

Лекция 11.

Разница температур плавления (затвердевания) раствора и чистой жидкости (криоскопический эффект).

Нужно проинтегрировать уравнение, полученное на предыдущей лекции

$$\left( \frac{\partial \ln x_1^{(2)}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{RT^2}$$
$$\int_{x_1^{(2)}}^{x_1^{(2)}=1} d \ln x_1^{(2)} = \int_{T_{\text{плав}}}^{T_{\text{плав}}^0} \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{RT^2} dT \quad (1)$$

Левую часть интегрируем от  $x_1^{(2)}$  до  $x_1^{(2)} = 1$ ; правую - от температуры плавления раствора состава  $x_1^{(2)}$  до температуры плавления чистой жидкости  $T^0$ . Получаем:

$$-\ln x_1^{(2)} = -\ln(1 - x_2^{(2)}) \approx x_2^{(2)} =$$
$$-\frac{\Delta H_{\text{плав}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{плав}}^0} - \frac{1}{T_{\text{плав}}} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{плав}}}{R} \left( \frac{T_{\text{плав}} - T_{\text{плав}}^0}{T_{\text{плав}}^0 T_{\text{плав}}} \right)$$

или

$$\Delta T = T_{\text{плав}}^0 - T_{\text{плав}} = \frac{(T_{\text{плав}}^0)^2 R x_2^{(2)}}{\Delta H_{\text{плав}}} \quad (2)$$

При увеличении концентрации растворенного вещества температура плавления понижается (см. рис.1).

Разница температур кипения раствора и чистой жидкости (эбулиоскопический эффект).

Повышение температуры кипения раствора определяется формулой

$$\Delta T = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0 = \frac{(T_{\text{кип}}^0)^2 R x_2^{(2)}}{\Delta H_{\text{кип}}} \quad (3)$$

При увеличении концентрации растворенного вещества температура испарения (кипения) повышается.

При выводе уравнений (2), (3) предполагалось:

- а) Для компонента 1 в растворе выполняется закон Рауля;  
 б) Энтальпия плавления (испарения) не зависит от температуры.

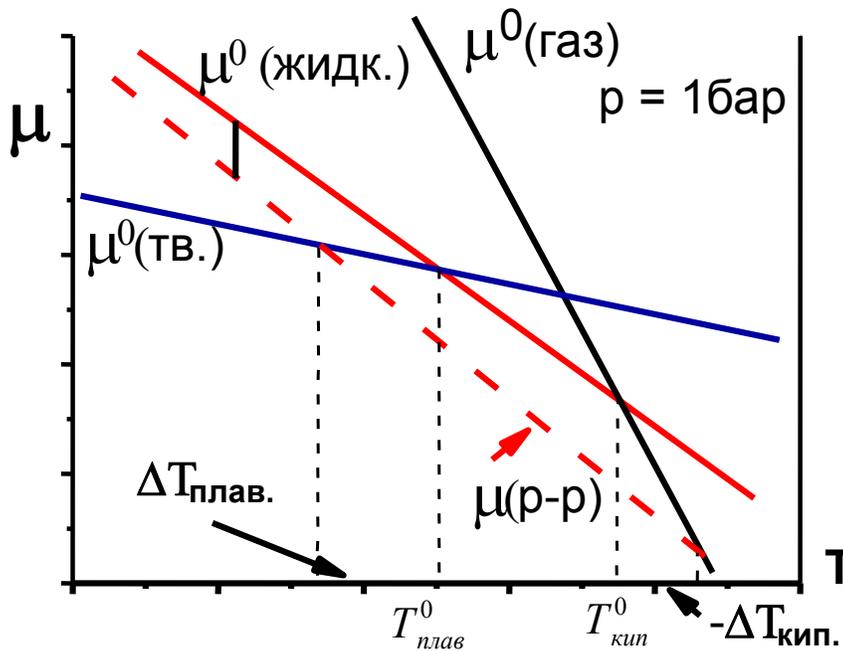


Рис.1. Зависимость химического потенциала компонента 1 от температуры в твердой, газовой, жидкой фазах и жидком растворе. Давление постоянно и равно 1 бару. Объяснение криоскопического и эбулиоскопического эффектов. Видно, что примесь понижает температуру плавления и повышает температуру кипения компонента 1.

