

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.

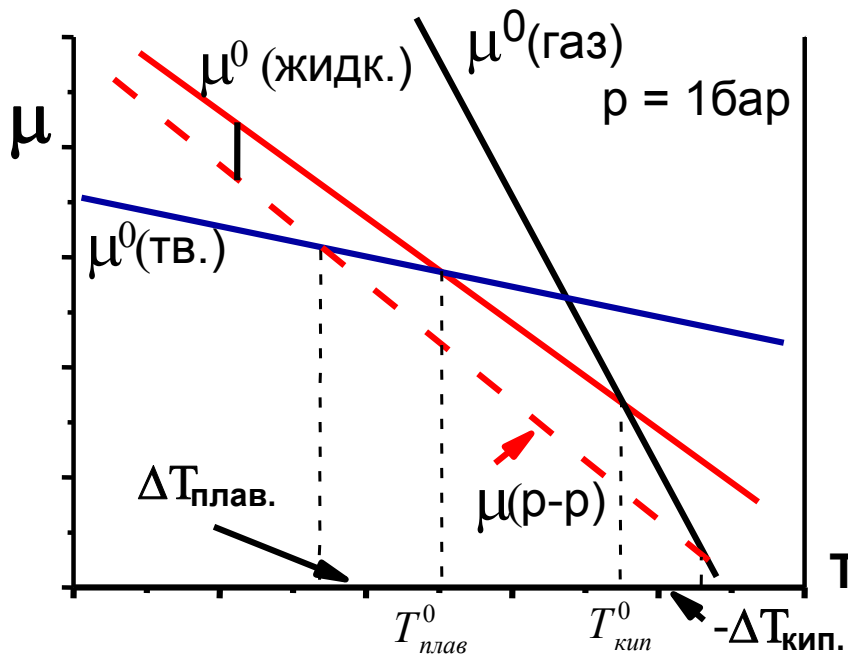


Рис.1. Зависимость химического потенциала компонента 1 от температуры в твердой, газовой, жидкой фазах и жидком растворе. Давление постоянно и равно 1 бару. Объяснение криоскопического и эбулиоскопического эффектов. Видно, что примесь понижает температуру плавления и повышает температуру кипения компонента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

Обратите внимание, что в уравнения (2) и (3) входит только молярная доля (концентрация) растворенного вещества. Одна и та же концентрация любого растворенного вещества вызовет одинаковый сдвиг ΔT температур плавления и кипения растворителя. Свойства идеальных растворов *коллигативны*, т.е. зависят только от концентрации, и не зависят от химических и физических свойств конкретного растворенного вещества.

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 **A** имеет одинаковый химический потенциал в фазах ⁽¹⁾ (чистая жидкость) и ⁽²⁾ (раствор). Температура фаз одинакова, однако, давления, оказываемые на фазы, не совпадают. Химический потенциал компонента **B** в фазах ⁽¹⁾ и ⁽²⁾ 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 π называют осмотическим давлением. Глядя на уравнение (7), видим, что π положительно, т.е. давление на раствор должно быть больше, что бы сдержать перетекание чистого растворителя сквозь мембрану.

Объединяя (6) и (7), получаем:

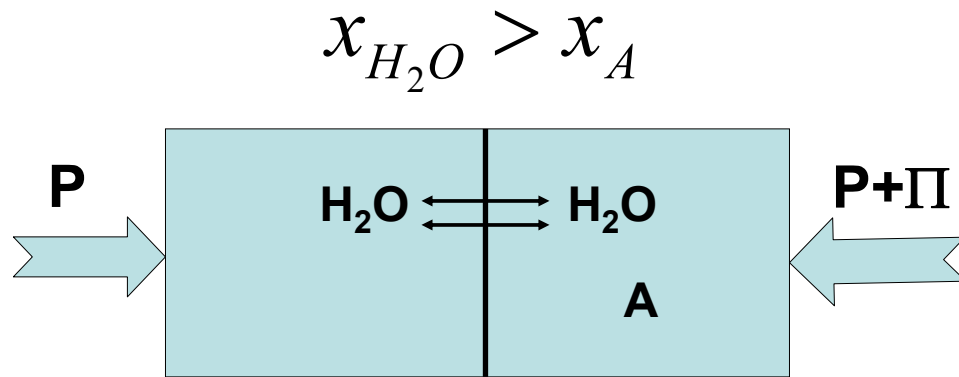
$$\pi V_A^0 = -RT \ln x_A^{(2)} = -RT \ln(1 - x_B^{(2)}) \approx RT x_B^{(2)}$$

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.

