

Каждый год на консультациях задаются одни и те же типичные вопросы.
Вот, ответы на некоторые из них.

Уравнения состояния для жидкостей и твердых тел (Лекция 1).

Речь идёт об уравнении состояния однокомпонентной закрытой системы

$$V = f(p, T, n = \text{const}) \quad (1)$$

Система находится в твердом или жидком состоянии. В этом случае для (1) нет готовых аналитических выражений типа уравнения Менделеева-Клапейрона, ван-дер-Ваальса и т.п. Чаще пользуются дифференциальной формой уравнения состояния

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (2)$$

Для того, чтобы следить за изменением объёма системы, нужно знать значения частных производных в уравнении (2).

В простейшем случае можно предположить, что обе частные производные равны нулю («Абсолютно твердое тело»). Более реалистичным выглядит предположение о линейной зависимости объёма от температуры

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = l; \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 0;$$

$$V(T) - V(T_0) = l(T - T_0)$$

В общем случае для нахождения зависимости объёма от температуры и давления используют термические коэффициенты

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T \quad (3)$$

$$a_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

$$a_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

Значения k, a_V, a_p определяют из эксперимента.

В общем случае термические коэффициенты зависят от температуры и давления. Однако, часто их считают постоянными в широком интервале p, T . Значение термических коэффициентов для нескольких веществ приведены в таблице.

Вещество	a_v , град ⁻¹	k , бар ⁻¹
H ₂ O, ж	$2 \cdot 10^{-4}$	$45.6 \cdot 10^{-6}$
C, алмаз	$0.03 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-6}$
Cu	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$

Из таблицы, например, видно, что объем меди изменится на ~1%, если давление изменится на 10000 бар при постоянной температуре:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -(k \times V) dp;$$

$$\frac{dV}{V} = -k dp; \quad \int_{p_0}^p \frac{dV}{V} = \ln \frac{V(p)}{V(p_0)} = -k(p - p_0)$$

Расслаивание (Лекция 12).

Расслаивание в двухкомпонентной системе – это распад фазы раствора (жидкого или твердого) на две несмешивающиеся фазы. При расслаивании возникает граница раздела фаз. Расслаивание наблюдается в определенной области температур, давлений и составов. Это самопроизвольный процесс и, следовательно, он сопровождается понижением энергии Гиббса системы при постоянных температуре и давлении.

Рассмотрим диаграмму $G^* - x_1$ ($p, T_1 = \text{const}$) (рис.1) в двухкомпонентной системе. Сплошная черная линия представляет собой энергию Гиббса гетерогенной смеси чистых компонентов 1 и 2:

$$G^* = (1 - \beta)G_2^* + \beta G_1^*; \quad 0 \leq \beta \leq 1; \quad \beta = x_1 \quad (1)$$

Среднемольная энергия Гиббса G^* для истинного раствора компонентов 1 и 2 (синяя пунктирная линия) должна лежать ниже сплошной черной линии на любом составе. Иначе истинный раствор не может самопроизвольно образовываться из смеси чистых компонентов! Это означает, что

$$G^*(x_1) \leq (1 - \beta)G_2^* + \beta G_1^*; \quad 0 \leq \beta \leq 1; \quad \text{для любого } \beta = x_1 \quad (2)$$

для всех точек на синей пунктирной линии.