Осмотическое равновесие.

Мембранные равновесия - весьма распространенное явление в природе. Наиболее известный пример - осмотическое равновесие в двухкомпонентной системе (см. лекцию 7).

Система состоит из двух фаз. Одна из них - чистый растворитель А. Другая - жидкий раствор В в А. На рис.2 растворителем является вода. В формулах (4)-(7) можем считать  $A=H_2O$ . Фазы разделены мембраной, которая препятствует движению компонента В и позволяет поддерживать фазы под разными давлениями. Условия мембранного равновесия имеют вид:

$$\begin{aligned} T^{(2)} &= T^{(1)} \\ \mu_A^{(2)} &= \mu_A^{(1)} \end{aligned} \tag{4}$$

Компонент А имеет одинаковый химический потенциал в фазах <sup>(1)</sup> (чистая жидкость) и <sup>(2)</sup> (раствор). Температура фаз одинакова, однако, давления, оказываемые на фазы, не совпадают. Химический потенциал компонента В в фазах <sup>(1)</sup> и <sup>(2)</sup> не одинаков.

Перепишем уравнение (4) для химического потенциала, считая, что для  $A$  в фазе  $(2)$  выполняется закон Рауля, (т.е.  $x_A \rightarrow 1$ ,  $x_B \rightarrow 0$ ):

$$\mu_A^{(1)} = \mu_A^0(T, p^{(1)}) = \mu_A^{(2)} = \mu_A^0(T, p^{(2)}) + RT \ln x_A^{(2)} \quad (5)$$

Давления над фазами  $(1)$  и  $(2)$  не совпадают, поэтому условие (5) может быть выполнено, если

$$\mu_A^0(T, p^{(1)}) = \mu_A^0(T, p^{(1)}) + \int_{p^{(1)}}^{p^{(2)}} \frac{\partial \mu_A^0(T, p)}{\partial p} dp + RT \ln x_A^{(2)} \quad (6)$$

Можно записать:

$$\int_{p^{(1)}}^{p^{(2)}} \frac{\partial \mu_A^0(T, p)}{\partial p} dp = \int_{p^{(1)}}^{p^{(2)}} V_A^0 dp \approx V_A^0 * (p^{(2)} - p^{(1)}) = V_A^0 * \pi \quad (7)$$

Величину  $\pi$  называют осмотическим давлением. Глядя на уравнение (7), видим, что  $\pi$  положительно, т.е. давление на раствор должно быть больше, что бы сдержать перетекание чистого растворителя сквозь мембрану.

Объединяя (6) и (7), получаем:

$$\pi V_A^0 = -RT \ln x_A^{(2)} = -RT \ln(1 - x_B^{(2)}) \approx RT x_B^{(2)}$$

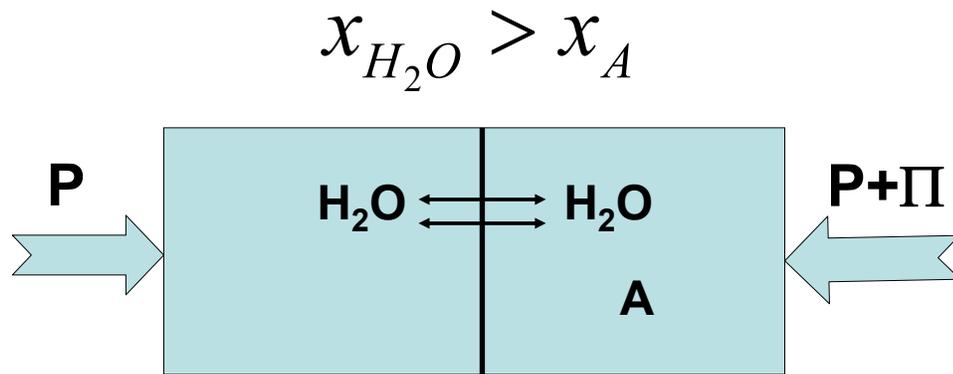
Приблизительное равенство справа выполняется, поскольку  $x_B$  мало.

