

П. стр. 103-110, Э. стр. 275-281, Е. стр. 264-269.

Растворы в двухкомпонентных системах. Уравнение Гиббса – Дюгема.

Производная G^ по составу (мольной доле).*

Продифференцируем среднемольную энергию Гиббса по мольной доле

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

Сумма двух последних слагаемых равна нулю. Это следует из уравнения Гиббса-Дюгема:

$$x_1 d\mu_1 + (1 - x_1) d\mu_2 = 0, \quad p, T = \text{const} \quad (2)$$

В результате получаем

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

Рисунок 1 поясняет формулу (3). Проведём касательную к кривой G^* в точке x_1' . Простые геометрические рассуждения приводят к выводу, что отрезки, отсекаемые этой касательной на осях ординат слева и справа равны, соответственно, химическим потенциалам $\mu_2(x_1^\#)$ и $\mu_1(x_1^\#)$.

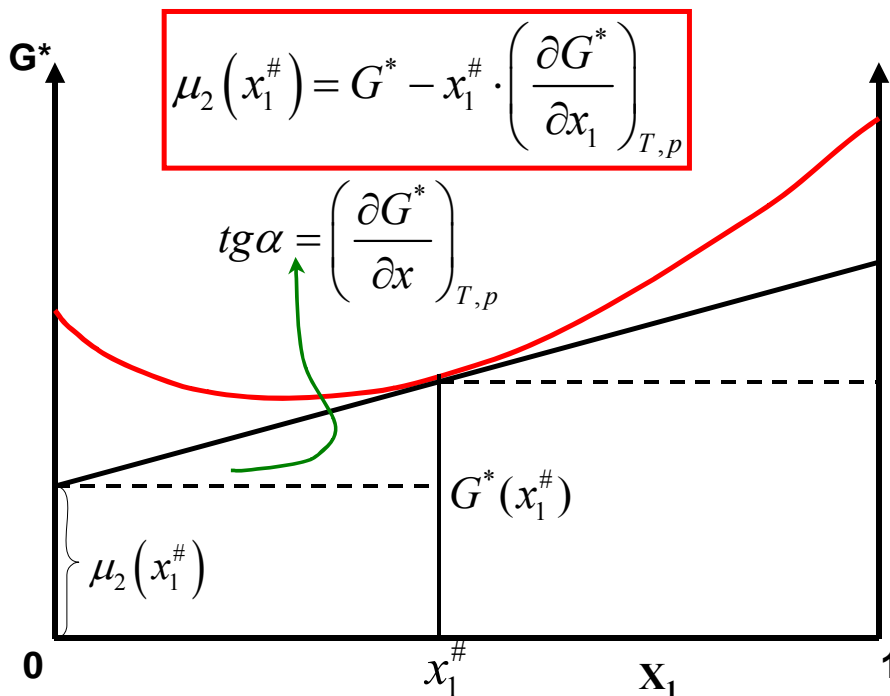


Рис.1. Связь среднемольной энергии Гиббса с химическим потенциалом второго компонента.

Уравнения Гиббса-Дюгема- Маргулеса.

Известно выражение для химического потенциала компонента в растворе

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad \frac{p}{p^0} = a$$

Подставив это выражение в (2) получаем

$$x_1 d \ln a_1 + (1 - x_1) d \ln a_2 = 0, \quad p, T = \text{const} \quad (4)$$

$$x_1 d \ln p_1 + (1 - x_1) d \ln p_2 = 0, \quad p, T = \text{const} \quad (5)$$

Серия уравнений (2), (4), (5) называется уравнениями Гиббса-Дюгема-Маргулеса.