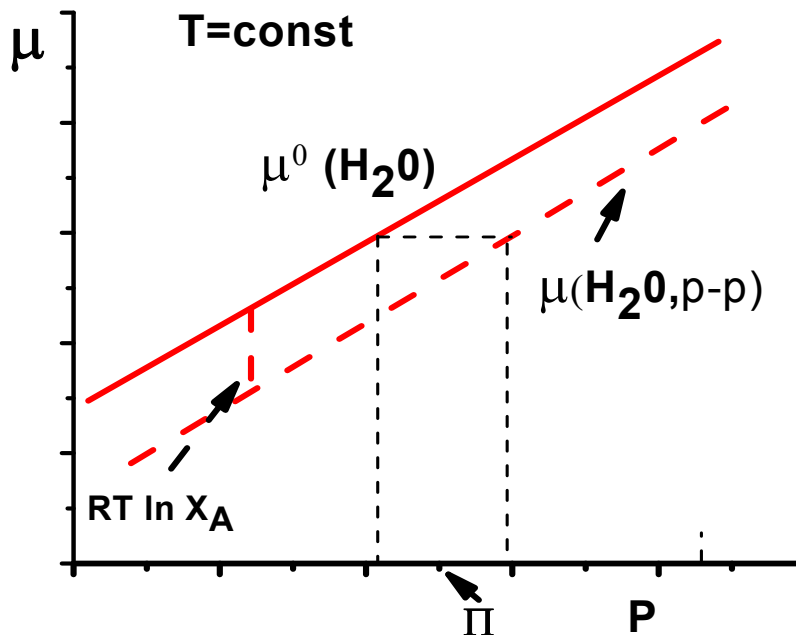


Рис.3. Зависимость химического потенциала растворителя от давления. Химические потенциалы растворителя в чистой жидкости и растворе могут выровняться только, если фаза раствора находится под более высоким давлением !

Осмотический коэффициент Φ характеризует отклонения от закона Вант-Гоффа в неидеальных растворах. Осмотический коэффициент определяется с помощью уравнений (5) и (8)

$$\Phi = \frac{\mu_1^0(p^{(1)}, T) - \mu_1^0(p^{(2)}, T)}{RT \ln x_A^{(2)}} \approx \frac{\pi_{наб} V}{RT x_B^{(2)}} = \frac{\pi_{наб}}{\pi_{B-Г}} \quad (9)$$

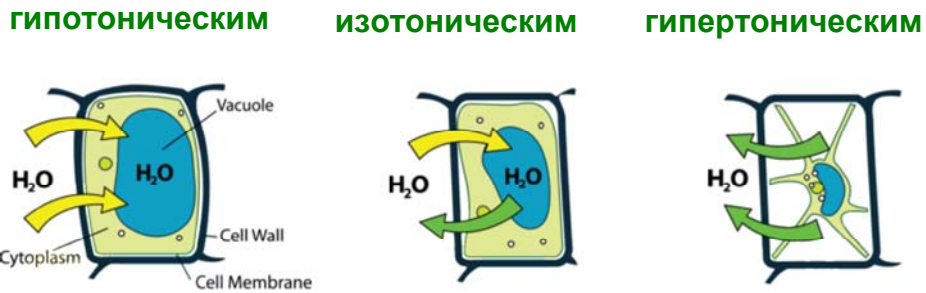
где $\pi_{наб}$, $\pi_{B-Г}$ - осмотические давления, соответственно, наблюдаемое и рассчитанное по уравнению (8).