Закон Вант-Гоффа для осмотического давления имеет вид:

$$\pi = \frac{RT x_B^{(2)}}{V_A^0} \quad (8)$$

Рис. 3 поясняет причину возникновения осмотического давления при мембранном равновесии. Если давление на раствор и чистый растворитель будет одинаковым, химический потенциал чистого  $A$  всегда будет выше химического потенциала  $A$  в растворе.

Чистый растворитель в этом случае должен самопроизвольно двигаться сквозь мембрану в раствор. Такой процесс понижает энергию Гиббса системы. Химические потенциалы  $A$  в двух фазах могут выровняться, только если давление на раствор будет выше, чем давление на чистый растворитель.



$$\mu_{H_2O}^0(T, p) = \mu_{H_2O}^0(T, p + \Pi) + RT \ln x_{H_2O}$$

Рис. 2 Осмотическое (мембранное) равновесие. Фаза раствора (справа) находится под более высоким давлением.

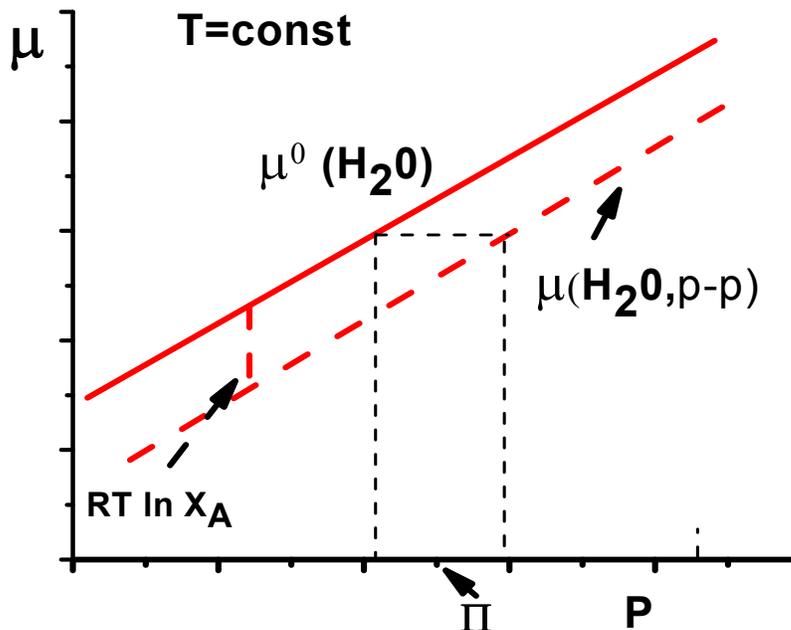


Рис.3. Зависимость химического потенциала растворителя от давления. Химические потенциалы растворителя в чистой жидкости и растворе могут выровняться только, если фаза раствора находится под более высоким давлением !

Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе. Равновесие жидкость – пар с участием двухкомпонентного идеального раствора.

Е. стр. 269-275; П. стр. 111-115, Э. стр. 337-342.

Равновесие идеальный жидкий раствор - пар описывается законом Рауля:

$$p_A(x_A) = p_A^0(x_A = 1) \times x_A; \quad p_B(x_A) = p_B^0(x_A = 0) \times (1 - x_A) \quad (9)$$

Для первого (А) и второго (В) компонентов выполняется закон Рауля при всех концентрациях  $x_A$ .

Для суммарного давления получаем:

$$p_A(x_A) + p_B(x_A) = P(x_A) = p_A^0(x_A = 1) \times x_A + p_B^0(x_A = 0) \times (1 - x_A) \quad (10)$$

*Положительные и отрицательные отклонения от идеальности.*

Если система не подчиняется закону Рауля, говорят об отклонениях от идеальности. Можно записать, например, для второго компонента:

$$\frac{p_A(x_A)}{p_A^0(x_A = 1)} = a_A(x_A); \quad \gamma(x_A) = \frac{a_A(x_A)}{x_A} = \frac{p_A(x_A)}{p_A^0(x_A = 1) \times x_A} \quad (11)$$

При  $\gamma > 1$  отклонения называются положительными, при  $\gamma < 1$  – отрицательными  
Диаграммы состояния двухкомпонентной системе.

Э. стр. 361-363; П. стр. 126-129; Е. стр. 296-303.

В таких системах уравнение состояния включает четыре переменных:

$$G = f(T, p, n_1, n_2)$$

В закрытой системе при постоянном числе молей остается три переменных:

$$G = f(T, p, x_1)$$

$x_1$  - состав системы.

