

Лекция 12.

T-x диаграммы в двухкомпонентных системах и Второй закон.

В двухкомпонентной системе при постоянном общем числе молей ($n = n_1 + n_2 = \text{const}$) состояние системы можно определить тремя переменными (p, T, x_A). В каждой точке на диаграмме состояния будет существовать фаза или фазовое равновесие, соответствующее минимальной возможной энергии Гиббса системы, G , при данных условиях.

Пусть G^* - среднемольная энергия Гиббса системы, определяемая формулами

$$G^*(T, p, x_A) = \frac{G}{n_A + n_B} = \frac{n_A \mu_A + n_B \mu_B}{n_A + n_B} = x_A \mu_A + (1 - x_A) \mu_B \quad (1)$$

Для чистых компонентов $G_A^* = \mu_A^0(x_A = 1); G_B^* = \mu_B^0(x_A = 0)$.

Рассмотрим диаграмму $G^* - x_A$ ($p, T = \text{const}$) (рис.1).

Расслаивание.

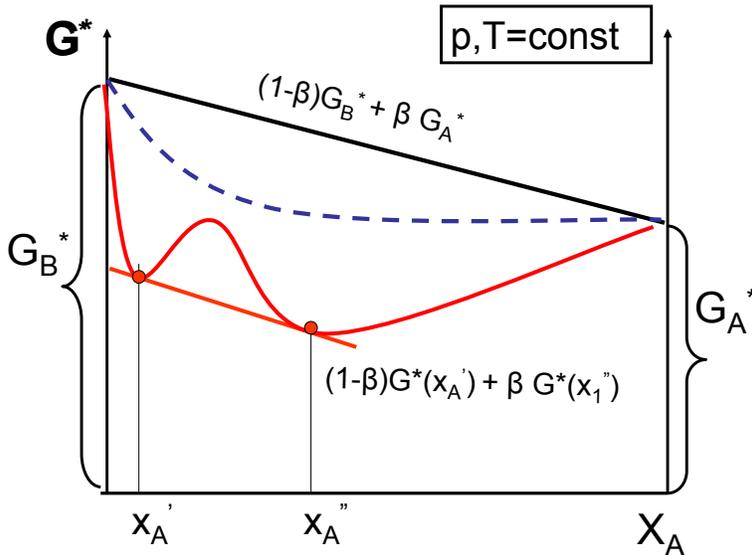


Рис. 1. Зависимости $G^* - x_A$ ($p, T = \text{const}$) для гетерогенной смеси чистых компонентов (сплошная черная линия), истинного раствора компонентов (синяя пунктирная линия). Красная линия представляет зависимость для раствора, в котором происходит расслаивание, и равновесной фазой между составами $x_A'; x_A''$ является гетерогенная смесь двух растворов состава x_A' и x_A'' .

Верхняя черная прямая линия представляет собой энергию Гиббса гетерогенной смеси чистых компонентов:

$$G_A^* \beta + (1 - \beta)G_B^*; \quad x_A = \beta \quad (2)$$

Среднемольная энергия Гиббса G^* для истинного раствора (синяя пунктирная линия) должна лежать ниже этой линии на любом составе. Иначе раствор не может самопроизвольно образовываться из смеси чистых компонентов. Это означает, что

$$G^*(x_A) \leq (1 - \beta)G_B^* + \beta G_A^*; \quad \text{для любого } \beta = x_A \quad (3)$$

График зависимости $G^* - x_A(p, T = \text{const})$, обозначенный красной линией на рис.1, при любом составе лежит ниже, чем график зависимости (2) для гетерогенной смеси чистых компонентов. Проведем, однако, снизу общую касательную (касательную в двух точках !) к этому графику.

