

Лекция 9.

Двухкомпонентные системы. Растворы.

Количество переменных.

Для описания состояния системы достаточно $C + 2$ независимых параметров, (C - число компонентов). В двухкомпонентной системе нужны четыре параметра.

Запишем выражение для энергии Гиббса двухкомпонентной системы:

$$G(p, T, n_1; n_2) = \mu_1(p, T, n_1; n_2)n_1 + \mu_2(p, T, n_1; n_2)n_2 \quad (1)$$

Энергия Гиббса G , и числа молей $n_1; n_2$ - экстенсивные переменные, а температура, давление и химические потенциалы T, p, μ_1, μ_2 - интенсивные. Используя определение интенсивных и экстенсивных величин, можно записать

$$\alpha G(p, T, \alpha n_1; \alpha n_2) = \mu_1(p, T, n_1; n_2)\alpha n_1 + \mu_2(p, T, n_1; n_2)\alpha n_2 \quad (2)$$

При переходе от (1) к (2) энергия Гиббса и числа молей изменяются в α раз, а температура, давление и химические потенциалы остаются постоянными. Именно поэтому в скобках после μ_1 и μ_2 нет α ! Пусть

$$\alpha = \frac{1}{n_1 + n_2}, \quad x_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_1 + x_2 = 1,$$

где x_1, x_2 - мольные доли компонентов, параметры, определяющие *состав* системы.

Достаточно знать одну мольную долю, чтобы охарактеризовать состав двухкомпонентной системы.

Перепишем теперь (2):

$$\frac{1}{n_1 + n_2} G = G^*(p, T, x_1) = \mu_1(p, T, x_1)x_1 + \mu_2(p, T, x_1)(1 - x_1) \quad (3)$$

$G^*(p, T, x_1)$ называется средне-мольной энергией Гиббса системы. Смысл записи (3) состоит в том, что химические потенциалы и средне-мольную энергию Гиббса можно представить, как функцию только трех переменных! Если мы хотим следить за энергией

Гиббса системы, G , следует добавить четвертую переменную, общее число молей, $n_1 + n_2$. Мы будем пользоваться уравнением

$$\mu_1(T, p, x_1)x_1 + \mu_2(T, p, x_1)(1 - x_1) = G^*(T, p, x_1) \quad (4)$$

Построим графики зависимости G^* от x_1 в двухкомпонентной системе при $p, T = \text{const}$ (рис. 1). Пусть наша система представляет собой гетерогенную смесь двух несмешивающихся компонентов. Примером такой системы может служить смесь «бензол-вода». В этом случае химические потенциалы бензола и воды не зависят от состава:

$$G^*(x_1) = \mu_1^0 x_1 + \mu_2^0 (1 - x_1) \quad (5)$$

На графике соотношение (5) представляет собой прямую, соединяющую химические потенциалы чистых компонентов, μ_1^0, μ_2^0 (красная прямая). Так выглядит график для любой гетерогенной смеси несмешивающихся, чистых компонентов.

(Внимание! У химических потенциалов μ_1^0, μ_2^0 в верхнем индексе стоит «нолик». Это означает, что речь идет о чистых компонентах

$$\mu_1^0 = \mu_1(T, p, x_1 = 1), \quad \mu_2^0 = \mu_2(T, p, x_1 = 0)$$

Это не означает, что давление на компоненты равно 1 бар! μ_1^0, μ_2^0 зависят от давления! В этом случае «нолик» указывает на «чистоту» компонента, а не на давление)

Теперь рассмотрим график для истинного, гомогенного раствора, т.е. для *фазы раствора* (примером может служить смесь толуол-бензол). Как пойдет график зависимости G^* от x_1 для раствора относительно прямой для гетерогенной смеси? Кривая для истинного раствора (красная кривая) должна оказаться *ниже* прямой. Раствор образуется из гетерогенной смеси самопроизвольно, значит, по Второму закону при постоянных T и p и составе X_1 должна падать энергия Гиббса. Увеличение энергии Гиббса при образовании раствора невозможно (голубой пунктир – недопустимый график!). Изменение выпуклости на графике G^* от x_1 означает расслаивание раствора (синяя кривая между двумя черными стрелками). На участке между черными стрелками образуется гетерогенная смесь двух растворов (см. лекцию 14).

