

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.

Расплаивание.

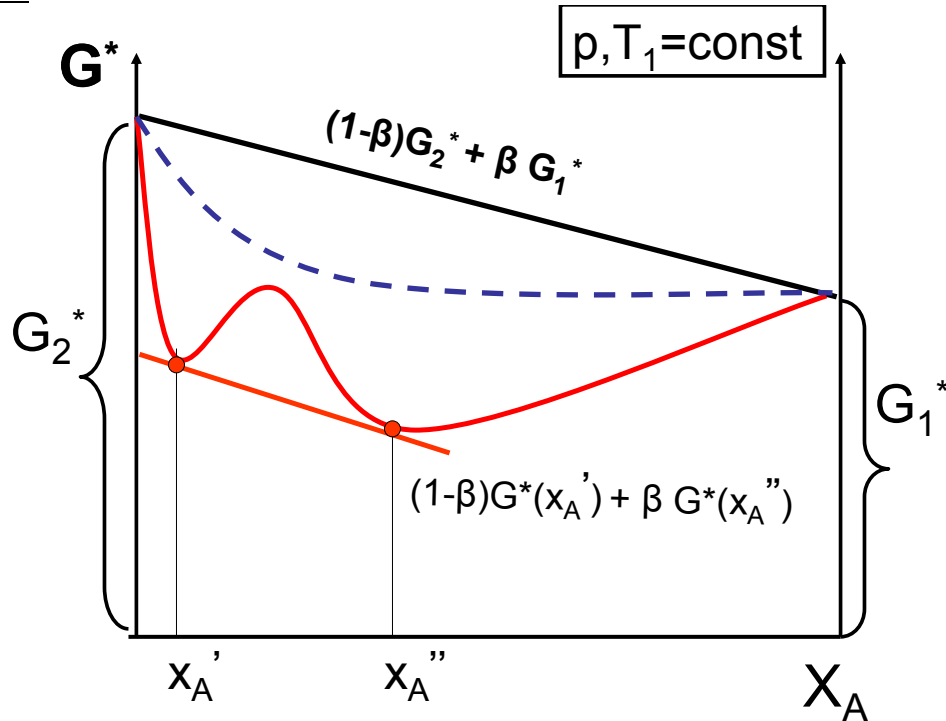


Рис. 1. Зависимости $G^* - x_A$ ($p, T = \text{const}$) для гетерогенной смеси чистых компонентов (сплошная черная линия), истинного раствора компонентов (синяя пунктирная линия). Красная линия представляет зависимость для раствора, в котором между составами x_A' ; x_A'' равновесной фазой является гетерогенная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

Рассмотрим диаграмму $G^* - x_A$ ($p, T = \text{const}$) (рис.1). Верхняя черная прямая линия представляет собой энергию Гиббса гетерогенной смеси чистых компонентов:

$$(1 - \beta)G_2^* + \beta G_1^*; \quad 0 \leq \beta \leq 1, \quad \beta = x_A \quad (1)$$

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

$$G^*(x_A) \leq (1-\beta)G_2^* + \beta G_1^*; \quad \text{для любого } \beta = x_A \quad (2)$$

График зависимости $G^* - x_A(p, T = \text{const})$, обозначенный красной линией на рис.1, при любом составе лежит ниже, чем $G^*(x_A)$ 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 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 . Здесь x_A - брутто-состав системы.

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 будет наблюдаться появление границы раздела между двумя жидкими фазами.