С помощью этих уравнений можно рассчитывать изменение химического потенциала одного компонента, зная зависимость от мольной доли химического потенциала другого:

$$\begin{aligned}
\mu_1(x_1') - \mu_1(x_1'') &= \int_{\mu_2(x_1'')}^{\mu_2(x_1')} -\frac{(1-x_1)}{x_1} (d\mu_2)_{p,T} = \\
&= \ln \frac{a_1(x_1')}{a_1(x_1'')} = \int_{a_2(x_1'')}^{a_2(x_1')} -\frac{(1-x_1)}{x_1} (d \ln a_2)_{p,T} = \\
&= \ln \frac{p_1(x_1')}{p_1(x_1'')} = \int_{p_2(x_1'')}^{p_2(x_1')} -\frac{(1-x_1)}{x_1} (d \ln p_2)_{p,T}
\end{aligned}
\tag{6}$$

Представьте себе ситуацию, когда один компонент летуч, а другой – нет. Над различными составами жидкого раствора измеримо только одно парциальное давление, давление компонента 2. Получив экспериментально зависимость $\ln p_2 = f(x_1)$, можно рассчитать изменение химического потенциала компонента 1 при переходе от одного состава к другому.

Парциальные мольные величины.

Парциальной мольной величиной называется производная от экстенсивной величины по числу молей компонента при постоянных температуре, давлении и числе молей других компонентов. Парциальная мольная энергия Гиббса – это химический потенциал

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i} = \bar{G}_i = \mu_i;
\tag{7}$$

Химический потенциал – это изменение энергии Гиббса при добавлении к системе очень маленького количества компонента при постоянных температуре, давлении и количестве молей остальных компонентов. При этом вещества в системе так много, что добавка не меняет состав системы.

Введем парциальные значения других функций, например, парциальную энергию Гельмгольца, парциальный объем и т.д.

Любую экстенсивную величину можно представить, как функцию температуры, давления и числа молей. G, F, H - однородные функции S, V, n_i . Рассмотрим, например, энергию Гельмгольца, F . Для нее справедливы соотношения

$$F = U - TS \text{ и } aF = aU - TaS$$

С другой стороны, F всегда можно представить как функцию температуры, давления и числа молей, тогда:

$$aF = f(T(aS, aV, an_1, an_2 \dots an_i), p(aS, aV, an_1, an_2 \dots an_i), an_1, an_2 \dots an_i), \quad (8)$$

Увеличение S, V, n_i в a раз не приведет к изменению температуры и давления, поэтому:

$$daF = \left(\frac{\partial aF}{\partial T} \right)_{p, an_1, an_2 \dots an_i} dT + \left(\frac{\partial aF}{\partial p} \right)_{T, an_1, an_2 \dots an_i} dp + \sum_j \left(\frac{\partial aF}{\partial an_j} \right)_{p, T, an_1, an_2 \dots an_i} dan_j \quad (9);$$

Дифференцируя (9) по a как по переменной и принимая $a=1$, получим

$$F = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} n_i \quad \text{или} \quad \frac{F}{\sum_i n_i} = F^* = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} x_i = \sum_i \bar{F}_i x_i \quad (10);$$

F^* - среднемольная энергия Гельмгольца, \bar{F}_i - парциальная мольная энергия Гельмгольца компонента i .
Соотношение:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp - \sum_i n_i d\bar{F}_i = 0 \quad (11)$$

можно назвать *обобщенным уравнением Гиббса-Дюгема* для F .

При $p, T = \text{const}$ в двухкомпонентной системе получаем

$$n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 = 0 = x_1 d\bar{F}_1 + (1 - x_1) d\bar{F}_2 \quad (12)$$

Соотношения (11) и (12) могут быть записаны для любой из экстенсивных функций S, F, U, G, H, V . Для всех этих функций существуют парциальные мольные величины.

Например, для энергии Гиббса можно записать:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp - \sum_i n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (11a)$$

Если мы вспомним, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V; \quad d\bar{G}_i = d\mu_i,$$

и подставим эти значения производных и дифференциалов в (11a), получится «обычное» уравнение Гиббса-Дюгема, которое мы вывели в лекции 5.