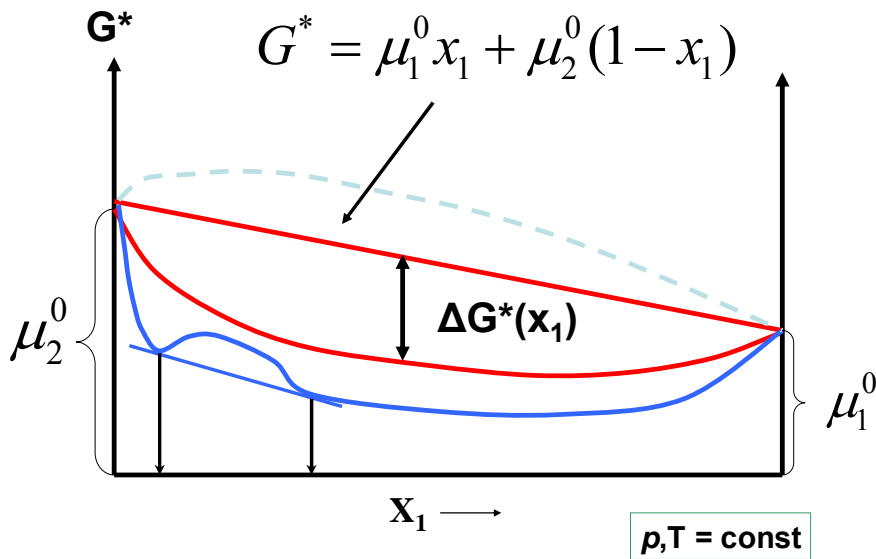


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса G^* от x_1 .

Энергией Гиббса образования раствора или энергией Гиббса смешения называется величина:

$$\Delta G_{\text{смеш}}^*(x_1) = \{ \mu_1(x_1) - \mu_1^0 \} x_1 + \{ \mu_2(x_1) - \mu_2^0 \} (1 - x_1) \quad (6)$$

Энергия Гиббса смешения всегда меньше нуля, иначе образование раствора запрещено Вторым законом. Энергия Гиббса смешения должна быть вогнута при всех значениях концентраций, иначе произойдет расслаивание (см. рисунок 2).

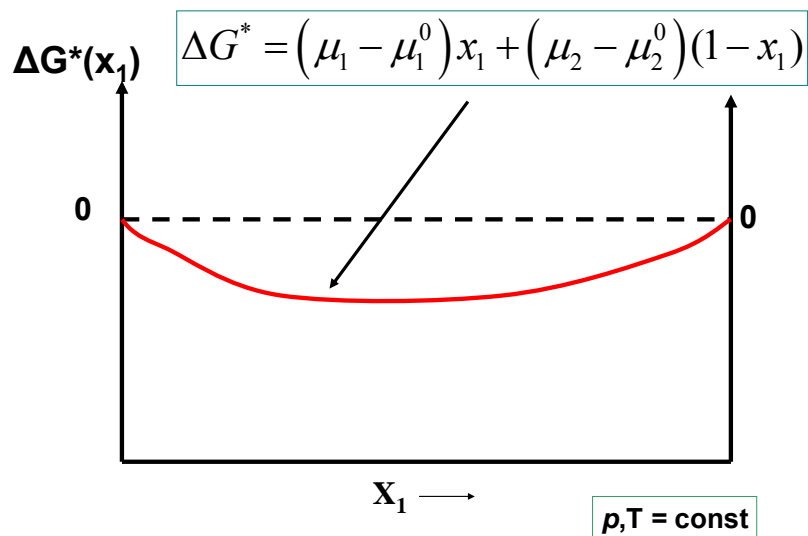


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса смешения раствора от состава. Раствор образуется при всех значениях x_1 .

