

Лекция 6.

План

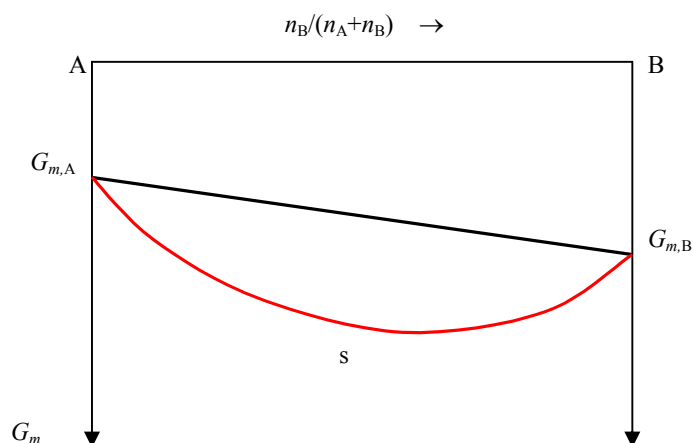
- 1) Термодинамические свойства растворов.
Парциальные молярные величины, методы их определения.
- 2) Летучесть и активность.

На предыдущей лекции мы познакомились с однокомпонентными системами. Теперь перейдем к более сложным системам. В нашем курсе мы будем рассматривать только бинарные системы; во-первых, они наиболее просты с точки зрения описания и, во-вторых, полученные для них закономерности можно распространить на более сложные системы (тройные, четверные и т.д.).

Рассмотрим при фиксированных значениях давления и температуры смесь двух простых веществ А и В, взятых в количествах n_A и n_B . Если эти вещества взаимно нерастворимы (образуют гетерогенную смесь), то энергия Гиббса такой смеси равна

$$G_{m,\text{het}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} G_{m,A} + \frac{n_B}{n_A + n_B} G_{m,B} \quad (\text{прямая линия АВ на рис.6.1})$$

Если компоненты А и В образуют раствор, то линия, описывающая энергию Гиббса раствора, должна быть расположена ниже прямой $G_{m,A}G_{m,B}$, так как если раствор образуется, то это состояние более устойчиво, чем гетерогенная смесь, а значит $G_{m,\text{sol}} < G_{m,\text{het}}$. Энергии Гиббса раствора на рис.6.2. соответствует линия $G_{m,A}$ -S- $G_{m,B}$.



Очевидно, что состояние рассматриваемого нами бинарного раствора будет полностью охарактеризовано, если при заданных условиях будет указан его состав и представлена в аналитическом виде функция $G_{m,s}$.

При термодинамических расчетах обычно используют следующие концентрационные шкалы:

Молярная доля x_i (n_i – количество i -го вещества в молях)	$x_i = n_i / \sum n_i$
Моляльность m_i – количество i -го компонента (в молях) в 1000 г растворителя	$m_i = \frac{1000n_i}{g_1}$
Молярность c_i – количество i -го компонента (в молях) в 1 л раствора	$c_i = \frac{n_i}{V}$
Массовая доля w_i (g_i – количество i -го вещества в г)	$w_i = g_i / \sum g_i$

Энергия Гиббса – экстенсивная функция переменных p, T и n_i . Для того, чтобы представлять экстенсивные свойства раствора как сумму вкладов компонентов (по аналогии с гетерогенной смесью), в термодинамике растворов используют понятие *парциального мольного свойства* (ввел Льюис в 1907 г.). Парциальным мольным свойством называют частную производную экстенсивной функции по количеству i -го компонента при фиксированных значениях давления, температуры и неизменных количествах остальных компонентов¹:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i},$$

где Z - некоторое экстенсивное свойство ($U, H, F, G, S, V, C_p, \dots$), \bar{Z}_i - соответствующее парциальное свойство.

Условие постоянства состава раствора при добавлении к нему i -го компонента соблюдается, если прибавлять бесконечно малое количество компонента к 1 молю раствора или же 1 моль компонента к бесконечно большому количеству раствора. Поэтому парциальное свойство i -го компонента можно интерпретировать как скорость изменения интегрального свойства при изменении состава раствора.