Такая касательная (красная прямая линия на рис.1) представляет собой G^* для гетерогенной смеси двух растворов состава x_A' и x_A'' .

$$(1 - \beta)G^*(x_A') + \beta G^*(x_A''); \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad (3)$$

Видно, что в каждой точке x_A на отрезке $[x_A', x_A'']$ энергия Гиббса этой гетерогенной смеси будет меньше энергии Гиббса нашего раствора при тех же составах:

$$(1 - \beta)G^*(x_A') + \beta G^*(x_A'') \leq G^*(x_A) ; \quad (1 - \beta)x_A' + \beta x_A'' = x_A \quad (4)$$

для любого β .

Значит, раствор в области $[x_A', x_A'']$ может самопроизвольно распадаться на смесь двух жидкостей состава x_A' и x_A'' , поскольку при этом понизится энергия Гиббса при постоянных p, T и x_A . Действительно, в эксперименте в этой области составов будет наблюдаться появление границы раздела между двумя жидкими фазами.

T - x диаграмма системы ($p = \text{const}$) представлена на рис. 2.

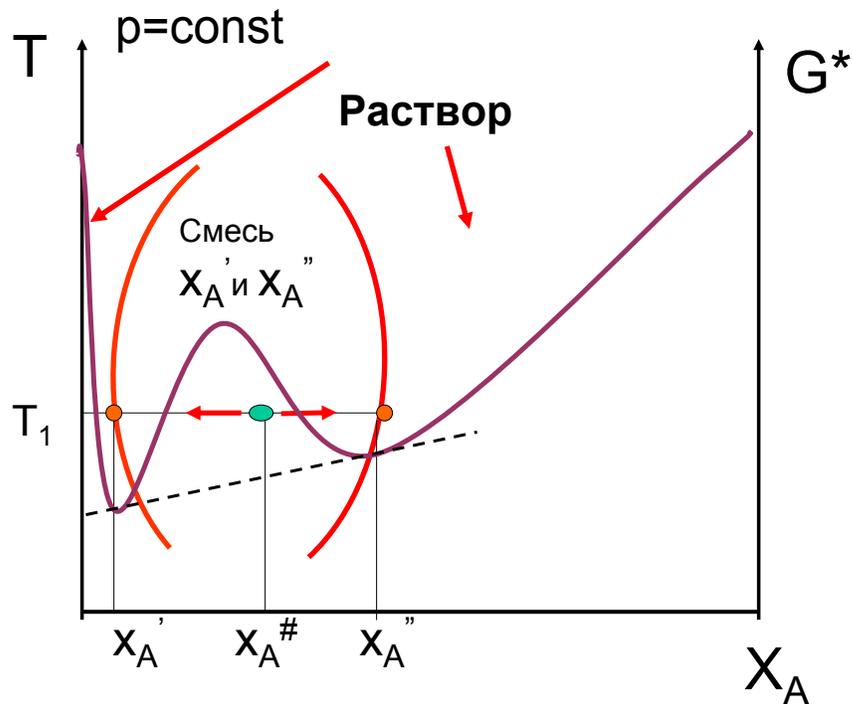


Рис.2. T - X диаграмма двухкомпонентной системы, в которой наблюдается расслаивание. Красные кривые ограничивают область, в которой в состоянии равновесия существует гетерогенная смесь двух растворов. При температуре T_1 эти растворы имеют состав x_A' и x_A'' . В остальных областях диаграммы равновесной фазой является истинный раствор. Фиолетовая линия – зависимость среднемольной энергии Гиббса раствора, G^* , от состава. Пунктирной линией показана зависимость G^* от состава в области расслаивания.

Явление *расслаивания* наблюдается во многих двухкомпонентных системах. **Известный пример – система никотин - вода.**

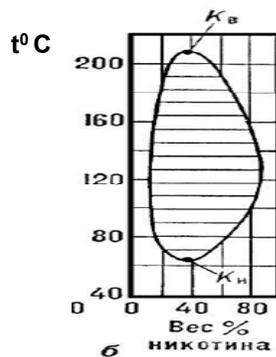


Рис. 3. T - X диаграмма системы никотин-вода. Замкнутая кривая ограничивает область расслаивания. Линии внутри замкнутой кривой соединяют составы гетерогенных смесей при каждой температуре. Показаны верхняя (K_B) и нижняя (K_H) критические точки расслаивания.