Химические потенциалы компонента в жидких и твердых растворах.
Рассмотрим равновесие жидкость - пар в двухкомпонентной системе:

а) Над чистым компонентом 1; $X_1 = 1$; б) над раствором состава X_1 .

В обоих случаях:

$$T^{(пар)} = T^{(ж)}; p^{(пар)} = p^{(ж)}; \mu_1^{(пар)} = \mu_1^{(ж)}.$$

Запишем равенство для химических потенциалов и воспользуемся известной нам формой записи химического потенциала для идеального газа:

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

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

откуда:

$$\mu_1(ж, x_1) = \mu_1(ж, x_1 = 1) + RT \ln \left(\frac{p(x_1)}{p(x_1 = 1)} \right) \quad (7)$$

(Внимание ! Часто вместо $p(x_1 = 1)$ пишут $p^0(x_1 = 1)$, или просто p^0 , хотя равновесное давление пара над чистым компонентом не равно 1 бар).

Если пар - неидеальный газ, то $\{p(x_1) / p^0(x_1=1)\}$ нужно заменить на $\{f(x_1) / f(x_1=1)\}$.
Соотношение (7) позволяет нам связать изменение химического потенциала в жидком растворе с давлением пара компонента над раствором, которое легко измеримо.

Два эмпирических закона

Закон Рауля: давление пара компонента 1 над раствором равно

$$p(x_1) = p^0(x_1=1) * x_1 \quad (8)$$

Закон выполняется во всем интервале концентраций для т.н. идеальных растворов, которых в природе почти нет. (Возможные примеры идеальных растворов - система $H_2O - D_2O$).

Однако, закон выполняется для компонента 1 при $X_1 \Rightarrow 1$ практически для всех веществ.

Закон Генри: Над разбавленными растворами при $X_2 \Rightarrow 0$, для второго компонента (растворенного вещества) выполняется условие

$$p(x_2) = \kappa_2 * x_2 \quad (9)$$

где κ_2 - константа Генри второго компонента, зависящая от температуры, зависящая от первого компонента (растворителя), но не зависящая от состава.

Таким образом, при $x_1 \Rightarrow 1$ ($x_2 \Rightarrow 0$) для первого компонента должен выполняться закон Рауля, а для второго – закон Генри. При $x_2 \Rightarrow 1$ ($x_1 \Rightarrow 0$) компоненты поменяются местами.

Принимая во внимание закон Рауля (8) и соотношение (7) можно записать для компонента идеального раствора:

$$\mu_1(\mathcal{J}, T, p, x_1) = \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln x_1 \quad (10)$$

где x_1 - мольная доля первого компонента в растворе. Такое определение работает для систем с любым числом компонентов. Еще раз отметим, что стандартное значение химического потенциала, $\mu_1^0(T, p, x_j = 1)$, равное химическому потенциалу чистого компонента, зависит от внешнего давления, поскольку давление в этом случае не фиксировано. Это же стандартное значение химического потенциала можно использовать в выражении для химического потенциала компонента в реальном растворе:

$$\mu_1(\mathcal{J}, T, p, x_1) = \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln a_1 \quad (11)$$

где a_1 - безразмерная величина, которая называется *термодинамической активностью* первого компонента. Вспомните *фугитивность*! Активность связана с концентрацией выражением:

$$a_1(p, T, x_1) = \gamma_1(p, T, x_1) * x_1 \quad (12)$$

$\gamma_1(p, T, x_1)$ - коэффициент термодинамической активности.