На предыдущей лекции было показано, что если в качестве независимых переменных использовать p, T , то экстенсивное (интегральное) свойство раствора можно представить как:

$$Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i \quad (6.1)$$

Парциальные мольные свойства компонентов гомогенной смеси – интенсивные свойства, зависящие от температуры, давления и концентраций других компонентов. Они являются взаимозависимыми функциями, связь между ними легко установить, если сравнить полные дифференциалы исходной функции $Z(T, p, n)$ и Z (6.1):

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_j} dn_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_i \bar{Z}_i dn_i$$

$$dZ = \sum_i n_i d\bar{Z}_i + \sum_i \bar{Z}_i dn_i$$

Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, n} dp - \sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0$$

Последнее уравнение получило название *уравнения Гиббса-Дюгема*. Если принять, что $Z = G$, и учесть, что парциальная энергия Гиббса совпадает с химическим потенциалом

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_j},$$

то можно записать уравнение Гиббса-Дюгема в наиболее распространенной форме:

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0, \quad (6.2)$$

При $p, T = \text{const}$, это уравнение переходит в $\sum_i n_i d\mu_i = 0$. Уравнение Гиббса-Дюгема

позволяет по известной функциональной зависимости парциальной мольной величины одного компонента рассчитывать парциальные величины других компонентов, и далее – интегральные свойства фазы.

¹ Почему в качестве фиксированных переменных используют p и T , см. предыдущую лекцию.

Следует обратить внимание на некоторые особенности парциальных свойств:

- парциальные мольные величины характеризуют не свойство, а скорость изменения свойства, поэтому они могут принимать любые значения (быть отрицательными, или равняться $+\infty, -\infty$);

Примеры: отрицательные парциальные объемы и теплоемкости;

- парциальные мольные свойства зависят от состава раствора, поэтому его необходимо указывать при определении численного значения парциального свойства:

Так как парциальные мольные свойства (в отличие от мольных) являются функциями одних и тех же переменных, для них сохраняются соотношения, выведенные для соответствующих интегральных свойств, например:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j \neq n_i} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_j \neq n_i} = -\bar{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j \neq n_i} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j \neq n_i} = \bar{V}_i \quad \text{и т.п.}$$

Методы определения парциальных свойств (для самостоятельного ознакомления)

- аналитические
 - дифференцирование аналитической зависимости интегрального свойства от состава раствора по количеству молей компонентов. Если в пределах точности эксперимента зависимость $Z(n_2)$ может быть аппроксимирована полиномом

$$Z = a + bn_2 + cn_2^2, \quad \text{то} \quad \bar{Z}_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{p,T} = b + 2cn_2, \quad \bar{Z}_1 = \frac{Z - n_2 \bar{Z}_2}{n_1}.$$

– интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема

Если известна экспериментальная зависимость парциального свойства от состава для одного компонента, то для второго ее можно получить интегрированием уравнения $\sum_i n_i dZ_i = 0$. Например, для бинарного раствора

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0, \quad \text{что равносильно} \quad x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad \text{и} \quad \int d\bar{Z}_1 = -\int \frac{x_2}{x_1} d\bar{Z}_2.$$

К рассмотрению этого вопроса мы вернемся, когда будем знакомиться с методами определения активности.

- Графические (рис.6.2)
 - основаны на построении касательных:

$$\begin{aligned} \text{к кривой } Z(n_2) &\Rightarrow \text{парциальное свойство } \bar{Z}_2 \\ \text{к кривой } Z(x) &\Rightarrow \text{парциальные свойства } \bar{Z}_1 \text{ и } \bar{Z}_2 \end{aligned}$$

