

Лекция 10.

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 $\mu_1(x_1^\#)$.

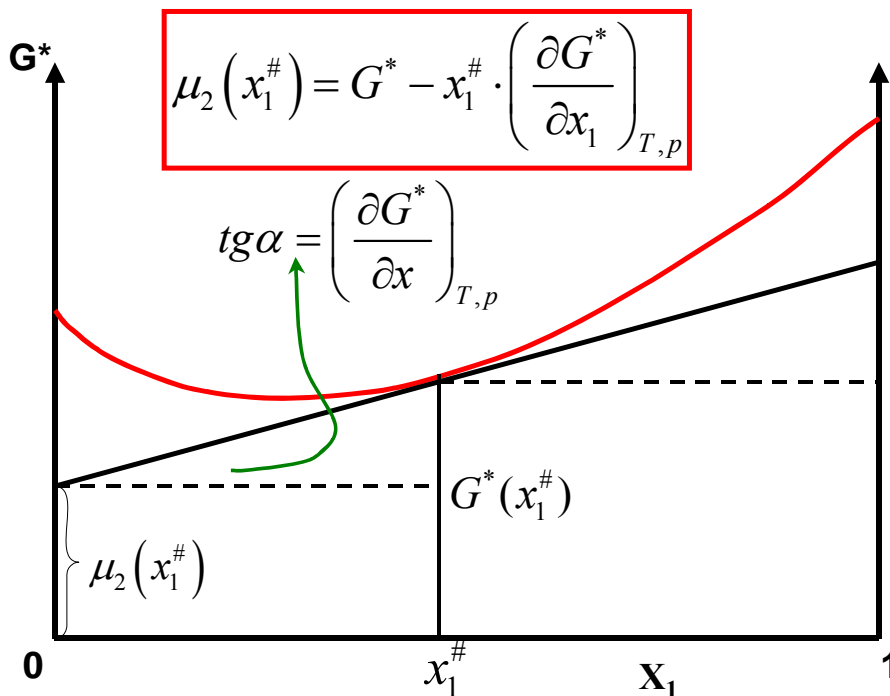


Рис.1. Связь среднемольной энергии Гиббса с химическим потенциалом второго компонента.

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 $p, T = const$ в двухкомпонентной системе получаем

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

Для объемов в двухкомпонентной системе получаем:

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

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

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.

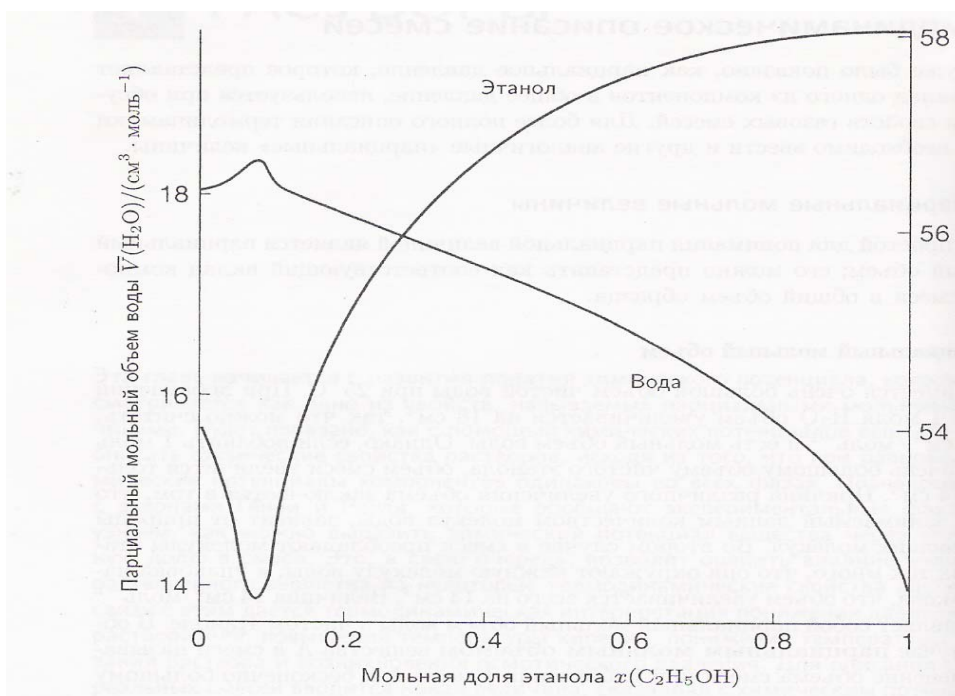


Рис. 2. Зависимость парциальных мольных объемов компонентов в системе $C_2H_5OH - H_2O$ от состава раствора.

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:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{0,(2)} + RT \ln x_1^{(2)}$$

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

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

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

и

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

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:

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

Получаем уравнение Ван-Лаара:

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

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:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; p^{(1)} = p^{(2)}; \mu_A^{(1)} = \mu_A^{(2)}$$

$$\mu_{H_2O}^{(1)} < \mu_{H_2O}^{(2)}; \mu_{C_6H_6}^{(1)} > \mu_{C_6H_6}^{(2)} \quad (28)$$

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

$$\mu_A^{\otimes,(2)} - \mu_A^{\otimes,(1)} = \mu_A^0 + RT \ln \frac{k_A^{(2)}}{p_A(x_A=1)} - \mu_A^0 - RT \ln \frac{k_A^{(1)}}{p_A(x_A=1)} = RT \ln \left(\frac{k_A^{(2)}}{k_A^{(1)}} \right)$$

$$\frac{k_A^{(1)}}{k_A^{(2)}} = K^{\otimes}$$
(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!