Для объемов в двухкомпонентной системе получаем:

$$V^* = x_1 \bar{V}_1 + (1 - x_1) \bar{V}_2 \quad (13)$$

$$x_1 d\bar{V}_1 + (1 - x_1) d\bar{V}_2 = 0, \quad \text{при } p, T = \text{const} \quad (14);$$

или

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1}\right)_{p,T} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1}\right)_{p,T} = 0 \quad (15)$$

Проводим операцию, подобную той, которую мы проводили с химическими потенциалами. Берем производную по составу от среднемольного объема в уравнении (13) и используем соотношение (15). В результате

$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{p,T} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 \quad (16)$$

Решая совместно уравнения (13) и (16), получаем выражение для парциального объема первого компонента:

$$\bar{V}_1 = V^* + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad (17)$$

Из этих соотношения понятно, как можно экспериментально определять парциальные

мольные объемы, поскольку V^* и производную $\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1}\right)_{p,T}$ можно определить, измеряя плотности раствора.

Некоторые свойства парциальных мольных объемов.

- 1) Парциальные объемы могут быть отрицательными. Среднемольный объем всегда положителен (см. уравнение (13)).
- 2) Парциальные мольные объемы компонентов могут иметь максимумы и минимумы по составу. Если парциальный мольный объем одного компонента имеет экстремум, на том же составе должен наблюдаться экстремум парциального мольного объема другого компонента. (см. уравнение (15))
- 3) Можно рассчитать изменение мольного объема одного компонента, зная изменение мольного объема другого:

$$\Delta \bar{V}_1 = \bar{V}_1(x_1'') - \bar{V}_1(x_1') = - \int_{V_2(x_1')}^{V_2(x_1'')} \left(\frac{1 - x_1}{x_1}\right) \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1}\right)_{p,T} \quad (18)$$

На рисунке 2 приводится зависимость парциальных объемов от состава в системе этиловый спирт – вода. По оси x отложена мольная доля этанола.

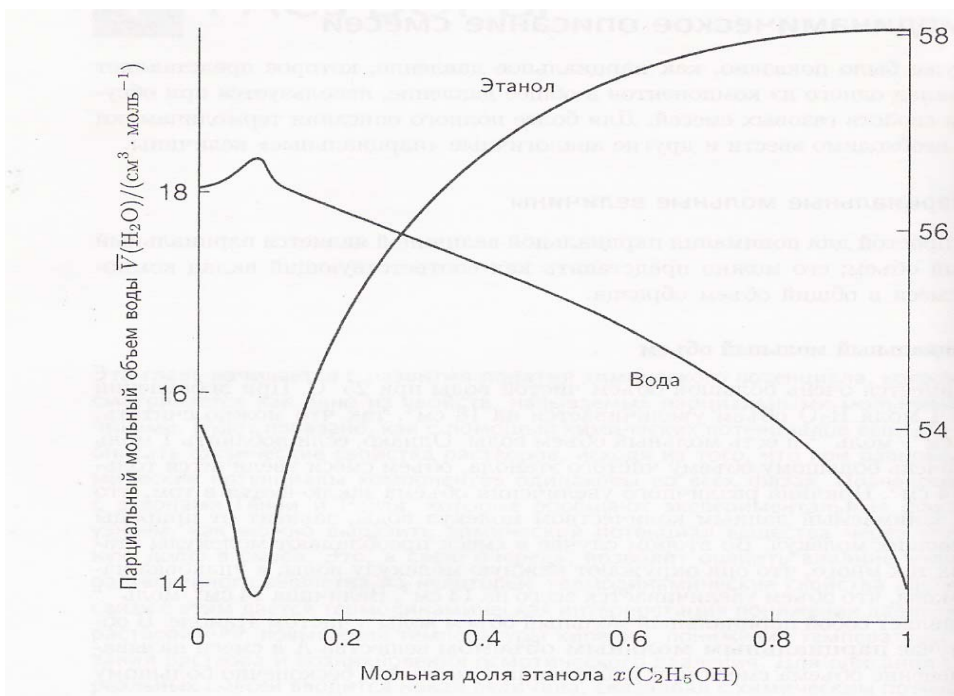


Рис. 2. Зависимость парциальных мольных объемов компонентов в системе $C_2H_5OH - H_2O$ от состава раствора.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.