Осмотический коэффициент равен единице для идеальных растворов. Для неидеальных растворов наблюдаемое осмотическое давление отличается от давления, рассчитанного по уравнению (8) и, следовательно, $\Phi \neq 1$. В простейшем случае отклонения от закона Вант-Гоффа связаны с диссоциацией/ассоциацией компонента В в растворе. Пусть компонент В – поваренная соль NaCl, которая в воде (компонент А) полностью диссоциирует на ионы (из одной молекулы образуется два иона). Для компонента А, по-прежнему, выполняется закон Рауля, однако, мольную долю второго компонента нужно увеличить вдвое. Согласно уравнению (8) осмотическое давление будет в два раза выше, а осмотический коэффициент формально равен двум. Наоборот, ассоциация второго компонента (при сохранении идеальности) приводит к понижению осмотического давления. Измерения осмотического давления – это метод исследования равновесий ассоциации/диссоциации в растворах.

Два раствора в одном том же растворителе называются *изотоническими*, если между ними устанавливается мембранное равновесие при $\pi = 0$. Изотонические растворы вызывают появление одинакового осмотического давления при мембранном равновесии с чистым растворителем.

Осмотические равновесия с участием водных растворов наблюдаются в живых организмах. Физиологический раствор – это внешний раствор, находящийся в естественном осмотическом равновесии с внутриклеточной жидкостью. Физиологический раствор изотоничен внутриклеточной жидкости. Простейший физиологический раствор содержит 9 г NaCl на литр воды, что соответствует при мембранном равновесии с чистой водой осмотическому давлению 8 бар. При достижении мембранного равновесия с внутриклеточной жидкостью физиологический раствор не вызывает появления избыточного (положительного или отрицательного) внутриклеточного давления. Осмотическое давление внутри клетки создается за счет упругого растяжения стенок мембраны. При контакте с гипотоническим раствором (меньшая концентрация соли) для установления осмотического равновесия клетка всасывает жидкость и раздувается. Наоборот, контакт клетки с гипертоническим раствором вызывает диффузию воды наружу, и сжатие клетки (см. рисунок 4)

Клетка окружена:



растворами.

Рис. 4. Для установления мембранного равновесия с гипотоническим раствором клетка пропускает воду внутрь, а с гипертоническим – выбрасывает наружу.

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:

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

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

Для суммарного давления получаем:

$$p_A(x_A) + p_B(x_A) = P(x_A) = p_A^0(x_A = 1) \times x_A + p_B^0(x_A = 0) \times (1 - x_A) \quad (11)$$

Положительные и отрицательные отклонения от идеальности.

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

$$\frac{p_A(x_A)}{p_A^0(x_A=1)} = a_A(x_A); \quad \gamma(x_A) = \frac{a_A(x_A)}{x_A} = \frac{p_A(x_A)}{p_A^0(x_A=1) \times x_A} \quad (12)$$

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 T-P-X. На такую проекцию попадут только фазы и фазовые равновесия, дающие минимально возможные значения энергии Гиббса при заданных T, p, x.

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.