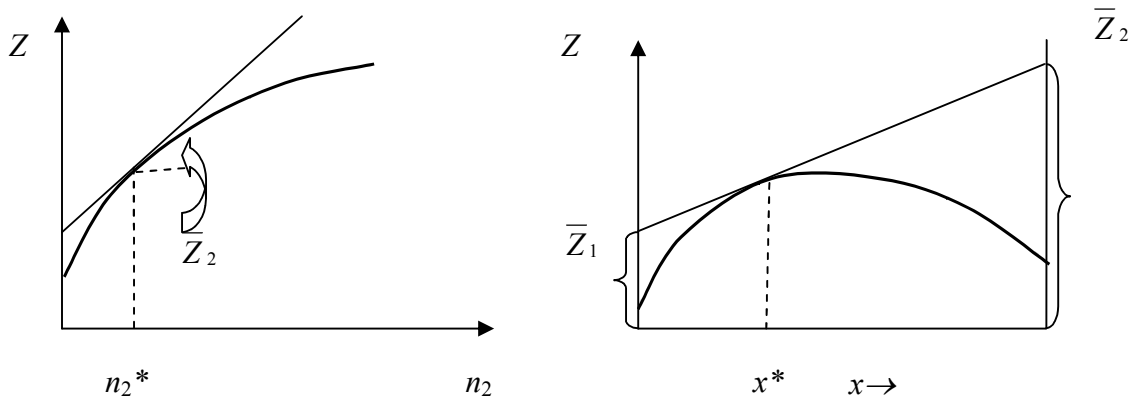


Рис.6.2. Графическое определение парциальных мольных свойств компонентов раствора

Так как парциальные мольные свойства являются функциями состава гомогенной смеси, для проведения расчетов фазовых и химических равновесий необходимо установить вид этой зависимости.

Рассмотрим самые простые растворы – смесь двух идеальных газов². В обычных условиях различные газы смешиваются полностью. Общее давление полученной смеси определяется законом Дальтона:

общее давление P смеси газов, находящихся в определенном объеме, равно сумме парциальных давлений газов, p_i , т.е. таких давлений, которыми обладал бы каждый газ в отдельности, если бы он при той же температуре занимал объем, равный объему всей смеси, $P = \sum_i p_i$

В соответствии с этим законом, парциальное давление газа в смеси равно общему давлению, P , умноженному на мольную долю этого газа:

$$p_i = x_i P.$$

При постоянной температуре мольная энергия Гиббса i -го газа связана с его парциальным давлением следующим соотношением:

$$\left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = V_{m,i} = \frac{RT}{p_i}; \quad \mu_i(p_i, T) - \mu_i(p, T) = \int_p^{p_i} V_{m,i} dp = \int_p^{p_i} \frac{RT}{p_i} dp = RT \ln \frac{p_i}{p}$$

Примем за уровень отсчета $p = p^\circ = 1$ бар (или 1 атм), тогда при $T = \text{const}$

$$\mu_i(p, T) - \mu_i^\circ(T) = \Delta \mu_i = RT \ln p_i = RT \ln(x_i P) = RT \ln x_i + RT \ln P \quad \text{или}$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i \quad (6.3)$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P + RT \ln x_i, \quad (6.3a)$$

где $\mu_i(p^\circ, T) = G_{m,i}^\circ$ – химический потенциал i -го идеального газа при температуре T и единичном давлении.

Рассмотрим два газа А и В, находящихся при одинаковых p и T в двух частях сосуда, разделенного перегородкой. Если перегородку убрать, газы смешаются. Если обозначить через G_A и G_B мольные энергии Гиббса компонентов в начальном состоянии, а через μ_A и μ_B – парциальные мольные энергии Гиббса компонентов смеси, то изменение энергии Гиббса 1 моля газа А:

² Напомним, что идеальным называется газ, подчиняющийся уравнению состояния $pV = nRT$

$$\Delta G_A = \mu_A - G_A = RT \ln \frac{p_A}{p} \quad (6.4a)$$

1 моля газа В:

$$\Delta G_B = \mu_B - G_B = RT \ln \frac{p_B}{p} \quad (6.4b)$$

и общее изменение энергии Гиббса при образовании смеси из n_A и n_B молей А и В

$$\Delta_f G = n_A \Delta G_A + n_B \Delta G_B$$

В расчете на 1 моль смеси ($x_A + x_B = 1$) энергия Гиббса образования газового раствора:

$$\Delta_f G_m = \frac{\Delta G}{n_A + n_B} = x_A \Delta G_A + x_B \Delta G_B = (1-x) \Delta G_A + x \Delta G_B$$

Учитывая закон Дальтона и тот факт, что смешение происходит при постоянном давлении (общее давление смеси остается равным p), последнее выражение преобразуется к виду

$$\Delta_f G_m = RT \left[(1-x) \ln \frac{p_A}{p} + x \ln \frac{p_B}{p} \right] = RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$$