При $x_1 \rightarrow 1$; $a_1 \rightarrow x_1$; $\gamma_1 \rightarrow 1$. Согласно (7)

$$a_1 = \frac{p_1(x_1)}{p_1^0(x_1 = 1)} \quad (13)$$

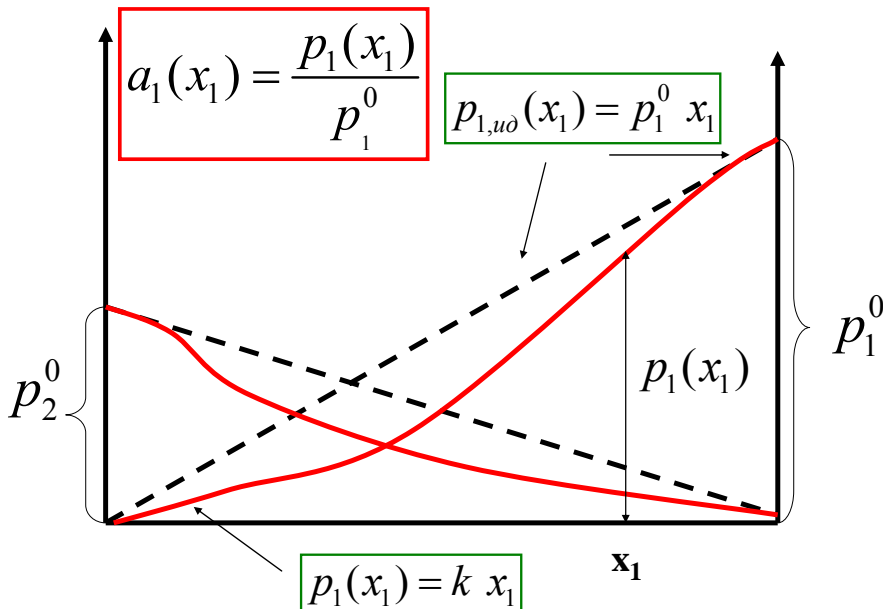


Рис. 3. Зависимость давлений компонентов от мольной доли в идеальном (черный пунктир) и реальном (красные линии) растворах. Определение термодинамической активности. Законы Рауля и Генри.

При $x_1 \rightarrow 0$ для первого компонента выполняется закон Генри, поэтому в этой области $\gamma_1 \rightarrow \text{const}$. Для химического потенциала компонента в области, где выполняется закон Генри, можно записать:

$$\begin{aligned}
 \mu_1(\mathcal{J}, T, p, x_1) &= \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln \gamma_1 + RT \ln x_1 = \\
 &= \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln \left(\frac{k_1 x_1}{p_1(x_1 = 1)} \right) = \\
 &= \mu_1^0(\mathcal{J}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln \left(\frac{k_1}{p_1^0(x_1 = 1)} \right) + RT \ln x_1 = \\
 &= \mu_1^\otimes(\mathcal{J}, T, p) + RT \ln x_1
 \end{aligned} \tag{14}$$

$$\text{при } x_1 \rightarrow 0, \gamma_1 = \text{const} = \frac{k_1}{p_1(x_1 = 1)}$$

Можно выбрать новое значение стандартного химического потенциала

$$\mu_1^\otimes = \mu_1^0 + RT \ln \frac{k_1}{p_1(x_1 = 1)}$$

Стандартный химический потенциал $\mu_1^\otimes(T, p)$ определяется условием:

$$\mu_1^\otimes(T, p) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\mu_1(T, p, x_1) - RT \ln x_1) \quad (15)$$

$\mu_1^\otimes(T, p)$ зависит от растворителя, в котором растворен компонент 1.

Соотношения (10) – (15) можно записать и для второго компонента.

Различные выражения для химического потенциала μ и стандартных химических потенциалов собраны в Таблице 1. Двухсторонние стрелки в Таблице напоминают, что стандартные химические потенциалы выбраны одинаковыми для идеальных и реальных газов; идеальных и реальных жидких и твердых растворов. Стандартный химический потенциал $\mu_1^\otimes(T, p)$ зависит от растворителя, в котором растворен компонент 1.

Из Таблицы видно, что стандартные химические потенциалы в жидкой и твердой фазе зависят от внешнего давления. Эта зависимость существенна лишь при высоких давлениях, однако, она приводит к зависимости от давления констант равновесия химических реакций, например, в растворах (см. следующие лекции!).