Опишем общий подход к решению задач о расслаивании.

Итак, сравнивается G^* для истинного раствора на некотором составе x_A с энергией Гиббса гетерогенной смеси, $(1 - \beta)G^*(x'_A) + \beta G^*(x''_A)$, состоящей из двух растворов. Один раствор (его состав - x'_A), лежит левее, а другой - (его состав - x''_A) - правее нашей точки с (x_A).

Необходимо проверить все возможные пары составов, точек x'_A и x''_A , на диаграмме. Если данное состояние (истинный раствор) существует в природе, как равновесная фаза, должно выполняться условие

$$G^*(x_A) < (1 - \beta)G^*(x'_A) + \beta G^*(x''_A); \quad (1 - \beta)x'_A + \beta x''_A = x_A \quad (5)$$

для любых x'_A и x''_A . Знак неравенства означает, что $G^*(x_A)$ лежит ниже прямой, соединяющей $G^*(x'_A)$ и $G^*(x''_A)$. Если точка $G^*(x_A)$ лежит выше прямой хотя бы для одной из возможных гетерогенных смесей, т.е. существуют x'_A и x''_A , для которых

$$G^*(x_A) > (1 - \beta)G^*(x'_A) + \beta G^*(x''_A); \quad (1 - \beta)x'_A + \beta x''_A = x_A \quad (5a)$$

то эта гетерогенная смесь растворов x'_A и x''_A «выгоднее» гомогенного раствора, и, в соответствии со Вторым законом, раствор должен распасться. Условие (5) проверяет все возможные варианты распада. Говорят, что энергия Гиббса, как функция состава ($p, T = \text{const}$) в состоянии равновесия образует *выпуклое множество*. Определение выпуклости дается условиями (5).

На рисунке 1 между точками x'_A и x''_A в равновесии будут находиться две фазы, два несмешивающихся раствора. Следовательно, для этих фаз должны выполняться условия фазового равновесия. $T(x'_A) = T(x''_A)$, $p(x'_A) = p(x''_A)$, что очевидно, поскольку $T, p = \text{const}$ на всей диаграмме. Равенство химических потенциалов следует из уравнения (3) и рисунка 1 — оба в лекции 10. Касательная к графику G^*-x_A ($p, T = \text{const}$) (см. рис.4) должна отсекал на правой и левой оси ординат отрезки, равные, соответственно, химическим потенциалам μ_A и μ_B при составе в точке касания. Наша касательная имеет две точки касания при составах x'_A и x''_A . Следовательно, $\mu_A(x'_A) = \mu_A(x''_A)$; $\mu_B(x'_A) = \mu_B(x''_A)$.