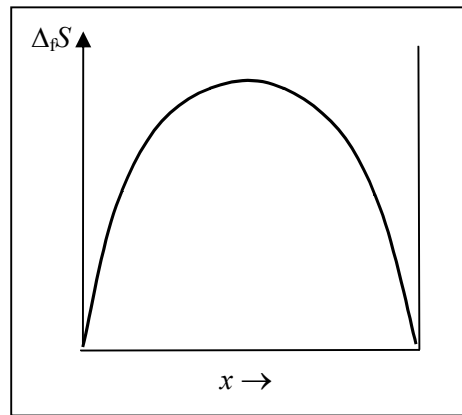
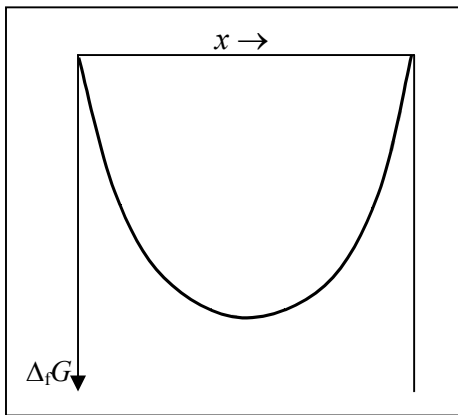
Таким образом, изменение термодинамических функций при образовании идеального раствора

$$\Delta_f G_m = RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$$

$$\Delta_f S = - \left(\frac{\partial \Delta_f G}{\partial T} \right)_p = -R \{ (1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x \}, \quad (6.5)$$

$$\Delta_f H = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_f G}{T} \right) \right)_p = 0, \quad \Delta V = \left(\frac{\partial \Delta_f G}{\partial p} \right)_T = 0$$

Признаком *идеальности раствора* является аддитивность парциальных давлений, парциальных объемов, теплоемкостей и энтальпий компонентов. Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объем не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения.



Большинство газовых растворов ведут себя идеально при небольших давлениях.

Перечисленные выше условия (6.5) можно рассматривать и как определение *идеального жидкого или твердого раствора*. Эти условия соблюдаются, если компоненты схожи по химической природе и имеют близкие молекулярные размеры.

Пример: смеси оптически активных изомеров, смеси компонентов, различающихся по изотопному составу.

Можно показать (см. рекомендованную литературу), что условия (6.5) выполняются, если химический потенциал компонента идеального конденсированного раствора записывается аналогично (6.3а), т.е.

$$\mu_{i,l}(p, T) = \mu_{i,l}^{\circ}(p, T) + RT \ln x_i \quad (6.6)$$

Примечание: То, что зависимость химического потенциала от состава раствора должна быть пропорциональна логарифму концентрации, можно показать, используя условие равновесия конденсированной и газовой фазы и закон Рауля. Так как в состоянии равновесия химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах равны, то:

$$\mu_{i,l}(p, T) = \mu_{i,g}(p, T) = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln p_i$$

Экспериментально было показано (Рауль, 1887 г.), что давление насыщенного пара компонента идеального раствора пропорционально его мольной доле в растворе:

$$p_i = x_i p_i^*$$

где p_i^* – давление насыщенного пара чистого i -го вещества. С учетом закона Рауля последнее равенство преобразуется к виду, аналогичному (6.3а)

$$\mu_{i,l}(p, T) = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln p_i^* + RT \ln x_i = \mu_{i,l}^{\circ}(p, T) + RT \ln x_i$$

При формальном сходстве уравнений (6.3а) и (6.6) между ними есть существенная разница, заключающаяся в уровнях отсчета свойств компонентов раствора. В газах за уровень отсчета свойств i -го компонента принимают химический потенциал i -го идеального газа при температуре T и единичном давлении; этот уровень зависит только от температуры и природы вещества. Стандартным состоянием конденсированного вещества принято считать его наиболее устойчивое состояние при заданной температуре и давлении 1 бар. В конденсированных растворах за уровень отсчета можно принимать свойство чистого В этом выражении слагаемое $\mu_{i,l}^{\circ}(p, T)$, равное

$$\mu_{i,l}^{\circ}(p, T) = \mu_{i,g}^{\circ}(T) + RT \ln p_i^*$$

можно рассматривать как химический потенциал чистого вещества в жидком состоянии при давлении, равном давлению насыщенного пара i -го вещества. В отличие от $\mu_{i,g}^{\circ}(T)$, он зависит и от температуры и от давления. Разность

$$\mu_{i,l}^{\circ}(p, T) - \mu_{i,g}^{\circ}(T) = RT \ln p_i^*$$

называют *параметром стабильности* газовой фазы относительно жидкой.