Спроецируем эту диаграмму в трехмерное пространство и получим объемную диаграмму Т-Р-Х. На такую проекцию попадут только фазы и фазовые равновесия, дающие минимально возможные значения энергии Гиббса при заданных Т, р, Х.

Обычные фазовые диаграммы двухкомпонентных систем – это сечения диаграмм  $T$ - $p$ - $X$  при постоянном давлении (плоские диаграммы  $T$ - $X$ ,  $p = \text{const}$ ) и температуре (плоские диаграммы  $p$ - $X$ ,  $T = \text{const}$ ).

На диаграмме  $p$ - $T$  в однокомпонентной системе равновесие двух фаз изображалось одной линией. Температуры и давления равновесных фаз должны быть равны.

Однако, на диаграммах  $T$ - $X$  и  $p$ - $X$  в двухкомпонентной системе равновесие двух фаз изображается двумя линиями, поскольку составы равновесных фаз не одинаковы.

Появляются две линии, составы двух равновесных фаз!

#### Диаграммы $p$ - $X$

Принято по оси  $X$  откладывать два состава, состав жидкости  $X_1^{(ж)}$  и состав пара  $X_1^{(п)}$ . На графике появляются зависимости общего давления от состава жидкости и от состава пара.

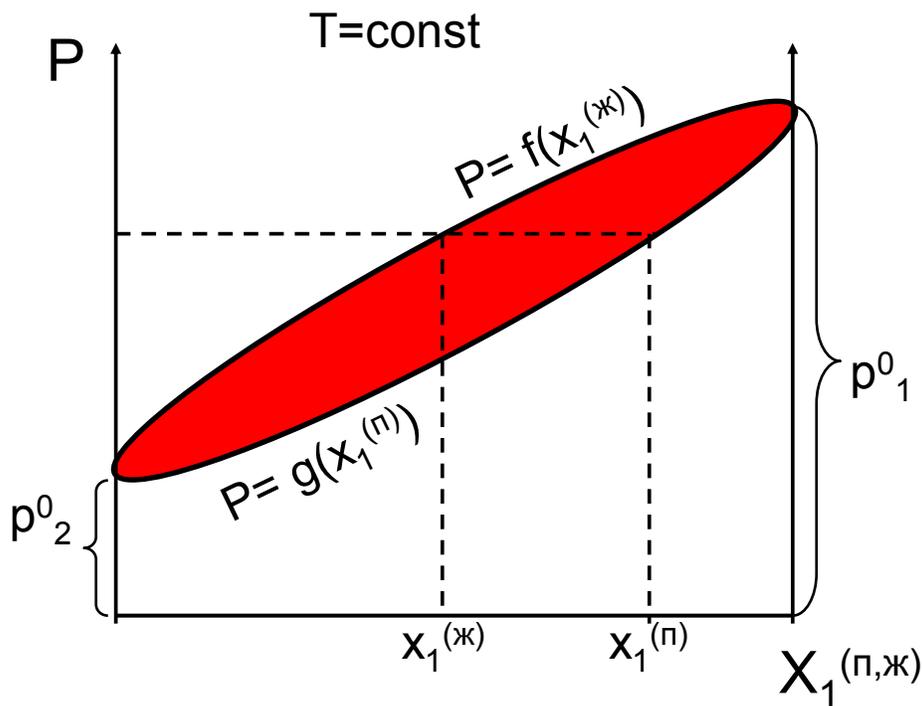


Рис. 4. Диаграмма  $P$ - $X$  ( $T = \text{const}$ ) для двухкомпонентной системы. Составы  $X_1^{(ж)}$  и  $X_1^{(п)}$ , соответствующие одному давлению, это составы жидкого раствора и насыщенного пара, находящиеся в равновесии