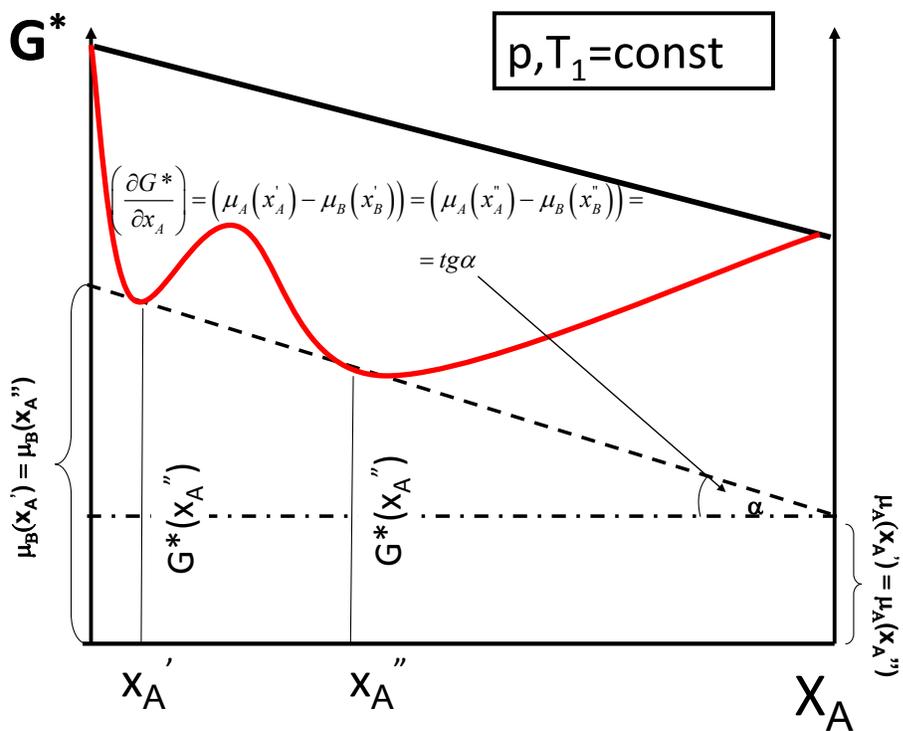


Рис. 4. Равенство химических потенциалов в точках x_A' и x_A'' .

В дополнительном файле « Условие «выпуклости» и диаграммы состояния двухкомпонентных систем» показано, как зависимости G^*-x_A ($p, T = \text{const}$) используются при построении диаграмм $p-x_A$ ($T = \text{const}$) и $T-x_A$ ($p = \text{const}$)

Химические равновесия.

Общие условия химического равновесия были получены в лекции 5.

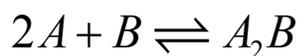
В момент равновесия уравнение изотермы химической реакции приобретает вид:

$$\sum_{\text{Продукты}} \nu_i \mu_i^0 - \sum_{\text{Реагенты}} \nu_j \mu_j^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln Q_{\text{равн}} \quad (6)$$

Связь между константой равновесия и $Q_{\text{равн}}$ определяется соотношением

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K = Q_{\text{равн}} \quad (7)$$

В качестве примера в Таблице 1 приведены конкретные формы записи $Q_{равн}$ для реакции



в различных гомогенных средах (все участники реакции находятся в одной среде).

Таблицу 1 полезно смотреть одновременно с таблицей «Формы записи химических потенциалов» из лекции 9, поскольку выражения для $Q_{равн}$ следуют из выражений для химических потенциалов.

Таблица 1. Формы записи константа равновесия

Среда	К	Закон действия масс ($Q_{равн}$) Реакция: $2A+B = A_2B$	$\ln K = f(p, T)$
<u>В газе:</u> ид. реал.	 К (Т)	$\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0}$ $\frac{f_{A_2B}}{f_A^2 f_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0}$	$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right) = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$
<u>В растворе ж., тв.,</u> <u>Станд. с. –</u> <u>чистое в=во:</u> реальный идеальный (?)	 К ⁰ (р,Т)	$\left(\frac{a_{A_2B}}{a_A^2 a_B} \right)^0$ $\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V_T^0}{RT}$

<p><u>В разбавленном p=pe:</u> Растворитель – уч. реакции. <u>Станд. с.</u> – чистое $v=vo$ – для растворителя; <i>беск. разб. раст.</i> – для остальных.</p>	$K^{0,\otimes}(p,T)$ раств=тель	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{0,\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{0,\otimes}}{RT}$ <p>(растворитель !)</p>
<p><u>В разбавленном p=pe:</u> Инертный растворитель. , <u>Станд. с.</u> – <i>беск. разб. раст.</i> – для всех.</p>	$K^{\otimes}(p,T)$ раств=тель	$\frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_T^{\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^{\otimes}}{RT}$ <p>(растворитель !)</p>

Стандартное давление $p^0 = 1$ бар. Вопросительный знак после слова «идеальный» напоминает, что идеальных жидких и твердых растворов в природе практически не существует.