Таблица 1. Формы записи химического потенциала компонента в различных фазах.

Фаза	μ	μ^0, μ^\otimes
Газ:		
Ид.	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p^0 = 1 \text{ бар})$
Реал.	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{p^0}$	$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T}\right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p}\right)_T = 0$
Жд., тв.:		
Ид.	$\mu^0(T, p) + RT \ln x$	$\mu^0(T, p, x = 1)$
Реал.	$\mu^0(T, p) + RT \ln a$	$\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T}\right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p}\right)_T = V^0$
Жд., тв.:		
Раз. р-р.	$\mu^\otimes(T, p) + RT \ln x$ Растворитель!	$\mu^\otimes(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} \{\mu - RT \ln x\}$ $\left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial T}\right)_p = -S^\otimes; \left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial p}\right)_T = V^\otimes$

Выше мы говорили, что в двухкомпонентной системе при концентрациях $x_1 \rightarrow 1$ (в растворах неэлектролитов, приблизительно, $x_1 \geq 0,95$) для первого компонента обычно выполняется закон Рауля, а для второго компонента в этой же области ($x_2 \leq 0,05$) выполняется закон Генри. Первое утверждение является экспериментальным фактом, а второе - следует из уравнения Гиббса-Дюгема. Действительно, при $(p, T = \text{const})$ уравнение Гиббса-Дюгема имеет вид

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0$$

и, если для первого компонента справедлив закон Рауля, получаем

$$x_1 d \ln x_1 = -(1 - x_1) d \ln a_2; \quad -\frac{x_1}{x_1(1 - x_1)} dx_1 = d \ln(1 - x_1) = d \ln a_2;$$

$$\ln a_2 = \ln(1 - x_1) + \ln(\text{const}) = \ln(\text{const} \times x_2); \quad a_2 = \text{const} \times x_2 = k_2 x_2$$

Последнее равенство представляет собой закон Генри для второго компонента. Константа, k_2 , не зависит от состава. Формально, k_2 может равняться единице, и тогда для второго компонента выполняется закон Рауля. Однако, это редко встречающийся случай.

Химики часто сталкиваются с такой ситуацией: мольная доля основного компонента (растворителя) $x_1 \geq 0,95$, а концентрации несколько других компонентов i , участников химической реакции, $x_i < 0,05$. В этом случае считают, что для растворителя

выполняется закон Рауля, а для растворенных веществ i - закон Генри. Однако, в такой, многокомпонентной системе выполнение закона Генри уже не следует из уравнения Гиббса-Дюгема. Если вы считаете, что для нескольких растворенных веществ в разбавленном растворе выполняется закон Генри, то вы используете эмпирическую закономерность.

Термодинамика растворов. Свойства идеальных растворов.

Из уравнений (6) и (11) получаем соотношение для энергии Гиббса смешения двухкомпонентного раствора:

$$\Delta G^*(p, T, x_1)_{\text{смеш}} = \{RT \ln a_1\} x_1 + \{RT \ln a_2\} (1 - x_1) \quad (16)$$

Для идеального раствора

$$\Delta G^*(p, T, x_1)_{\text{смеш}} = \{RT \ln x_1\} x_1 + \{RT \ln (1 - x_1)\} (1 - x_1) \quad (17)$$

Точно такое же выражение можно получить для энергии Гиббса смешения двух идеальных газов.

Введем понятие среднемольной энтропии смешения:

$$\Delta S^*_{\text{смеш}} = - \left(\frac{\partial \Delta G^*_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

и энтальпии смешения:

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = \Delta G^*_{\text{смеш}} + T \left(\frac{\partial \Delta G^*_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_p \quad (19)$$

Для идеального раствора получаем:

$$\Delta S^*_{\text{смеш}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_{p,x} = - \{ R \ln x_1 \} x_1 + \{ R \ln (1-x_1) \} (1-x_1) \quad (20)$$

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = 0, \text{ смешение происходит при } p, T = \text{const} \quad (21)$$

Парадокс Гиббса при смешении двух порций одинаковой, идеальной жидкости (1=2).