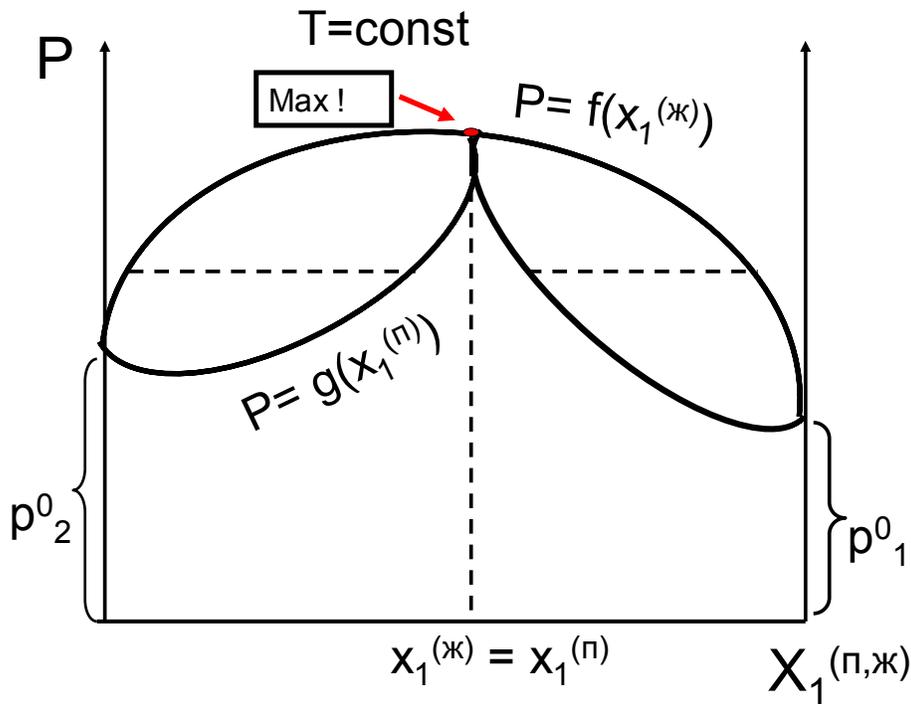


Рис. 5. Диаграмма P-x ( $T=\text{const}$ ) для двухкомпонентной системы. В точке максимума (экстремума) общего давления возникает азеотроп.

#### Законы Гиббса-Коновалова.

Рассмотрим двухфазное (пар-жидкость) равновесие в двухкомпонентной системе. Для обеих фаз (пар и жидкость) запишем уравнения Гиббса-Дюгема:

$$-S^{(n)}dT + V^{(n)}dP - x_1^{(n)}d\mu_1 - (1-x_1^{(n)})d\mu_2 = 0 \quad (12)$$

$$-S^{(ж)}dT + V^{(ж)}dP - x_1^{(ж)}d\mu_1 - (1-x_1^{(ж)})d\mu_2 = 0 \quad (13)$$

При записи (12) и (13) учтены условия фазового равновесия.

Пусть  $dT = 0$ . Исключим из (12,13)  $d\mu_2$ :

Уравнение (13) разделим на  $(1-x_1^{(ж)})$  и умножим  $(1-x_1^{(п)})$  и, затем, вычтем (13) из (12):

$$\left\{ V^{(n)} - \frac{V^{(ж)}(1-x_1^{(п)})}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} dp - \left\{ x_1^{(п)} - \frac{x_1^{(ж)}(1-x_1^{(п)})}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} d\mu_1 = 0 \quad (14)$$

Приведем к общему знаменателю скобку перед дифференциалом химического потенциала:

$$\left\{ \frac{x_1^{(n)} - x_1^{(n)} x_1^{(эс)} - x_1^{(эс)} + x_1^{(эс)} x_1^{(n)}}{(1 - x_1^{(эс)})} \right\} = \frac{x_1^{(n)} - x_1^{(эс)}}{1 - x_1^{(эс)}},$$

В результате

$$\left\{ V^{(n)} - \frac{V^{(эс)}(1 - x_1^n)}{(1 - x_1^{эс})} \right\} dp - \left\{ \frac{x_1^n - x_1^{(эс)}}{(1 - x_1^{эс})} \right\} d\mu_1 = 0 \quad (15)$$

$dp=0$  (точка максимума или минимума общего давления) возможна тогда и только тогда, когда скобка перед дифференциалом химического потенциала равна нулю, следовательно

$$x_1^{(п)} = x_1^{(ж)}$$

Экстремум общего давления всегда совпадает с азеотропом. (Второй закон Коновалова) (см. рис.5).