Идеальный газ и идеальная конденсированная фаза – предельные и нечасто встречающиеся в повседневной практике объекты. Гораздо чаще приходится иметь дело с реальным газом, потенциальная энергия взаимодействия частиц которого отлична от нуля. В этом случае выражение для мольной энергии Гиббса и всех остальных функций должно усложниться.

Например, если воспользоваться вириальным уравнением состояния газа в виде $pV = RT(1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots)$,

$$\text{то } \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m = RT \left(\frac{1}{p} + B(T) + C(T)p + \dots \right) \text{ и}$$

$$G_m(p, T) - G_m(p^\circ, T) = \int_{p^\circ}^p V_m dp = RT \left[\ln \frac{p}{p^\circ} + B(T)(p - p^\circ) + \frac{1}{2}(p^2 - (p^\circ)^2) + \dots \right]$$

Льюис (1901 г.) для упрощения расчетов предложил не использовать всякий раз уравнение состояния газа $V(p, T)$, а ввести некоторую функцию f от p , подстановка которой вместо давления в уравнение (6.3) дала бы возможность использовать это уравнение для описания свойств реального газа. Переменную f называли *летучестью* или *фугитивностью*:

$$G_{m,i}(p, T) - G_{m,i}(p^\circ = 1, T) = \Delta\mu_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ},$$

где $G_{m,i}(p^\circ = 1, T)$ - это значение мольной энергии Гиббса (или химического потенциала) не реального, а идеального газа той же природы, что и реальный, при давлении в 1 атм. Т.е. стандартным состоянием реального газа является состояние идеализированного газа.

Предложенный Льюисом прием, конечно, формальный, но благодаря нему появляется возможность сохранить простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа. Летучесть можно определить как давление, которое должна производить реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как идеальная система; поэтому иногда летучесть называют «исправленным давлением». С приближением реального газа к идеальному f по величине стремится к p , так что для идеального газа при всех давлениях эти величины одинаковы.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$$

Размерность летучести совпадает с размерностью давления. Летучесть зависит от температуры и давления газа, а для смеси газов – и от состава смеси. Очень часто для характеристики отклонения от идеального поведения используют понятие *коэффициента летучести* γ :

$$\gamma = \frac{f}{p}$$

Такой же формальный прием, как и с летучестью, был использован для описания конденсированных неидеальных растворов. В случае *неидеального* (реального) раствора вводят понятие *активности*

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad a_i = \gamma_i x_i$$

Активность может быть выражена через разные концентрации, соответственно, будет изменяться и значение коэффициента активности γ :

$$a = \gamma_x x = \gamma_c c = \gamma_m m$$

Коэффициенты активности – безразмерные величины, характеризующие работу, которую надо совершить при перемещении i -го компонента из идеального раствора в реальный при постоянной температуре, давлении и концентрации.

Энергия Гиббса неидеального бинарного раствора

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B = (1-x) \cdot \mu_A^\circ + x \mu_B^\circ + RT \{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \} + RT \{ (1-x) \ln \gamma_A + x \ln \gamma_B \}$$

Если и раствор, и компоненты имеют одну и ту же структуру (общепринятый выбор стандартного состояния компонентов в растворе), то функции образования

$$\Delta_f G = G - \{ (1-x) \cdot \mu_A^\circ + x \mu_B^\circ \} = RT \{ (1-x) \cdot \ln(1-x) + x \ln x \} + RT \{ (1-x) \cdot \ln \gamma_A + x \ln \gamma_B \}$$

совпадают с *функциями смешения*.