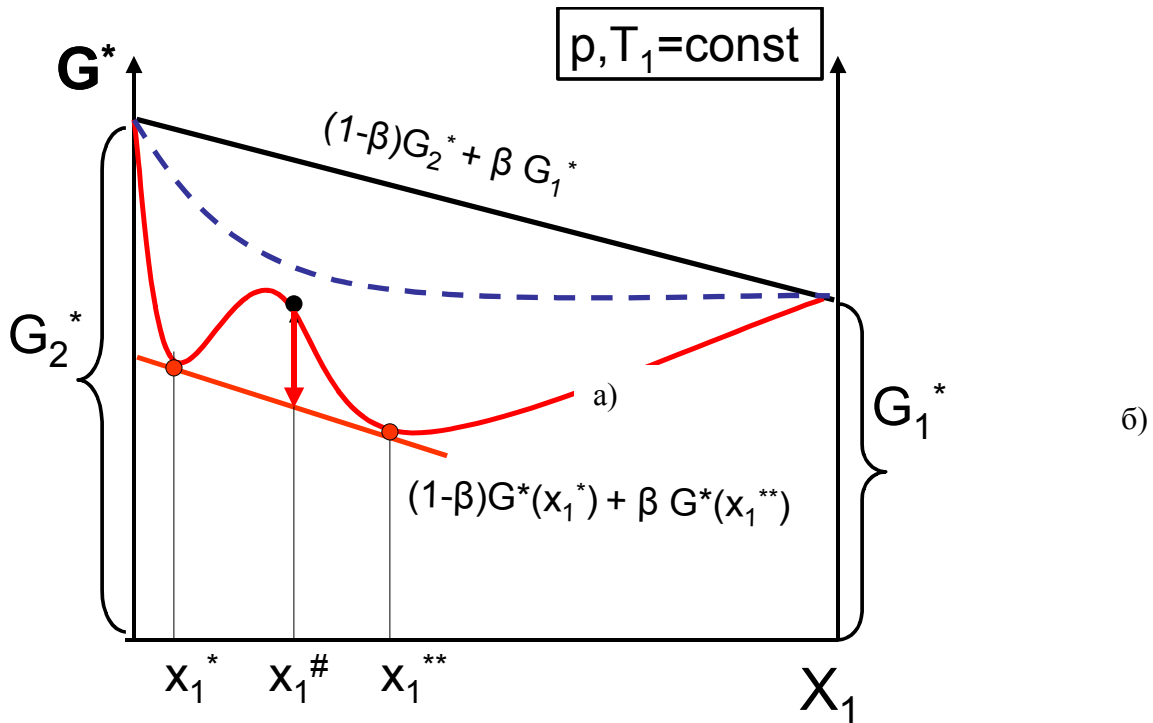


Рис. 1. Зависимости $G^* - x_1$ ($p, T_1 = \text{const}$) компонентов (сплошная черная линия); истинного раствора, в котором наблюдается расслаива

рогенной смеси чистых компонентов (синяя пунктирная линия) и истинного раствора (красная линия).

Красная линия на рис. 1 представляет среднемольную энергию Гиббса $G^*(x_1)$ ещё одного раствора. Для него $G^*(x_1)$ в любой точке меньше, чем G^* гетерогенной смеси чистых компонентов, т.е. условие (2) выполняется. Проведем, однако, снизу общую касательную (касательную в двух точках!) к графику $G^*(x_1)$ (красная линия). Эта касательная представляет собой G^* для гетерогенной смеси двух растворов состава x_1^* и x_1^{**} :

$$(1 - \beta)G^*(x_1^*) + \beta G^*(x_1^{**}); \quad 0 \leq \beta \leq 1 \quad (3)$$

Видно, что в каждой точке на отрезке $[x_1^*; x_1^{**}]$ энергия Гиббса этой гетерогенной смеси (красная прямая) будет меньше энергии Гиббса нашего раствора (красная кривая) при тех же составах:

$$(1 - \beta)G^*(x_1^*) + \beta G^*(x_1^{**}) \leq G^*(x_1); \quad (1 - \beta)x_1^* + \beta x_1^{**} = x_1 \quad (4)$$

для любого β . Здесь x_1 - брутто-состав раствора.

Значит, раствор в области $[x_1^*; x_1^{**}]$ может самопроизвольно распадаться на смесь двух фаз - жидкостей состава x_1^* и x_1^{**} , поскольку при этом понизится энергия Гиббса при постоянных p, T_1 и x_1 . В системе произойдет *расплаивание*, появится видимая граница раздела двух фаз. Левее состава x_1^* и правее состава x_1^{**} выполняется условие (2), расплаивания не происходит, в системе при p, T_1 существует одна фаза – двухкомпонентный раствор.

Фрагмент T - x диаграммы системы ($p = \text{const}$), в которой наблюдается расплаивание, представлен на рис. 2. Красные линии показывают составы двух фаз, образующихся в результате расплаивания при различных температурах. При температуре T_1 эти фазы имеют состав x_1^* и x_1^{**} . Любой раствор, состав которого попадает в область между двумя красными линиями на диаграмме, расплаивается. Так, при температуре T_1 раствор состава $x_1^\#$ обязан превратиться в гетерогенную смесь растворов состава x_1^* и x_1^{**} . Между двумя фазами, растворами составов x_1^* и x_1^{**} при T_1 , установится фазовое равновесие:

$$T^* = T^{**} = T_1; p^* = p^{**} = p;$$
$$\mu_1(x_1^*) = \mu_1(x_1^{**}); \mu_2(x_1^*) = \mu_2(x_1^{**})$$

Если на диаграмме состояния точка находится вне области между красными линиями, (например, точка T_2, x_1^{***} на рис.2), там образуется одна фаза – двухкомпонентный раствор.