*Первый закон Коновалова: пар всегда обогащен более летучим компонентом:*

$$\left( \frac{\partial p}{\partial x_1^{(эс)}} \right)_T > 0, \text{ если } x_1^{(п)} > x_1^{(ж)} \quad (16)$$

Продифференцируем уравнение (15) по  $x_1^{(эс)}$ :

$$\left\{ V^{(n)} - \frac{V^{(эс)}(1 - x_1^{(n)})}{(1 - x_1^{(эс)})} \right\} \left( \frac{\partial p}{\partial x_1^{(эс)}} \right)_T = \left\{ \frac{x_1^{(n)} - x_1^{(эс)}}{(1 - x_1^{(эс)})} \right\} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1^{(эс)}} \right)_T$$

$$\text{Можно считать, что } \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1^{(эс)}} \right)_T > 0 \text{ и } \left\{ V^{(n)*} - \frac{V^{(эс)*}(1 - x_1^n)}{(1 - x_1^{эс})} \right\} > 0,$$

**В этом случае выполняется соотношение (16).**

### Диаграммы Т-х

Посмотрим на простейшую диаграмму (простая эвтектика, (рис.4а) с точки зрения правила фаз:

$$c = \kappa + 2 - \phi \quad (f = c + 2 - p)$$

Одна степень свободы - двухфазное равновесие, линия. Трехфазное равновесие - точка и, наконец, одна фаза - это две степени свободы. В любой точке фазовой диаграммы в равновесии присутствуют фазы (или фаза) которые обеспечивают минимум энергии Гиббса в системе.

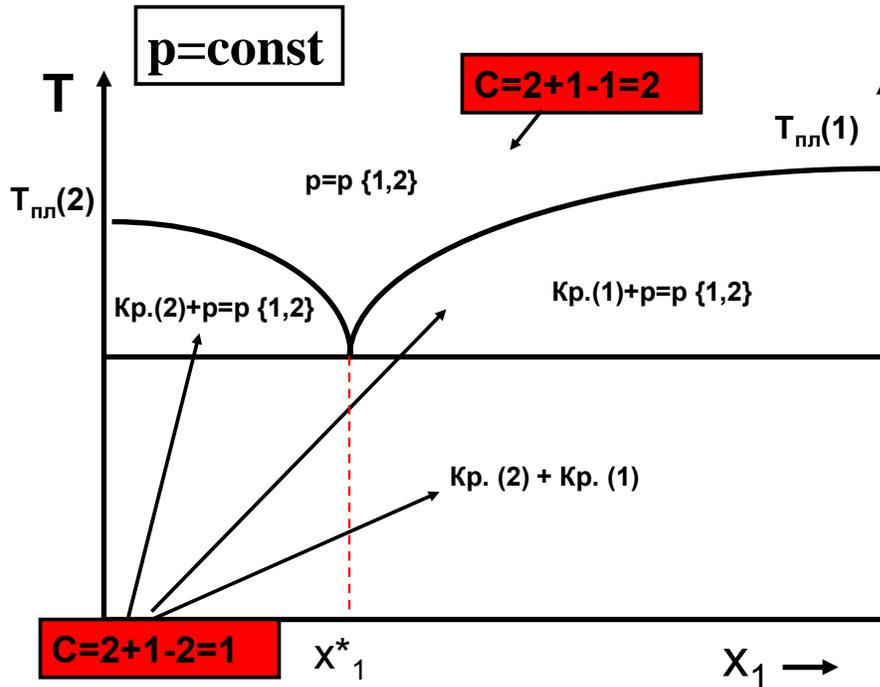


Рис. 6. Диаграмма T-x двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

В эвтектической точке - три фазы в равновесии, две твердых – Кр.(1) и Кр.(2) и раствор состава  $X_1^*$ . Число степеней свободы при постоянном давлении равно нулю.

Некоторую трудность вызывает определение числа степеней свободы в двухфазных областях. Рассмотрим, например, область низких температур. Тут присутствуют две фазы Кр.(1) и Кр.(2). Единственной степенью свободы является температура.

Подробное рассмотрение диаграммы с конгруентно плавящимся соединением (рис. 7), , инконгруентно плавящимся соединением (рис. 8).

