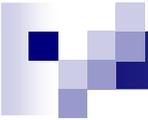


Многокомпонентные системы электролитов

- Трудности термодинамического расчета в многокомпонентных системах сильных электролитов
- Благодаря линейным законам (Здановского, Харнеда) можно обойти многие трудности при моделировании:
 - При расчетах в концентрированных растворах электролитов есть преимущества перед существующими методами с использованием эмпирической функции
 - Число эмпирических параметров, которые требуются для описания многокомпонентной системы, сильно уменьшается
 - Если сохранять активность воды постоянной, то бинарные системы смешиваются практически идеально.
 - Бинарные системы - это термодинамически строгий базис для работы с многокомпонентными системами электролитов



Правило Здановского (Zdanovskii's rule)

- Установлено экспериментально
- Формулировка: В результате смешения двух изопиестических* растворов активность воды в получившемся растворе равна активности воды в исходных растворах.
- Правило Здановского выполняется когда:
 - Нет хим. взаимодействия между растворенными компонентами
 - Катионы солей из главных подгрупп таблицы Менделеева
 - Наблюдается понижение растворимости одного компонента в присутствии другого, т.е. у компонентов есть общий ион

*Изопиестические растворы – растворы, в которых активность воды одинаковая



Термодинамические свойства простых систем

- Простые системы – системы, где выполняется правило Здановского
- Все термодинамические свойства простых многокомпонентных систем могут быть **точно** рассчитаны на основе известных свойств составляющих их бинарных систем.

Тройная простая система

- Два бинарных водных раствора двух солей с одинаковым анионом ($\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$)

$$\gamma_1 = \frac{v_1 m_1^{00} \gamma_1^{00}}{v_1 m_1 + v_2 m_2} \quad \gamma_2 = \frac{v_2 m_2^{00} \gamma_2^{00}}{v_1 m_1 + v_2 m_2}$$

Коэффициенты активности компонентов в смешанном растворе

$$\mu_1 = \mu_1^{00} + v_1 RT \ln \frac{v_1 m_1}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - v_1^- RT \ln \frac{v_1^- m_1}{v_1^- m_1 + v_2^- m_2}$$

Хим.потенциалы компонентов 1 и 2 смешанного раствора

$$\mu_2 = \mu_2^{00} + v_2 RT \ln \frac{v_2 m_2}{v_1 m_1 + v_2 m_2} - v_2^- RT \ln \frac{v_2^- m_1}{v_1^- m_1 + v_2^- m_2}$$

$$S = \frac{m_1}{m_1^{00}} S_1^{00} + \frac{m_2}{m_2^{00}} S_2^{00} + \Delta S^{CM}$$

Энтропия тройного раствора

m_1^{00}, m_2^{00} – моляльность компонентов 1, 2 в исходных бинарных растворах

m_1, m_2 – моляльность компонентов 1, 2 в смешанном растворе

Аналогия с идеальным раствором

$$H = \frac{m_1}{m_1^{00}} H_1^{00} + \frac{m_2}{m_2^{00}} H_2^{00}$$

Энтальпия тройного раствора

$$V = \frac{m_1}{m_1^{00}} V_1^{00} + \frac{m_2}{m_2^{00}} V_2^{00}$$

Объем тройного раствора

Энтальпия и объем аддитивно слагаются при образовании тройного раствора, т.е. изменение объема и энтальпии при смешении равны 0 => аналогия с идеальными растворами

Идеальные растворы

- Закон Рауля
- Смешение индивидуальных веществ

Простые растворы

- Закон Здановского
- Смешение бинарных растворов в изопиестическом равновесии с многокомпонентным раствором

Примеры простых систем

- Выполняется правило Здановского:
 - $\text{MeCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}=\text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$;
 - $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cl}_2 - \text{Me}^{\text{I}}\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$, $\text{Me}^{\text{I}}=\text{Li}^+, \text{Na}^+$
 - $\text{CaX}_2 - \text{HX} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$
 - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Me}^{\text{I}}\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Me}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}=\text{Tl}^+, \text{Cs}^+$, $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
 - $\text{NaCl} - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{H}_2\text{O}$ [P.M.May, 2006]
- Небольшие отклонения:
 - $\text{KCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$
- Не выполняется правило Здановского
 - комплексообразование с Cl^- : $\text{ZnCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{HgCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$
 - неодинаковый характер взаимодействия катионов с ближайшими молекулами воды – например, положительно и отрицательно гидратирующиеся катионы

$\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$	↓	Рост отклонения от правила Здановского
$\text{NaCl} - \text{RbCl} - \text{H}_2\text{O}$		
$\text{NaCl} - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$		
- В бинарных растворах простых систем могут быть отклонения от идеальности, но характер и величина отклонения должны быть одного порядка для всех бинарных растворов.

Правило Харнеда (Harned's rule)

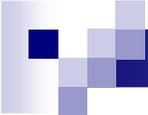
- Формулировка: Логарифм коэффициента активности одного электролита в смеси с постоянной полной моляльностью линейно зависит от моляльности другого компонента
 - Выполняется в смешанных растворах полностью диссоциированных электролитов, где нет ионных пар и др. ассоциатов

$$\begin{aligned}\lg \gamma_B &= \lg \gamma_{B(0)} - \alpha_B m_C = \lg \gamma_{(0)B} + \alpha_B m_B \\ \lg \gamma_C &= \lg \gamma_{C(0)} - \alpha_C m_B = \lg \gamma_{(0)C} + \alpha_C m_C\end{aligned}$$

$\gamma_{B(0)}$ - Коэффициент активности электролита В в растворе, содержащем только этот электролит

$\gamma_{(0)B}$ - Коэффициент активности электролита В в предельном случае, когда он полностью замещен на электролит С

α_B, α_C - Коэффициенты Харнеда, функции полной моляльности m , не зависящие от индивидуальных моляльностей m_B и m_C . Связаны с ионными энтропиями и мало зависят от температуры.



Примеры выполнения правила Харнеда

- Правило справедливо для:
 - HCl-KCl ($m=0.1 \div 3, 4, 5$),
 - HCl-NaCl ($m=0.1; 1; 3 \div 6$),
 - HCl-LiCl ($m=0.1; 1; 3 \div 6$),
 - HCl-NaClO₄, HCl-HClO₄, HCl-Na₂SO₆, HCl-BaCl₂, HCl-AlCl₃, HCl-CeCl₃.
- Исключения:
 - NaOH-NaCl, KOH-KCl при высоких концентрациях,
 - CaCl₂-ZnCl₂.