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

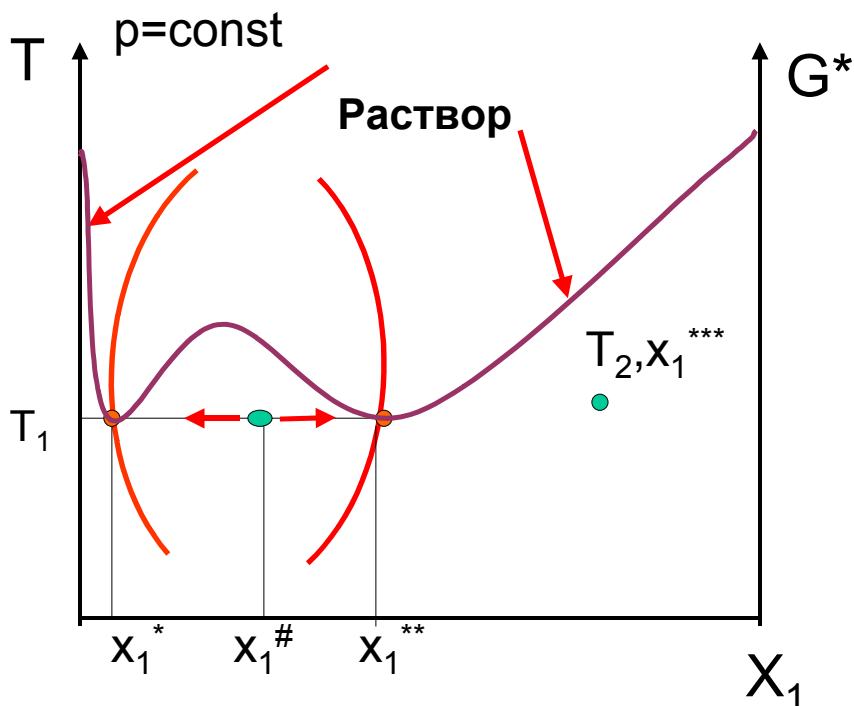
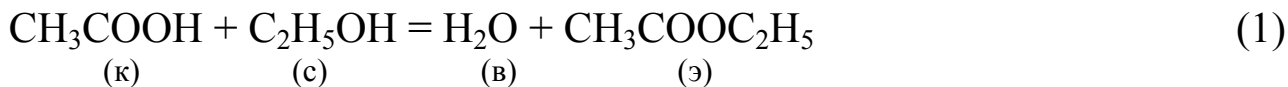


Рис. 2. Фрагмент Т-х диаграмма двухкомпонентной системы, в которой наблюдается расслаивание.

Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя. (Лекция 12).

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

В качестве примера рассмотрим реакцию эттерификации. Для её участников, кислоты (к), спирта (с), воды (в) и эфира (э)



можно предложить несколько наборов стандартных состояний.

а) Смешиваются произвольные количества компонентов (к), (с), (в) и (э). Выбираются стандартные состояния “чистое вещество, ⁰” для всех четырех участников реакции. Нет никаких оснований предполагать, что при произвольно выбранном составе смеси для участников реакции выполняется закон Рауля:

Поэтому:

$$\Delta G^0(1a) = \mu_s^0 + \mu_e^0 - \mu_k^0 - \mu_c^0 = -RT \ln K(1a)$$

$$K(1a) = \frac{a_6^0 a_3^0}{a_k^0 a_c^0}, \quad (\text{Случай } 0,0,0,0)$$

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, [⊗]». 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.

$$\Delta G^0(1б) = \mu_3^{\otimes} + \mu_6^0 - \mu_k^{\otimes} - \mu_c^{\otimes} = -RT \ln K(1б)$$

$$K(1б) = \frac{x_6 x_3}{x_k x_c}, \quad (\text{Случай } \otimes,0,\otimes,\otimes)$$

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, [⊗]». Константа равновесия в этом случае может быть выражена через мольные доли продуктов и реагентов:

$$\Delta G^0(1в) = \mu_3^0 + \mu_6^{\otimes} - \mu_k^{\otimes} - \mu_c^{\otimes} = -RT \ln K(1в)$$

$$K(1в) = \frac{x_6 x_3}{x_k x_c}, \quad (\text{Случай } 0,\otimes,\otimes,\otimes)$$

Константы K(1в) и K(1б) численно не равны!

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

$$\Delta G^0(1г) = \mu_3^{\otimes} + \mu_6^{\otimes} - \mu_k^{\otimes} - \mu_c^{\otimes} = -RT \ln K(1г)$$

$$K(1г) = \frac{x_6 x_3}{x_k x_c}, \quad (\text{Случай } \otimes,\otimes,\otimes,\otimes)$$

Константа равновесия K(1г) будет отличаться от K(1в) и K(1б). Значение K(1г) 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^\ominus , и, следовательно, стандартная энергия Гиббса ΔG^0 .

Константы равновесия $K(1a - 1z)$ 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. Константы (1б-1г), кроме того, зависят от растворителя, в котором проводится реакция. Константа (1а) является универсальной, однако практически невозможно организовать эксперимент таким образом, чтобы отношение мольных долей участников реакции в момент равновесия было равно $K(1a)$. Вместо мольных долей нужно использовать активности.