С точки зрения правила фаз, в двухкомпонентной системе могут находиться в равновесии от одной до четырех фаз:

$$f = c + 2 - ph, \quad f = 3 (ph = 1), 2 (ph = 2), 1 (ph = 3), 0 (ph = 4)$$

Если зафиксировать температуру или давление, то

$$f = c + 1 - ph, \quad f = 2 (ph = 1), 1 (ph = 2), 0 (ph = 3)$$

Рассмотрим фазовые равновесия с одной степенью свободы, в условиях, когда на изменения температуры или давления наложены ограничения. В равновесии в этом случае находятся две фазы $f = 1, ph = 2$.

Для решения подобных задач следует записать условия фазового равновесия:

$$\begin{aligned} T^{(2)} &= T^{(1)}; \quad p^{(2)} = p^{(1)}; \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} \\ dT^{(2)} &= dT^{(1)}; \quad dp^{(2)} = dp^{(1)}; \quad d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)}; \quad d\mu_2^{(1)} = d\mu_2^{(2)} \end{aligned} \quad (19)$$

и, если нужно, уравнение Гиббса –Дюгема для обеих фаз:

$$\begin{aligned} S^{*(1)} dT^{(1)} - V^{*(1)} dp^{(1)} + x_1^{(1)} d\mu_1^{(1)} + (1 - x_1^{(1)}) d\mu_2^{(1)} &= 0 \\ S^{*(2)} dT^{(2)} - V^{*(2)} dp^{(2)} + x_1^{(2)} d\mu_1^{(2)} + (1 - x_1^{(2)}) d\mu_2^{(2)} &= 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Примеры.

Зависимость растворимости твердого вещества 1 от температуры при постоянном давлении.

Речь идет о производной $\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p$

Фаза (2) – раствор 1 в растворителе 2, фаза (1) – «чистый», твердый компонент 1.

Записываем условие фазового равновесия. Предположим, что раствор 1 в 2 – идеальный, он подчиняется закону Рауля по первому компоненту:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{0,(2)} + RT \ln x_1^{(2)} \\ - \left\{ \frac{\mu_1^{0,(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} \right\} = R \ln x_1^{(2)} \end{aligned} \quad (21)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей (21). Левая часть зависит только от температуры, правая – только от $x_1^{(2)}$. Заметим, что $\mu_1^{0,(2)} - \mu_1^{(1)}$ равна изменению энергии Гиббса при плавлении первого компонента, $\Delta G_{\text{плав}}$. Применим к левой части уравнение Гиббса-Гельмгольца. Получаем:

$$\left(\frac{\partial - \frac{\Delta G_{\text{плав}}}{T}}{\partial T} \right)_p dT = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{T^2} dT = R d \ln x_1^{(2)} \quad (22)$$

Продифференцируем уравнение (22) по температуре. Получаем уравнение Шредера:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{RT^2} \quad (23)$$

Зависимость растворимости газа I от температуры. Газ находится под постоянным внешним давлением $p=1$ бар.

Задача аналогична предыдущей. Теперь фаза 1 - газовая фаза. Вместо уравнений (21) записываем

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{0,(1)} + RT \ln \left(\frac{p_1 = 1 \text{ бар}}{p^0 = 1 \text{ бар}} \right) = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{0,(2)} + RT \ln x_1^{(2)}$$

$$-\left\{ \frac{\mu_1^{0,(2)} - \mu_1^{0,(1)}}{T} \right\} = R \ln x_1^{(2)} \quad (24)$$

Уравнение (22) и (23) принимают вид

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta G_{\text{испар}}}{T}}{\partial T} \right)_p dT = -\frac{\Delta H_{\text{испар}}}{T^2} dT = R d \ln x_1^{(2)}$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT^2} \quad (25)$$

Производная в левой части позволяет определить зависимость температуры нормального кипения раствора от его состава (обратная величина!).

Зависимость растворимости твердого вещества I от давления при постоянной температуре.