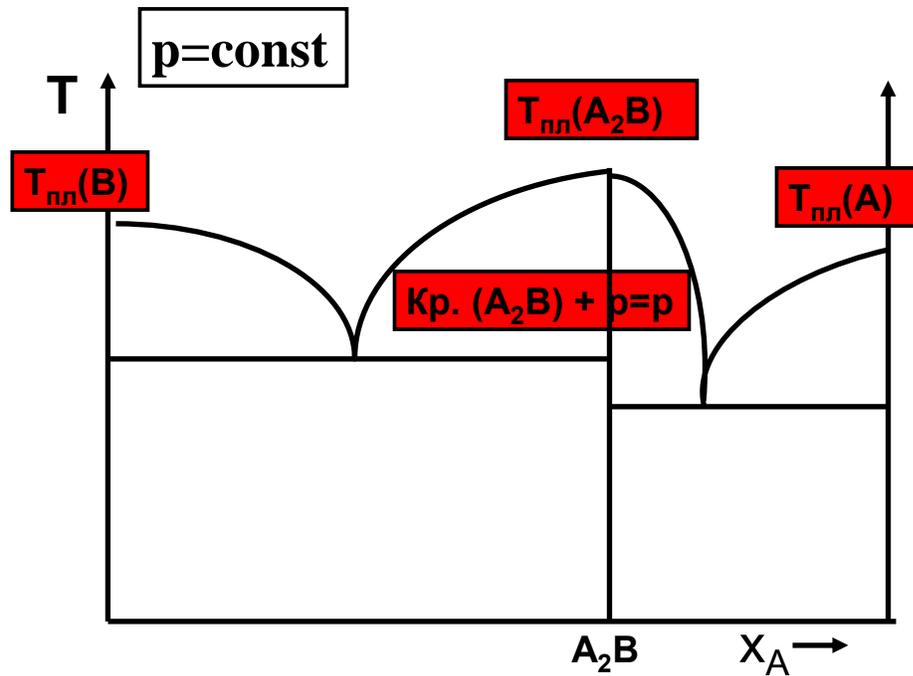


Рис. 7. Диаграммы T-X с конгруэнтно плавящимся соединением  $A_2B$ .

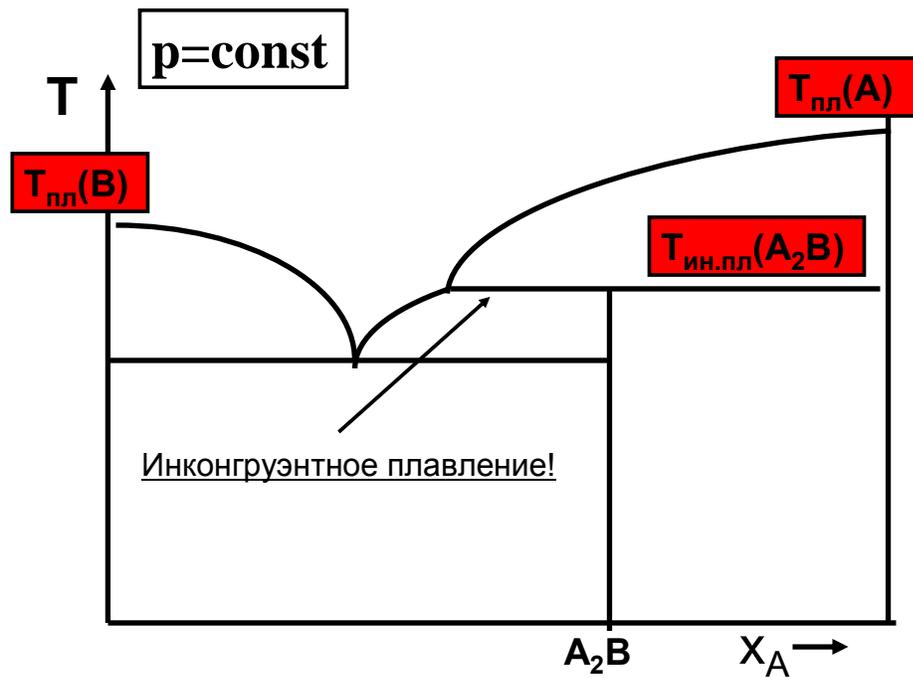


Рис. 8. Диаграммы T-X с инконгруэнтно плавящимся соединением  $A_2B$ .