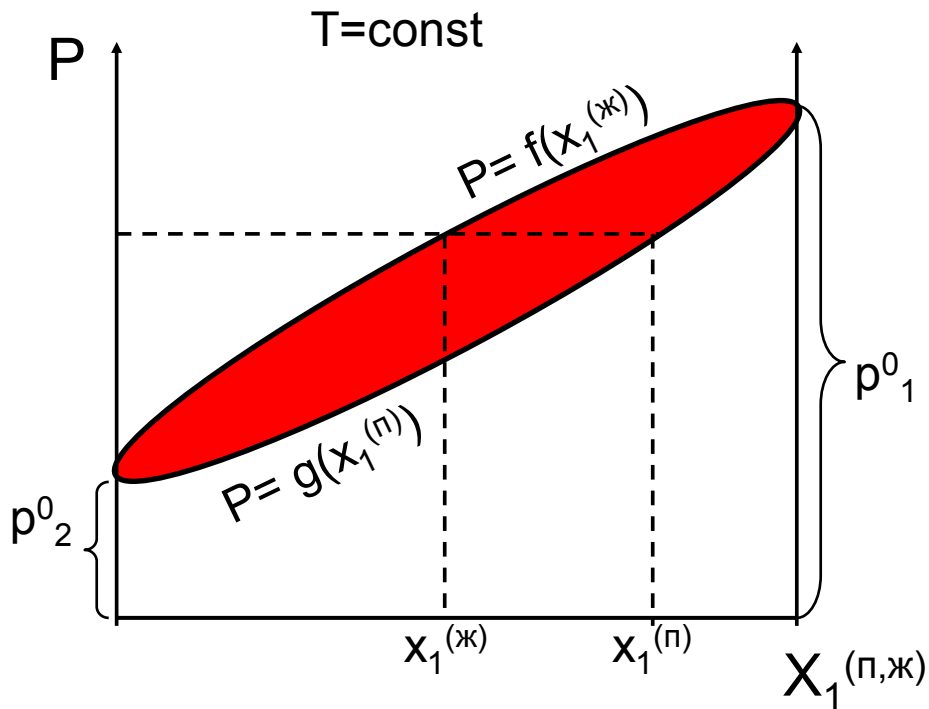


Рис. 5. Диаграмма P - x ($T = \text{const}$) для двухкомпонентной системы. Составы $X_1^{(ж)}$ и $X_1^{(п)}$, соответствующие одному давлению, это составы жидкого раствора и насыщенного пара, находящиеся в равновесии

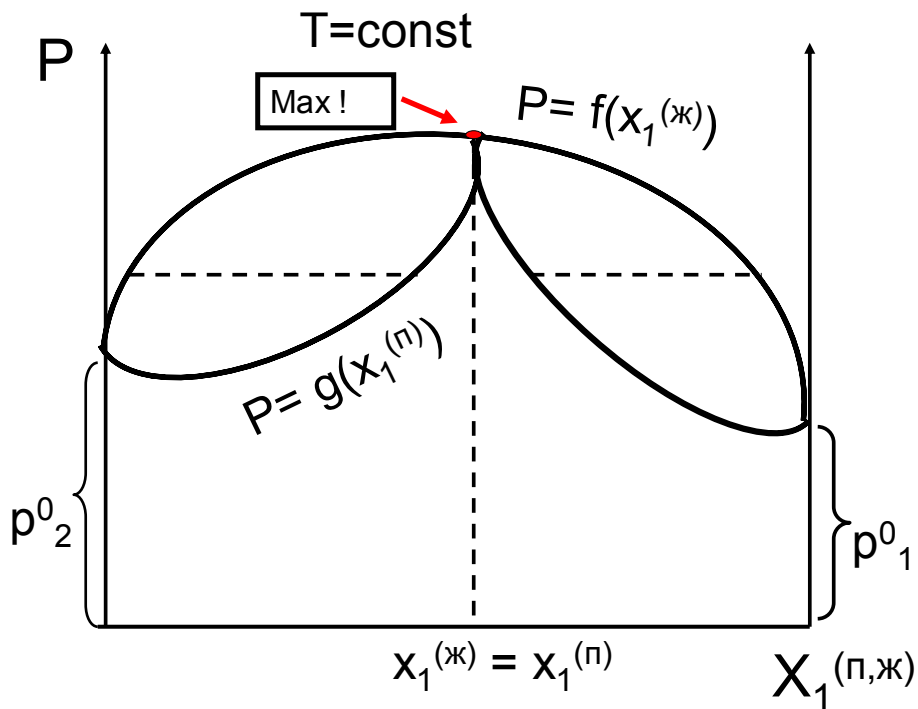


Рис. 6. Диаграмма P - x ($T = \text{const}$) для двухкомпонентной системы. В точке максимума (экстремума) общего давления возникает азеотроп.

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

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

$$-S^{(ж)}dT + V^{(ж)}dP - x_1^{(ж)}d\mu_1 - (1-x_1^{(ж)})d\mu_2 = 0 \quad (14)$$

При записи (13) и (14) учтены условия фазового равновесия.