Регулярными называются растворы, у которых

$$\Delta S^*_{\text{смеш}} = - \left(\frac{\partial \Delta G^*_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_{p,x} = -R \{ (\ln x_1) x_1 + (\ln (1-x_1)) (1-x_1) \} \quad (22)$$

т.е. энтропия смешения такая же, как и у идеальных растворов, а $\Delta H^*_{\text{смеш}}$ отлична от нуля.

Видно, что для регулярных растворов

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = RT \{ (\ln \gamma_1) x_1 + (\ln \gamma_2) (1-x_1) \} \quad (23)$$

Определим т.н. избыточные функции смешения. Это разности между функциями смешения реальных и идеальных растворов:

$$\begin{aligned} \Delta G^*_{\text{изб}} &= \{ RT \ln \{ a_1 / x_1 \} * x_1 + \{ RT (\ln a_2 / (1-x_1)) * (1-x_1) \} = \\ &= \{ RT \ln \gamma_1 \} * x_1 + \{ RT \ln \gamma_2 \} * (1-x_1) \end{aligned} \quad (24)$$

Для регулярного раствора $\Delta S^*_{\text{изб}} = 0$; $\Delta H^*_{\text{смеш}} = \Delta H^*_{\text{изб}}$

Регулярный раствор

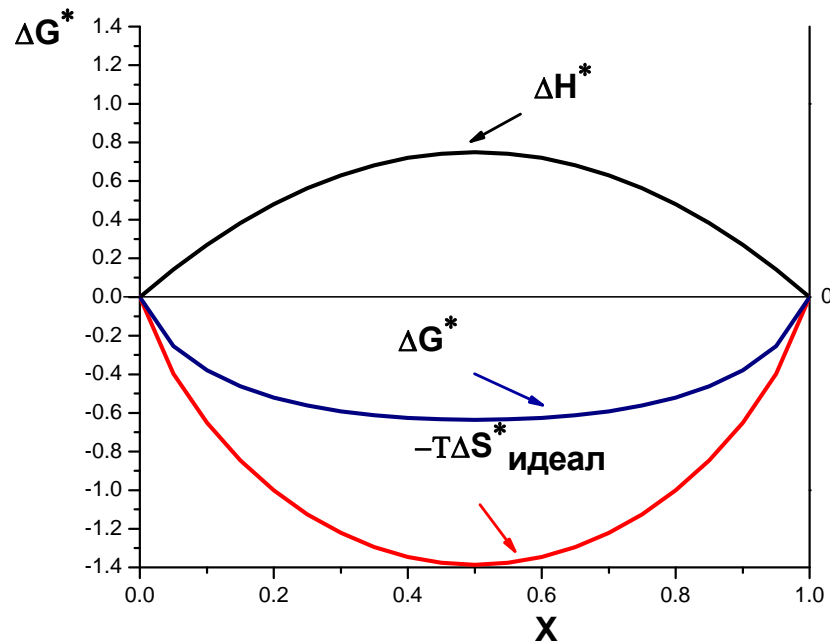


Рис.4. Функции смешения регулярного раствора.

Регулярный раствор описывается моделью Хилденбранда, и помимо идеальной энтропии смешения, здесь вводится выражение для энтальпии смешения:

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = A ((1-x_1) \cdot x_1) \quad (25)$$

или

$$RT (\ln \gamma_1) = A \cdot (1-x_1)^2$$

$$RT (\ln \gamma_2) = A \cdot x_1^2 \quad (26)$$

Константа A не зависит от состава и характеризует данный раствор.