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

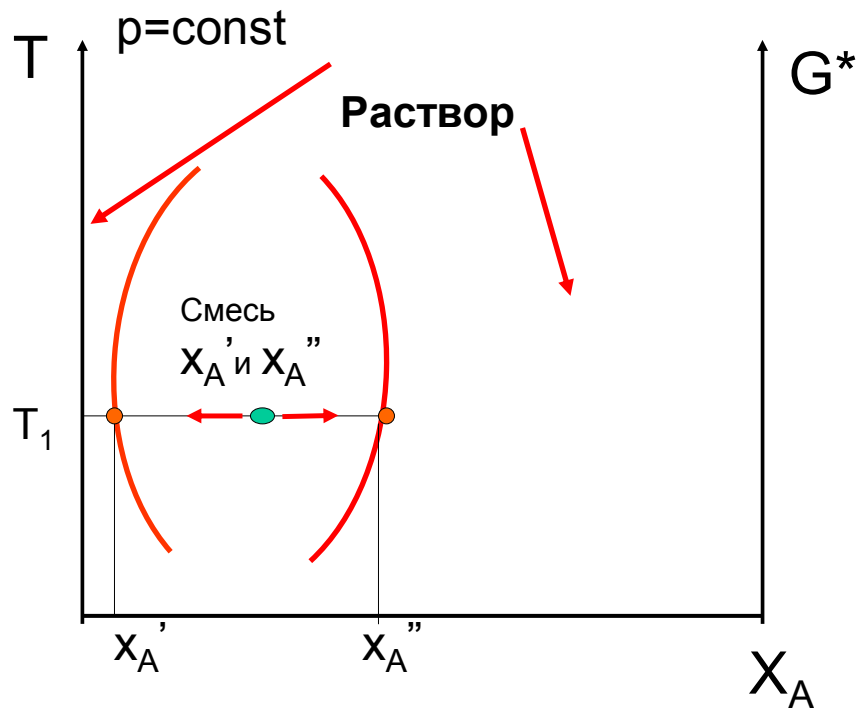


Рис.2. T-X диаграмма двухкомпонентной системы, в которой наблюдается расслаивание. Красные кривые ограничивают область, в которой в состоянии равновесия существует гетерогенная смесь двух растворов. При температуре T_1 эти растворы имеют состав x_A' и x_A'' . В остальных областях диаграммы равновесной фазой является истинный раствор.

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

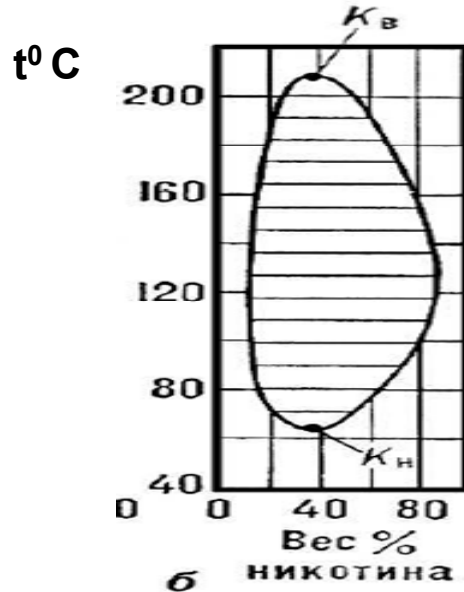


Рис. 3. Т-Х диаграмма системы никотин вода. Замкнутая кривая ограничивает область расслаивания. Линии внутри замкнутой кривой соединяют составы гетерогенных смесей при каждой температуре. Показаны верхняя (K_B) и нижняя (K_H) критические точки расслаивания.

Опишем общий подход к решению задач о расслаивании.

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

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

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

для любых x'_A и x''_A . Знак неравенства соответствует случаю, когда раствор обеспечивает минимальную $G^*(x_A)$. Знак равенства в (5) соответствует равновесию трех фаз. 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

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

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 ($p, T = const$) в состоянии равновесия образует *выпуклое множество*. Определение выпуклости дается условиями (5).

Выпуклость и вторая производная энергии Гиббса по составу, $(\partial^2 G^*/\partial x^2)_{T,p}$

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 $T, p = const$ на всей диаграмме. Равенство химических потенциалов следует из уравнения (3) и рисунка 1 в лекции 10. Касательная должна отсекают 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, $\mu_A(x'_A) = \mu_A(x''_A)$; $\mu_B(x'_A) = \mu_B(x''_A)$ (см. рис.3).