В уравнении (21) нужно взять полный дифференциал от обеих частей. Однако, теперь постоянна температура и меняется давление:

$$\left(\frac{\partial -\frac{\Delta G_{\text{плавл}}}{T}}{\partial p} \right)_T dp = \frac{-\Delta V_{\text{плавл}}}{T} dp = R d \ln x_1^{(2)} \quad (26)$$

Получаем уравнение Ван-Лаара:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial p} \right)_T = \frac{-\Delta V_{\text{плавл}}}{RT} \quad (27)$$

Экстракция. Закон распределения.

Рассмотрим систему, состоящую из двух жидких фаз. Водная фаза (1) и органическая фаза (бензол) (2) практически не смешиваются. Компонент А может переходить из фазы в фазу:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)}; \quad p^{(1)} = p^{(2)}; \quad \mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} \\ \mu_{H_2O}^{(1)} &< \mu_{H_2O}^{(2)}; \quad \mu_{C_6H_6}^{(1)} > \mu_{C_6H_6}^{(2)} \end{aligned} \quad (28)$$

Вода во второй фазе и бензол в первой - являются *возможными* компонентами.

Получим выражения для константы распределения вещества А между несмешивающимися жидкими фазами (1) и (2). Попробуем использовать по очереди два разных выбора стандартных химических потенциалов для А, $\mu_A^{(0)}$ и $\mu_A^{\otimes,1}; \mu_A^{\otimes,2}$.

Выберем в качестве стандартного химического потенциала $\mu_A^{(0)}$ в обоих растворителях.

Тогда

$$\begin{aligned} \mu_A^{0,(1)} &= \mu_A^{0,(2)} = \mu_A^0 \\ \mu_A^{(1)} &= \mu_A^0 + RT \ln a_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} = \mu_A^0 + RT \ln a_A^{(2)}; \\ a_A^{0,(1)} &= a_A^{0,(2)}; \quad \frac{x_A^{(2)}}{x_A^{(1)}} = \frac{\gamma_A^{0,(1)}}{\gamma_A^{0,(2)}} = K_x \end{aligned} \quad (29)$$

Величина K_x в этом случае не является константой. Она зависит от общего количества вещества А, растворенного в системе. Если оба раствора – идеальные (подчиняются закону Рауля), то коэффициенты активности равны единице, и $K_x = 1$. Вещество равномерно распределяется по фазам. Преимущественной экстракции не происходит!

Если в обеих фазах образовался разбавленный раствор, подчиняющийся закону Генри, то выберем в качестве стандартных потенциалов $\mu_A^{\otimes,1}; \mu_A^{\otimes,2}$. В фазах (1) и (2) это будут разные величины! Тогда

$$\begin{aligned} \mu_A^{\otimes,(1)} &\neq \mu_A^{\otimes,(2)} \\ \mu_A^{(1)} &= \mu_A^{\otimes,(1)} + RT \ln x_A^{(1)} = \mu_A^{(2)} = \mu_A^{\otimes,(2)} + RT \ln x_A^{(2)}; \\ \mu_A^{\otimes,(2)} - \mu_A^{\otimes,(1)} &= -RT \ln \frac{x_A^{(2)}}{x_A^{(1)}} = -RT \ln K^{\otimes}; \end{aligned} \quad (30)$$

Получена термодинамическая константа K^{\otimes} , которая не зависит от количества растворенного вещества.

$$K^{\otimes} = \frac{x_A^{(2)}}{x_A^{(1)}}; \quad (31)$$

Для K^{\otimes} можно получить такое соотношение

$$\begin{aligned} \mu_A^{\otimes,(2)} - \mu_A^{\otimes,(1)} &= \mu_A^0 + RT \ln \frac{k_A^{(2)}}{p_A(x_A=1)} - \mu_A^0 - RT \ln \frac{k_A^{(1)}}{p_A(x_A=1)} = RT \ln \left(\frac{k_A^{(2)}}{k_A^{(1)}} \right) \\ \frac{k_A^{(1)}}{k_A^{(2)}} &= K^{\otimes} \end{aligned} \quad (32)$$

Именно величину K^{\otimes} чаще всего называют константой распределения.

Константа распределения связана с константами Генри для **A** в обоих растворителях

(см. уравнение 32). За пределами области Генри нельзя пользоваться K^{\otimes} для определения отношения мольных долей!