

## 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  $T, p, \mu_1, \mu_2$  - 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  $\alpha$  раз, а температура, давление и химические потенциалы остаются постоянными. Именно поэтому в скобках после  $\mu_1$  и  $\mu_2$  нет  $\alpha$ ! Пусть

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

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,  $\mu_1^0, \mu_2^0$  (красная прямая). Так выглядит график для любой гетерогенной смеси несмешивающихся, чистых компонентов.

(Внимание! У химических потенциалов  $\mu_1^0, \mu_2^0$  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!  $\mu_1^0, \mu_2^0$  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!).

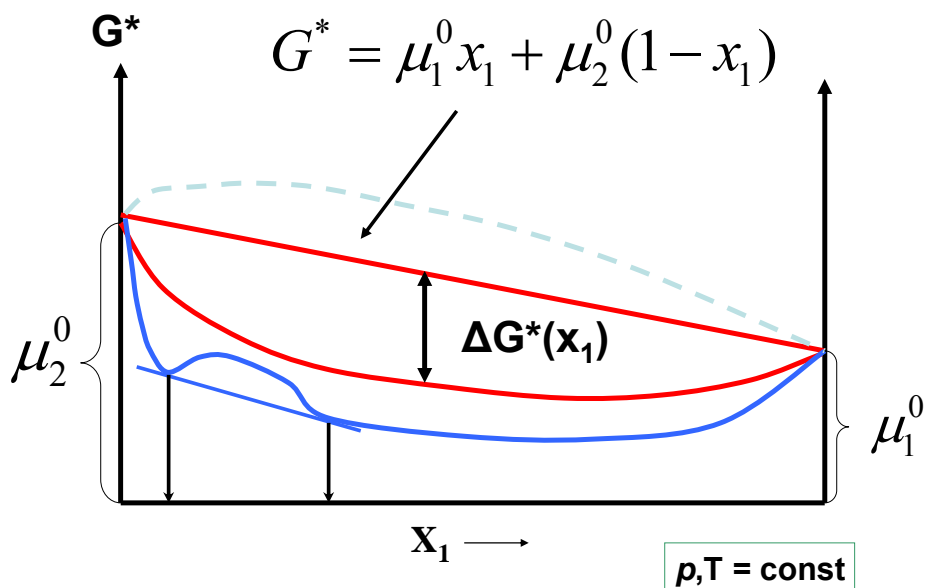


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса  $G^*$  от  $x_1$ .

Изменение выпуклости графика означает расслаивание раствора (синяя кривая). На участке между черными стрелками образуется гетерогенная смесь двух растворов (см. лекцию 14).

*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 2-м законом. Энергия Гиббса смешения должна быть вогнута при всех значениях концентраций, иначе произойдет расслаивание (см. рисунок 2).

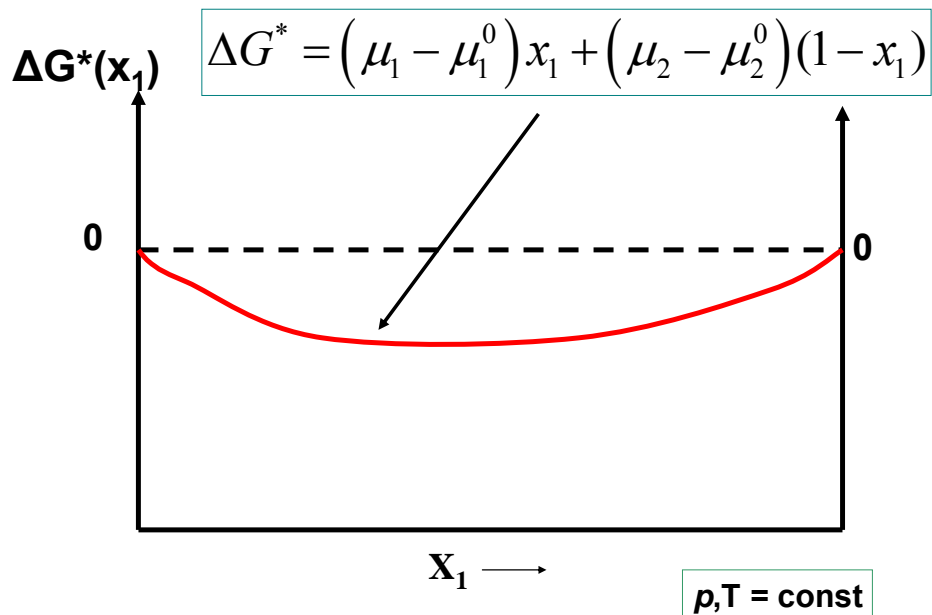


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса смешения раствора от состава.