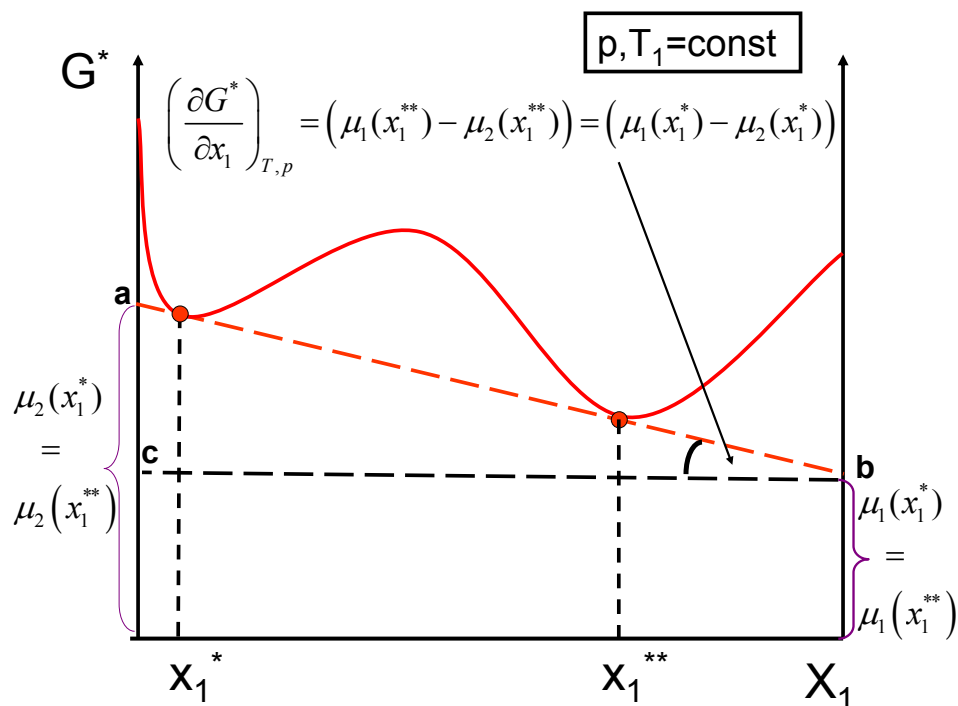


Рис. 3. Равенство химических потенциалов в точках x'_A и x''_A .

Посмотрим с точки зрения условия *выпуклости* на две фазовые диаграммы, обсуждавшиеся в лекции 11.

Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе.

Рисунок (4б) представляет графики зависимости G^* от x_A для жидкого раствора и насыщенного пара над ним в двухкомпонентной системе ($T = \text{const}$, $p = p_1 = \text{const}$). (Насыщенный пар – это тоже двухкомпонентный раствор. Если газы идеальные, то насыщенный пар – идеальный раствор. Для него выполняются законы Менделеева – Клапейрона и Дальтона).

Видно, что выпуклое множество на рисунке (4б) получается, если провести общую касательную к двум графикам! Слева от точки $x_A^{'(жс)}$ будет существовать жидкий двухкомпонентный раствор, между точками $x_A^{'(жс)}$ и $x_A^{''(n)}$ наименьшую возможную энергию Гиббса обеспечивает гетерогенная смесь пара и жидкого растворов, наконец, правее точки $x_A^{''(n)}$, равновесной фазой является фаза насыщенного пара. Рисунок (4а) – это соответствующая диаграмма состояния в координатах p - x_A . На диаграмме пунктиром показано сечение при нужном значении давления $p = p_1 = \text{const}$.

На рисунках (4в) и (4г) приведены диаграммы p - x_A и G^* - x_A для системы с азеотропом. В согласии с законом Гиббса-Коновалова в азеотропе ($x_A^{'(жс)} = x_A^{''(n)}$) наблюдается экстремум (в данном случае – максимум) общего давления (см. рис.4в). Во всей области составов, кроме точки азеотропа, энергия Гиббса жидкого раствора ниже, чем энергия Гиббса пара. В азеотропе энергии Гиббса совпадают. У двух кривых G^* - x_A в этой точке – общая касательная (см. рис. 4г). Это следует из условия фазового равновесия (равенства химических потенциалов).

Фрагмент фазовой диаграммы для системы с простой эвтектикой.

