2 = 0,5$   $\partial \bar{Z}_1 / \partial x_2 = - \partial \bar{Z}_2 / \partial x_2$
- 3) максимум на одной кривой – минимум на другой кривой при том же составе.