Разность

$$G^{\text{ex}} = G - \{ (1-x) \cdot \mu_A^\circ + x \mu_B^\circ \} - RT \{ (1-x) \cdot \ln(1-x) + x \ln x \} = RT \{ (1-x) \cdot \ln \gamma_A + x \ln \gamma_B \}$$

называют *избыточной энергией Гиббса раствора*, она характеризует отклонение свойств реального раствора от идеального. Температурно-концентрационную зависимость $G^{ex}(T, x)$ часто описывают полиномом:

$$G^{ex} = (1-x) \cdot x \cdot (g_0 + g_1x + g_2x^2 + \dots), \quad g_n = g_{n0} + g_{n1}T + g_{n2}T^2 + \dots,$$

где g_i – варьируемые параметры (их еще называют *параметрами взаимодействия*), с помощью которых получают адекватное описание экспериментальных данных. Равенство нулю всех g_n соответствует *идеальному* поведению, в случае регулярного раствора $g_{00} \neq 0$, *квазирегулярного* – $g_{00}, g_{01} \neq 0$, *субрегулярного* $g_{00}, g_{10} \neq 0$, *атермального* $g_{01} \neq 0$. Если количество параметров невелико, им можно приписать некоторый физический смысл: так, например, g_0 характеризует энергию парных взаимодействий частиц раствора.

Сумма $G^0 = (1-x) \cdot \mu_A^0 + x \mu_B^0$ представляет собой сумму мольных энергий Гиббса индивидуальных компонентов в стандартном состоянии. Ее можно рассматривать как уровень отсчета свойств раствора. В термодинамике растворов приняты две системы сравнения – симметричная и несимметричная, более подробно эти вопросы будут рассмотрены на семинаре.

Изменение термодинамических функций при образовании реального раствора можно найти дифференцированием выражения для энергии Гиббса смешения по соответствующим переменным.

Реальные газы. Летучесть, способы ее определения
(для самостоятельного ознакомления)

Основные способы расчета летучести:

1) *аналитический*,

основанный на использовании уравнения состояния газа, т.е. расчете интеграла

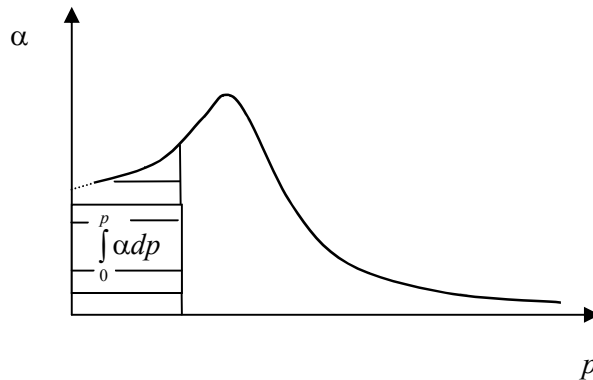
$$\int_{p^0}^p V_m dp;$$

2) *графические*,

a) основанный на введении вспомогательной функции α , характеризующей степень отклонения уравнения состояния реального газа от идеального

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V, \quad RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha dp$$

Для определения f на основании экспериментальных данных для каждого значения V вычисляют α , затем строят график $\alpha(p)$

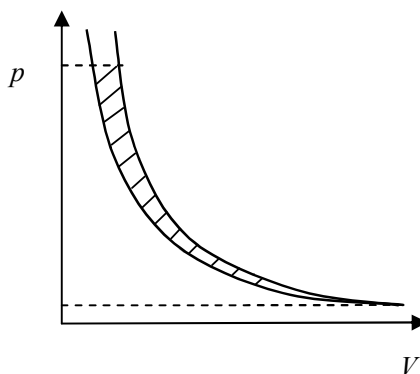


b) основанный на определении коэффициента летучести: $\gamma = \frac{f}{p}$.

Из разности химических потенциалов реального и идеального газов следует, что

$$\ln \gamma = -\frac{1}{RT_0} \int_0^p (V_{\text{ид}} - V) dp.$$

Величину интеграла определяют графическим методом, строя изотермы реального и идеального газов от низких давлений до интересующих величин p :



Весьма простым и достаточно точным для не слишком высоких давлений является соотношение:

$$f = \frac{p^2}{p_{\text{ид}}}$$

т.е. реальное давление есть среднее геометрическое из летучести и давления идеального газа.