Пусть $dT = 0$. Исключим из (13,14) $d\mu_2$:

Уравнение (14) разделим на $(1-x_1^{(ж)})$ и умножим $(1-x_1^{(п)})$ и, затем, вычтем (14) из (13):

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

Приведем к общему знаменателю скобку перед дифференциалом химического потенциала:

$$\left\{ \frac{x_1^{(п)} - x_1^{(п)}x_1^{(ж)} - x_1^{(ж)} + x_1^{(ж)}x_1^{(п)}}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} = \frac{x_1^{(п)} - x_1^{(ж)}}{1-x_1^{(ж)}}$$

В результате

$$\left\{ V^{(п)} - \frac{V^{(ж)}(1-x_1^{(п)})}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} dp - \left\{ \frac{x_1^{(п)} - x_1^{(ж)}}{(1-x_1^{(ж)})} \right\} d\mu_1 = 0 \quad (16)$$

$dp=0$ (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.6).

Первый закон Коновалова: пар всегда обогащен более летучим компонентом:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1^{(ж)}} \right)_T > 0, \text{ если } x_1^{(п)} > x_1^{(ж)} \quad (17)$$

Продифференцируем уравнение (16) по $x_1^{(ж)}$:

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

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

В этом случае выполняется соотношение (17).

Диаграммы Т-Х

Посмотрим на простейшую диаграмму (простая эвтектика, (рис.7) 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.

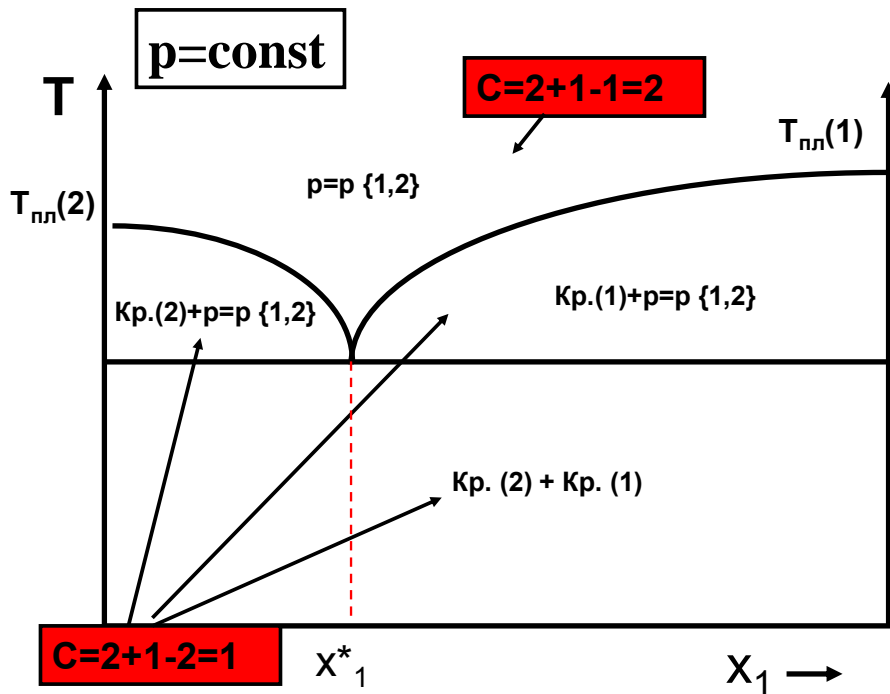


Рис. 7. Диаграмма T-x двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

В эвтектической точке - три фазы в равновесии, две твердых – $\text{Кр.}(1)$ и $\text{Кр.}(2)$ 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 $\text{Кр.}(1)$ и $\text{Кр.}(2)$. Единственной степенью свободы является температура.

Подробное рассмотрение диаграммы с конгруентно плавящимся соединением (рис. 8), , инконгруентно плавящимся соединением (рис. 9).