Уравнения (6) и (7) показывают, что константа равновесия определяется выбором стандартных химических потенциалов для продуктов и реагентов. Зависимость K от температуры, давления и других параметров определяется зависимостью от тех же параметров стандартных химических потенциалов, т.е. левой части уравнений (6,7). Связь константы равновесия с парциальными давлениями, фугитивностями, мольными долями, активностями (см. Таблицу 1, третья колонка), называется *законом действия масс*. Речь идет о различных формах записи $Q_{равн}$ в уравнении (7).

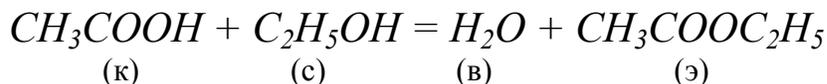
Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний в жидких и твердых растворах.

Если реакции происходят в жидких или твердых растворах, то при записи химических потенциалов используются различные стандартные состояния (“чистое вещество”,

“бесконечно разбавленный раствор”, см. Таблицу из лекции 9). В результате появляются различные константы равновесия для одной и той же реакции.

Пример

Для участников реакции этерификации (к – кислота, с- спирт, в- вода, э – эфир)



можно предложить несколько наборов стандартных состояний.

а) Смешиваются произвольные количества компонентов (к), (с), (в), (э). Выбираются стандартные состояния “чистое вещество,⁰” для всех четырех участников реакции.

$$\Delta G^0(a) = \mu_{\text{э}}^0 + \mu_{\text{в}}^0 - \mu_{\text{к}}^0 - \mu_{\text{с}}^0 ;$$

$$e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(a)$$

Нет никаких оснований предполагать, что при произвольно выбранном составе смеси для участников реакции выполняется закон Рауля или Генри:

Поэтому, при записи закона действия масс необходимо использовать активности:

$$K((a)) = \frac{a_{\text{э}}^0 a_{\text{в}}^0}{a_{\text{к}}^0 a_{\text{с}}^0}, \quad (\text{Случай } ^{0,0,0,0})$$

б) Измерения проводятся в разбавленном растворе. Вода - растворитель, а остальные участники присутствуют в малых концентрациях. Выбирается стандартное состояние «чистое вещество,⁰» для H₂O, а для остальных трех участников реакции - стандартное состояние «бесконечно разбавленный раствор,[⊗]».

$$\Delta G^{0,\otimes}(\bar{b}) = \mu_{\text{э}}^0 + \mu_{\text{в}}^{\otimes} - \mu_{\text{к}}^{\otimes} - \mu_{\text{с}}^{\otimes} ;$$

$$e^{\frac{\Delta G^{0,\otimes}}{RT}} = K(\bar{b})$$

Для воды выполняется закон Рауля, для остальных участников реакции - закон Генри.

Константа равновесия в этом случае может быть выражена через мольные доли продуктов и реагентов.

$$K((\bar{b})) = \frac{x_{\text{э}} x_{\text{в}}}{x_{\text{к}} x_{\text{с}}}, \quad (\text{Случай } ^{0,\otimes,\otimes,\otimes})$$

в) Теперь растворитель - эфир, остальные участники реакции присутствуют в малых концентрациях. Выбирается стандартное состояние «чистое вещество, ⁰» для эфира, а для остальных трех - стандартное состояние «бесконечно разбавленный раствор, [⊗]».

$$\Delta G^{0,\otimes}(\text{в}) = \mu_{\text{в}}^{\otimes} + \mu_{\text{э}}^0 - \mu_{\text{к}}^{\otimes} - \mu_{\text{с}}^{\otimes} ;$$

$$e^{\frac{\Delta G^{0,\otimes}}{RT}} = K(\text{в})$$

Константа равновесия в этом случае может быть выражена через мольные доли продуктов и реагентов:

$$K(\text{в}) = \frac{x_{\text{в}} x_{\text{э}}}{x_{\text{к}} x_{\text{с}}}, \quad (\text{Случай } \otimes, 0, \otimes, \otimes)$$

Константы $K(\text{в})$ и $K(\text{б})$ численно не равны!

В качестве растворителя можно выбрать также спирт или кислоту.