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 (5) 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 -  $H_2O - D_2O$ ).

Однако, закон выполняется для компонента 1 при  $x_1 \Rightarrow 1$  практически для всех веществ.

Закон Генри: Над разбавленными растворами при

$x_1 \Rightarrow 0$ , выполняется условие

$$p(x_1) = K_1 * x_1 \quad (9)$$

где  $K_1$  - константа Генри первого компонента, зависящая от температуры, зависящая от второго 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.

Принимая во внимание закон Рауля можно записать для гипотетического, 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:

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

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

При  $x_1 \rightarrow 1$ ;  $a_1 \rightarrow x_1$ ;  $\gamma_1 \rightarrow 1$ .

Аналогичные выражения можно записать и для второго компонента.

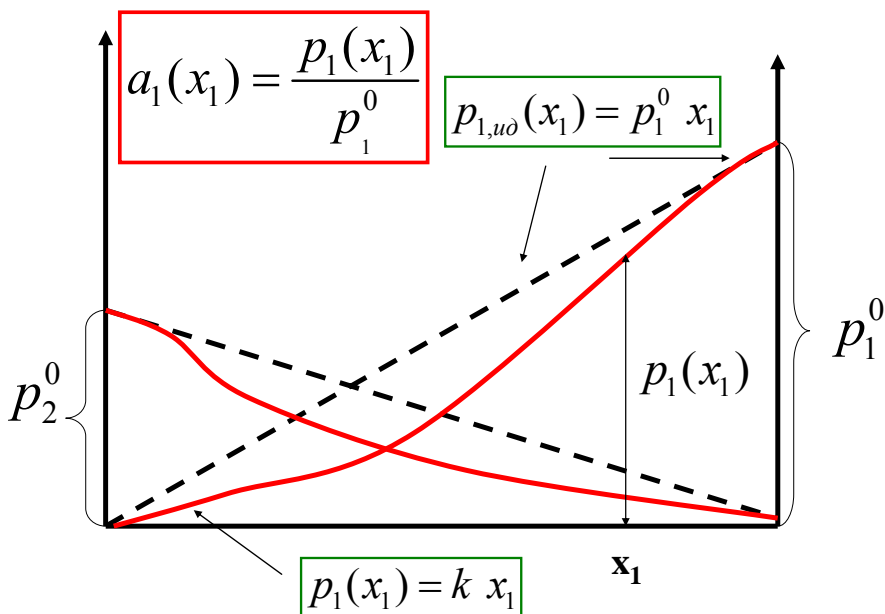


Рис. 3. Зависимость давлений компонентов от мольной доли в идеальном (черный пунктир) и реальном (красные линии) растворах. Определение термодинамической активности. Законы Рауля и Генри.

Согласно (7):

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

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

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

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:

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

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

Различные выражения для химического потенциала  $\mu$  и стандартных химических потенциалов собраны в таблице.

Таблица. Формы записи химического потенциала компонента в различных фазах.

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

Двухсторонние стрелки в таблице напоминают, что стандартные химические потенциалы выбраны одинаковыми для идеальных и реальных газов; идеальных и реальных 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!).

#### Термодинамика растворов. Свойства идеальных растворов.

Из уравнений (4) и (9) 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 получаем:

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

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:

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

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

В общем случае энтальпии и энтропии смешения могут иметь любой знак, однако, энергия Гиббса смешения должна быть отрицательна.

**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.

## Регулярный раствор

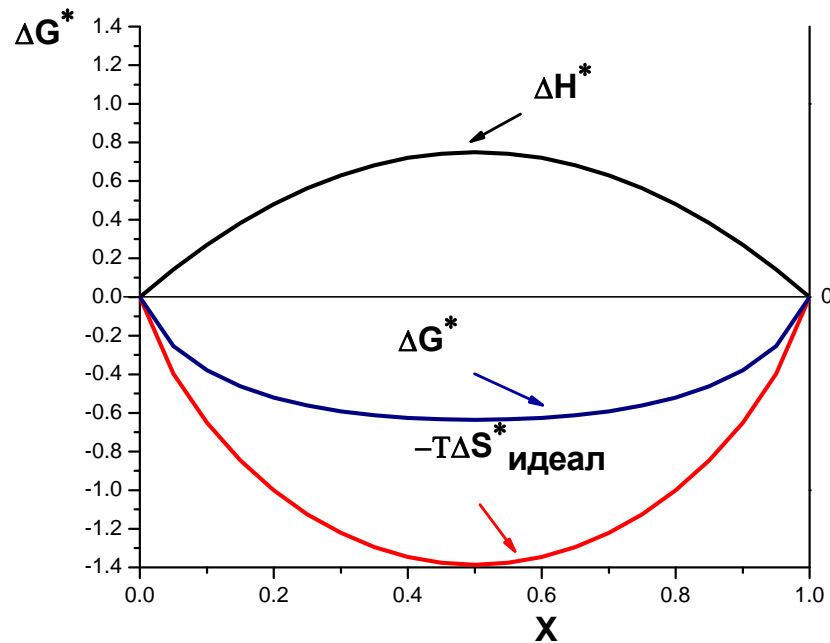


Рис.4. Функции смешения регулярного раствора.