У *атермальных* растворов энтальпия смешения равна нулю, а энтропия смешения отличается от идеальной и *больше* ее.

$$\Delta H^*_{\text{смеш}} = \Delta H^*_{\text{изб}} = 0; \quad \Delta S^*_{\text{изб}} > 0 \quad (27)$$

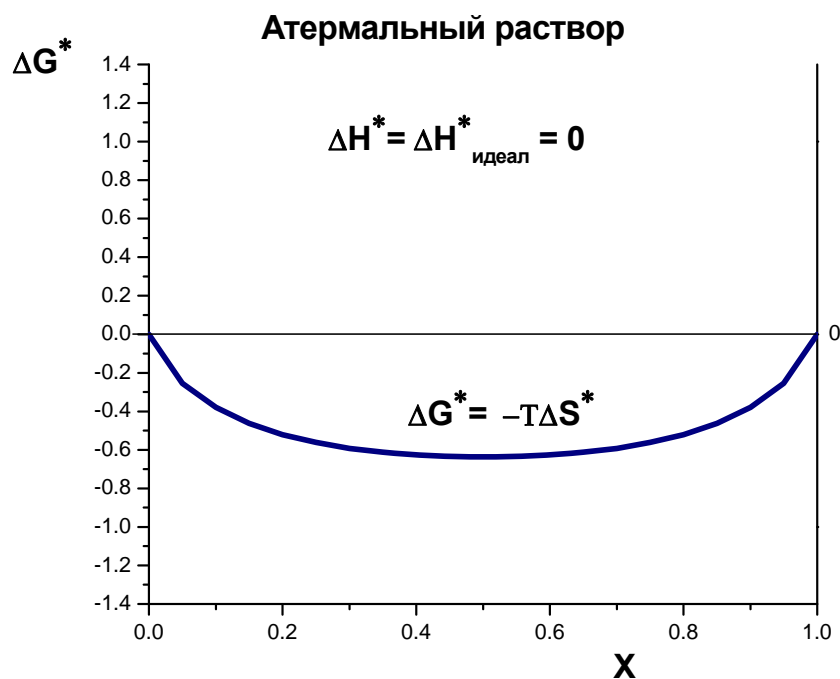


Рис. 5. Функции смешения атермального раствора.

Для произвольного неидеального раствора $\Delta G^*(p, T, x_1)_{\text{смеш}}$ должно быть меньше нуля. Это следует из Второго закона термодинамики. Остальные функции смешения могут иметь любой знак, и даже могут менять знак при изменении мольной доли (см. рисунок).

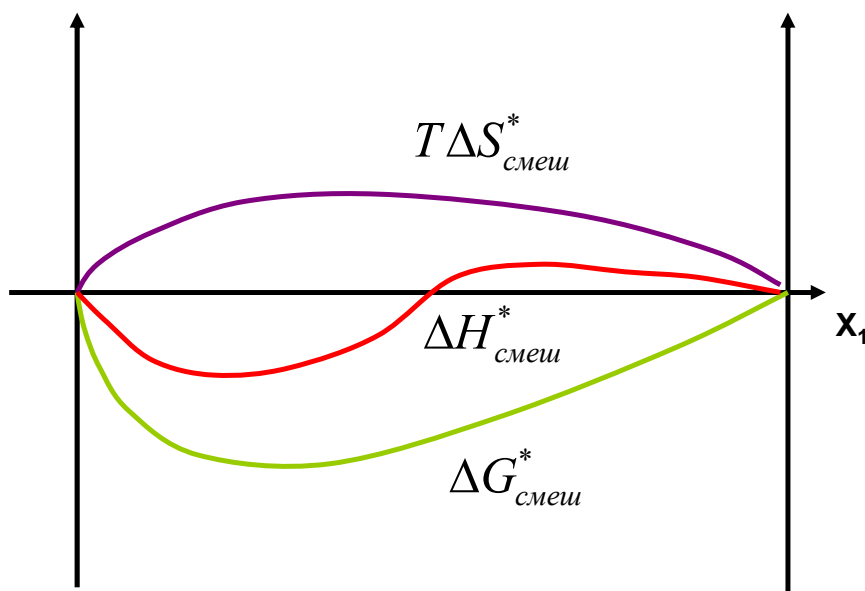


Рис.6. Функции смешения произвольного раствора. Энтальпия смешения меняет знак при изменении состава.

Современный подход к моделированию термодинамических свойств растворов.