г) Реакция проходит в разбавленном растворе в инертном растворителе (P), который в реакции не участвует. Удобный выбор стандартных состояний (^{⊗, ⊗, ⊗, ⊗}).

$$\Delta G^{\otimes}(a) = \mu_{\text{в}}^{\otimes} + \mu_{\text{э}}^{\otimes} - \mu_{\text{к}}^{\otimes} - \mu_{\text{с}}^{\otimes} ;$$

$$e^{\frac{\Delta G^{\otimes}}{RT}} = K(\text{г})$$

$$K(\text{г}) = \frac{x_{\text{в}} x_{\text{э}}}{x_{\text{к}} x_{\text{с}}}, \quad (\text{Случай } \otimes, \otimes, \otimes, \otimes)$$

Константа равновесия $K(\text{г})$ будет отличаться от $K(\text{в})$ и $K(\text{б})$. Значение $K(\text{г})$ зависит от инертного растворителя. Константа будет разной, например, в растворителях P и P_1 , поскольку разными в разных растворителях будут стандартные химические потенциалы участников реакции, μ_i^{\otimes} , и, следовательно, стандартная энергия Гиббса ΔG^{\otimes} .

Константы равновесия $K(a - \text{г})$ при одних и тех же температуре и давлении – величины различные, значительно отличающиеся друг от друга!

Все четыре константы зависят (и по-разному!) от температуры и давления. Константа (г), кроме того, зависят от растворителя, в котором проводится реакция.

На практике стараются использовать наиболее *удобный* набор стандартных состояний для участников реакции. Удобство заключается в возможности использовать мольные доли вместо активностей.

Выбор (а) - универсален, однако, трудно представить ситуацию, когда подобную константу можно выразить через мольные доли участников реакции. Всегда будут требоваться активности!

Зависимость констант $K(a - z)$ от температуры и давления.

Температурная зависимость константы равновесия определяется уравнением изобары химической реакции (см. Лекцию 7)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \Delta H^0 / RT^2$$

Температурная зависимость констант равновесия (а) – (Г) будет разной, и разными будут стандартные энтальпии.

Сравним, например, энтальпии в случаях (а) и (Г).

$$\text{Случай (а)} : \Delta H^0(a) = H_{\text{э}}^0 + H_{\text{в}}^0 - H_{\text{к}}^0 - H_{\text{с}}^0$$

Все энтальпии в правой части относятся к одному молю чистых веществ.

$$\text{Случай (Г)} : \Delta H^{\otimes}(z) = \overline{H_{\text{э}}^{\otimes}} + \overline{H_{\text{в}}^{\otimes}} - \overline{H_{\text{к}}^{\otimes}} - \overline{H_{\text{с}}^{\otimes}}$$

Все энтальпии в правой части – парциальные мольные энтальпии участников реакции в инертном растворителе P .

В случае (Г) энтальпия будет меняться при переходе из одного инертного растворителя в другой.

Как видно из таблицы 1 и таблицы в лекции 9, все константы равновесия в жидких и твердых растворах зависят от давления. Эта зависимость определяется зависимостью от давления стандартных химических потенциалов.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_T^0}{RT}$$

$$\text{В случае (а)} : \Delta V^0(a) = V_{\text{э}}^0 + V_{\text{в}}^0 - V_{\text{к}}^0 - V_{\text{с}}^0$$

Все объемы в правой части относятся к одному молю чистых веществ.

$$\text{В случае (Г)} : \Delta V^{\otimes}(z) = \overline{V_{\text{э}}^{\otimes}} + \overline{V_{\text{в}}^{\otimes}} - \overline{V_{\text{к}}^{\otimes}} - \overline{V_{\text{с}}^{\otimes}}$$

Все объемы в правой части – парциальные мольные объемы участников реакции в инертном растворителе P .

В случае (Г) все объемы будут меняться при переходе из одного инертного растворителя в другой.

Вспомним, что у реакций в газовой фазе константы равновесия не зависят от давления!