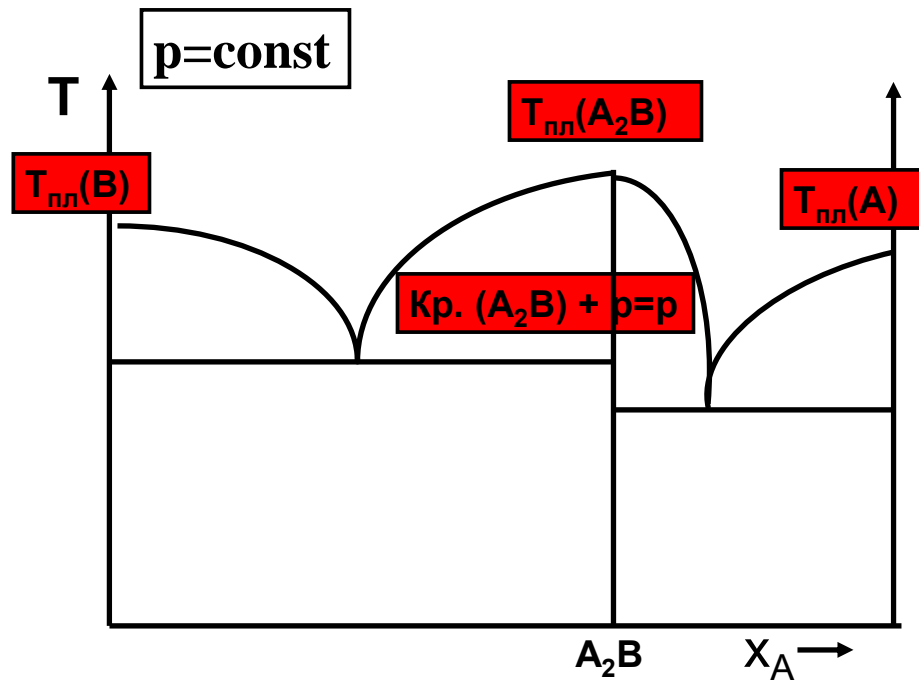


Рис. 8. Диаграммы T-X с конгруэнтно плавящимся соединением A_2B .

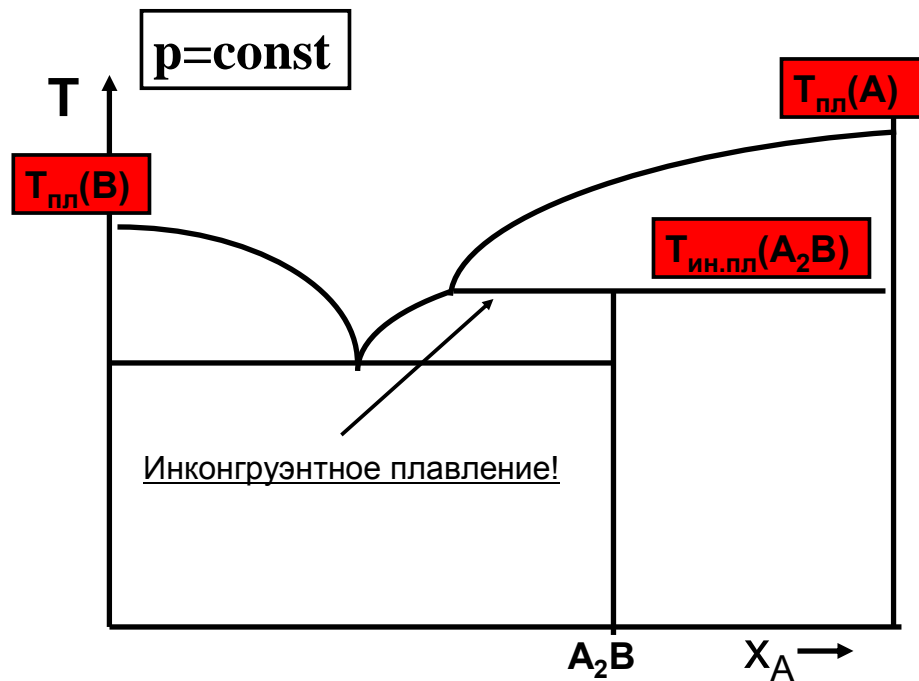


Рис. 9. Диаграммы T-X с инконгруэнтно плавящимся соединением A_2B .