Видно, что для регулярных растворов

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

Можно ввести понятие 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 описывается моделью Хилденбранда, и помимо идеальной энтропии смешения, здесь вводится выражение для энтальпии смешения:

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

или

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

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

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.

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

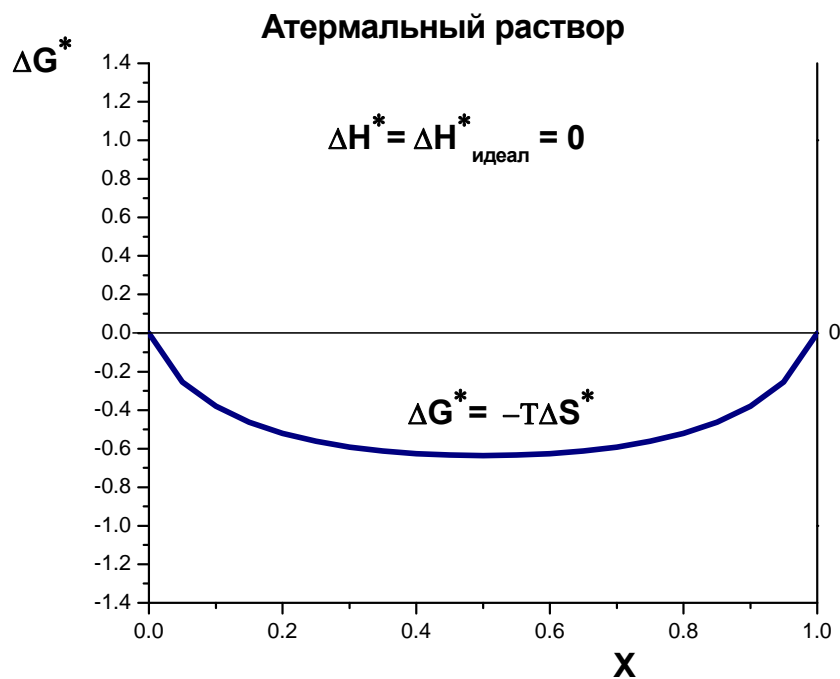


Рис. 5. Функции смешения атермального раствора.

**Обсуждение моделей идеальных и атермальных растворов на молекулярном уровне.**

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

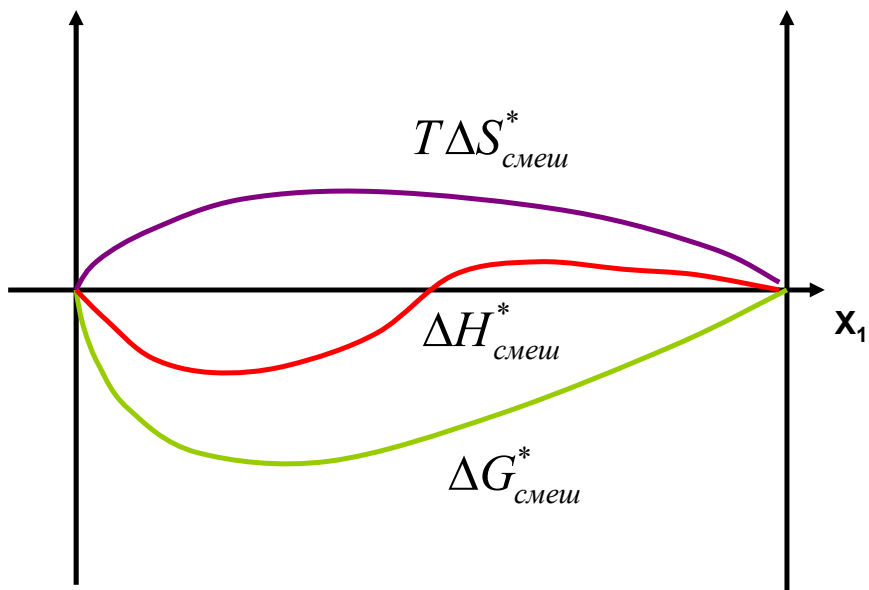


Рис.6. Функции смешения произвольного раствора. Энтальпия смешения меняет знак при изменении состава.