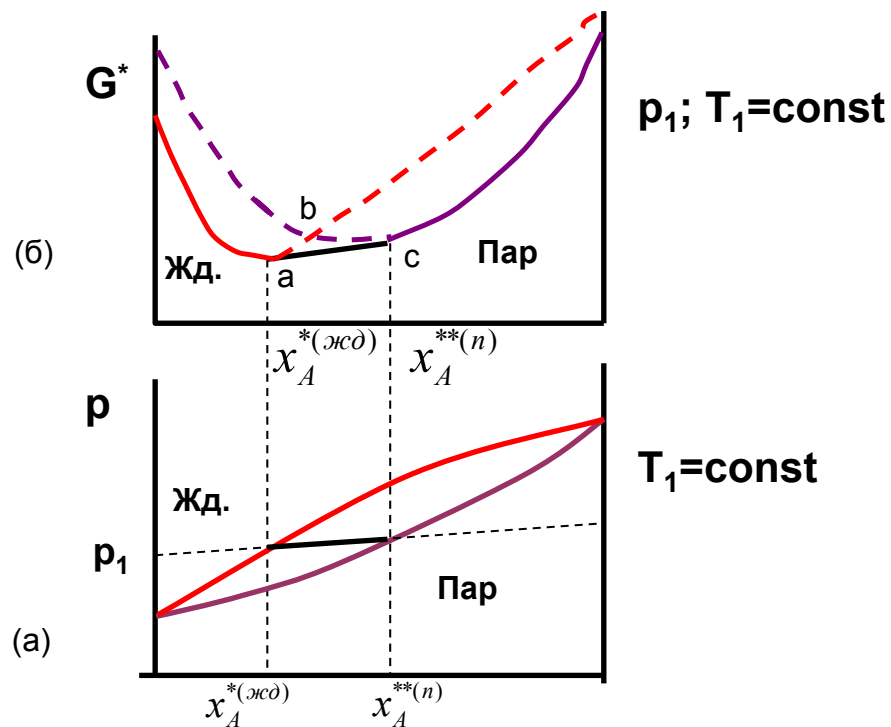
Диаграмма показана на рисунке 5 (а). Видно (рис.5 (б)), что для раствора зависимость G^* - x_A (правее x_A' - сплошная линия, левее - пунктирная) образует выпуклое множество. Однако, температура T_1 – ниже температуры плавления B . На ось ординат мы должны поставить точку, соответствующую мольной энергии Гиббса твердого B . Она тоже должна войти в выпуклое множество. Проведем из точки G^* ($B_{ТВ}$) касательную к графику G^* - x_A для жидкого раствора. Пусть x_A' – абсцисса точки касания. Тогда на отрезке $[0; x_A']$ при каждом составе энергия Гиббса гетерогенной смеси { тв. B – раствор состава x_A' } ниже, чем энергия Гиббса жидкого раствора. Выполняется условие

$$(1-\beta) G^*(B_{\text{ТВ}}) + \beta G^*(x'_A) \leq G^*(x_A) \text{ для всех } x_A \text{ на отрезке } [0; x'_A]$$

В соответствии с требованиями Второго закона раствор должен самопроизвольно распасться, и должна возникнуть гетерогенная смесь { тв. В – раствор x' } (см. рис. 5а)

Аналогичные, по сути, рассуждения объясняют существование других областей фазовой диаграммы.

Принцип выпуклости верен для систем с любым числом компонентов.



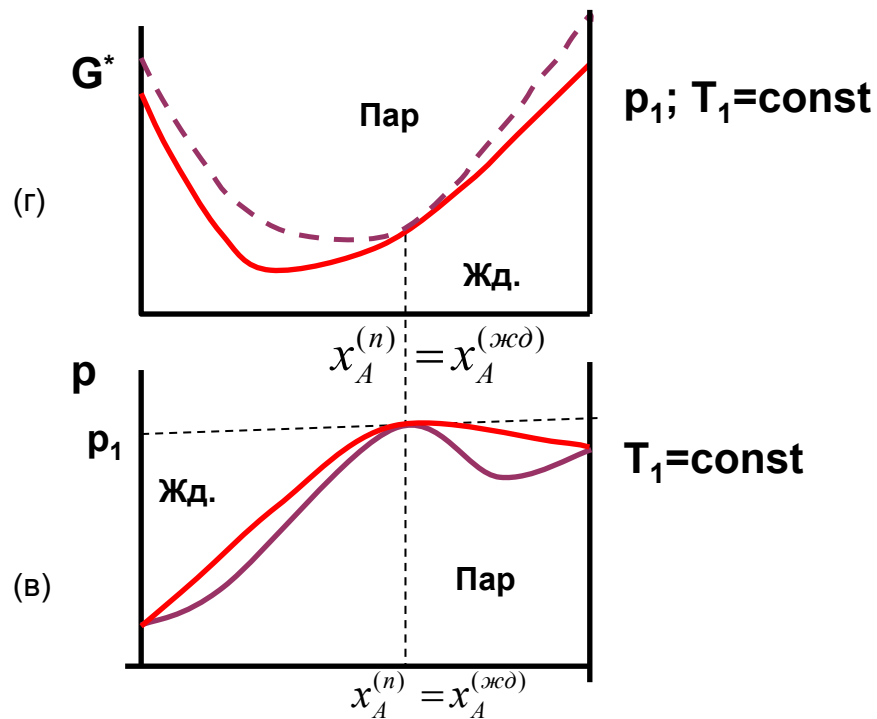
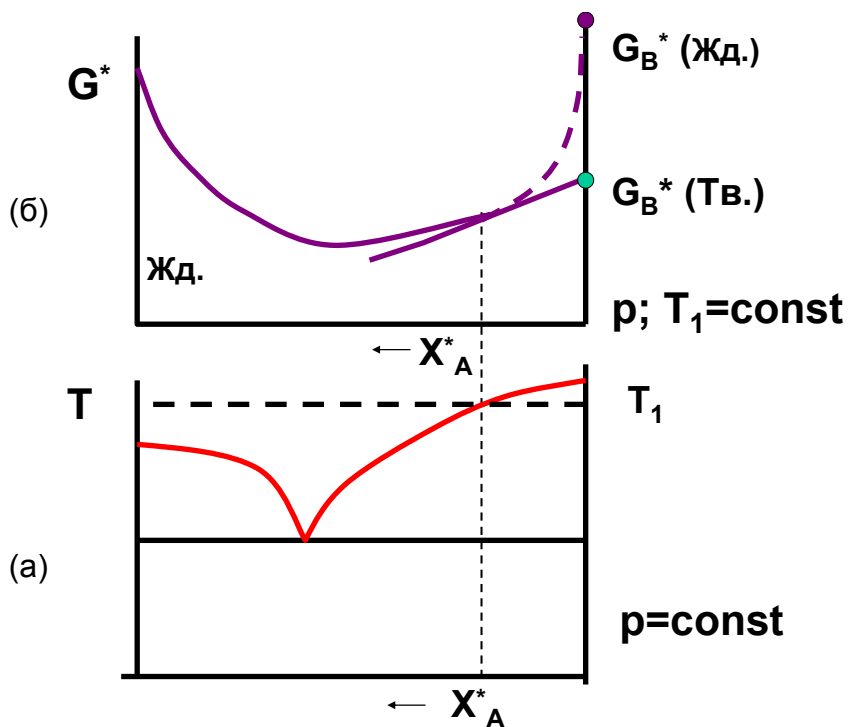


рис. 4. Фазовые диаграммы $p - x$, ($T = \text{const}$) (а,в) и графики зависимости $G^* - x_A$ ($T = \text{const}$, $p = p_1 = \text{const}$) (б,г).



(б)

Рис.5. (а) - Фазовая диаграмма $T - x_A (p = const)$, (б)- и график зависимости $G^* - x_A (T = T_1, p = const)$ в двухкомпонентной системе .

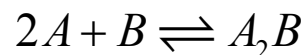
Химические равновесия в растворах.

Условия химического равновесия были получены в лекции 5.

В момент равновесия уравнение изотермы химической реакции приобретает вид:

$$\Delta G^0 = - RT \ln Q_{\text{равн}} = - RT \ln K \quad (6)$$

Для реакции



константа равновесия K определяется соотношениями:

для идеальных газов:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T) = \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0} \quad (7a)$$

для реальных газов:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T) = \frac{f_{A_2B}}{f_A^2 f_B} \times \frac{(p_A^0)^2 p_B^0}{p_{A_2B}^0} \quad (7б)$$

для реакции в идеальном жидком или твердом растворе:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T, p) = \frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B} \quad (7в)$$

в реальном жидком или твердом растворе:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T, p) = \frac{a_{A_2B}}{a_A^2 a_B} \quad (7г)$$

гетерогенная химическая реакция:

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K(T, p) = \frac{p_{A_2B}}{a_A^2 a_B} \times \frac{1}{p_{A_2B}^0} \quad (7д)$$

В уравнении (7д) A_2B - газ, А и В – компоненты, например, жидкого и твердого раствора, соответственно. При гетерогенной реакции продукты и реагенты находятся в *разных фазах*.

Все написанные константы безразмерны.

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 в соответствии с уравнениями (7) называется *законом действия масс*. *Закон действия масс* - это связь между фугитивностями, активностями, мольными долями участников химической реакции в момент равновесия.

Как пользоваться константами равновесия?

Газы.

Зависимость констант равновесия от давления. (см. лекцию 5)

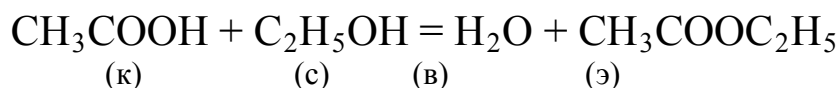
Реакции в растворах.

Если реакции происходят в жидких и твердых растворах, то нужно воспользоваться соответствующей записью для константы равновесия.

При записи химических потенциалов используются различные стандартные состояния (“чистое вещество”, “бесконечно разбавленный раствор”, см. Таблицу из лекции 9). В результате появляются *различные константы равновесия*.

Пример

Для участников реакции этерификации



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.

$$\Delta G^0(a) = \mu_g^0 + \mu_э^0 - \mu_к^0 - \mu_с^0 ;$$

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

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

Поэтому:

$$K((a)) = \frac{a_b^0 a_g^0}{a_k^0 a_c^0}, \quad (\text{Случай } ^{0,0,0,0})$$

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, [⊗]».

$$\Delta G^0(b) = \mu_b^0 + \mu_g^{\otimes} - \mu_k^{\otimes} - \mu_c^{\otimes};$$

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

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.

$$K((b)) = \frac{x_b x_g}{x_k x_c}, \quad (\text{Случай } ^{0,\otimes,\otimes,\otimes})$$

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, [⊗]».

$$\Delta G^0(a) = \mu_b^{\otimes} + \mu_g^0 - \mu_k^{\otimes} - \mu_c^{\otimes};$$

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

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

$$K((v)) = \frac{x_b x_g}{x_k x_c}, \quad (\text{Случай } ^{\otimes,0,\otimes,\otimes})$$

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

г) Реакция проходит в разбавленном растворе в инертном растворителе (Р), который в реакции не участвует. Удобный выбор стандартных состояний ($\otimes, \otimes, \otimes, \otimes$).

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

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

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

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 Р и Р₁, 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, зависит от растворителя, в котором проводится реакция.

Зависимость констант $K(a - \text{г})$ от температуры и давления.

Температурная зависимость константы равновесия определяется уравнением изобары химической реакции.

$$(\partial \ln K / \partial T)_p = \Delta H^0 / RT^2$$

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

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

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

$$\text{Случай (г)} : \Delta H^0(\text{г}) = \overline{H_{\text{г}}^\otimes} + \overline{H_{\text{в}}^\otimes} - \overline{H_{\text{к}}^\otimes} - \overline{H_{\text{с}}^\otimes}$$

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

Зависимость констант равновесия от давления.

На практике стараются использовать наиболее удобный набор стандартных состояний для участников реакции

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