

## Лекция 7.

План

- 1) Уравнение Ван-дер-Ваальса.
- 2) Коллигативные свойства.
- 3) Осмос. Эффект Гиббса-Доннана
- 4) Равновесие жидкость-пар. Законы Коновалова

### Обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса

Растворы издавна являлись объектом пристального внимания физхимиков-экспериментаторов. Для них накоплен обширный материал, на основании которого сформулирован ряд правил и законов. В рамках настоящего курса мы не будем перечислять все эти закономерности, а покажем, что многие из них могут быть выведены при определенных допущениях из *обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса*.

Энергия Гиббса бинарного раствора АВ при  $p, T = \text{const}$ :

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

В расчете на 1 моль раствора

$$G_m = \frac{G}{n_A + n_B} = (1-x)\mu_A + x\mu_B = \mu_A + x(\mu_B - \mu_A),$$

Дифференцирование  $G_m$  по  $x$  дает:

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

С учетом этого, химические потенциалы компонентов бинарного раствора можно представить следующим образом:

$$\mu_A = G_m - x \left( \frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad \mu_B = G_m + (1-x) \left( \frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (7.1)$$

Для двухфазных бинарных смесей, отмеченных индексами ' и'', условие фазового равновесия записывается в виде:

$$\begin{cases} \mu'_A = \mu''_A, \quad \mu'_B = \mu''_B \\ p' = p'' = p, \quad T' = T'' = T \end{cases}$$

Если при варьировании переменных состояние равновесия не нарушается, то

$$d\mu'_A = d\mu''_A, \quad d\mu'_B = d\mu''_B$$

Химические потенциалы компонентов являются функциями температуры, давления и количеств компонентов (или мольной доли компонента В,  $x$ ):

$$\mu'_i = f_i(p, T, x'), \quad \mu''_i = \varphi_i(p, T, x'')$$

Поэтому можно записать:

$$d\mu'_A = \left( \frac{\partial \mu'_A}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left( \frac{\partial \mu'_A}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left( \frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} \right)_{p,T} dx' = \overline{V}'_A dp - \overline{S}'_A dT + \left( \frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} \right)_{p,T} dx'$$

$$d\mu''_A = \left( \frac{\partial \mu''_A}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left( \frac{\partial \mu''_A}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left( \frac{\partial \mu''_A}{\partial x''} \right)_{p,T} dx'' = \overline{V}''_A dp - \overline{S}''_A dT + \left( \frac{\partial \mu''_A}{\partial x''} \right)_{p,T} dx''$$

Подставляя полученные выражения в условие фазового равновесия, получаем

$$(\overline{V}'_A - \overline{V}''_A) dp - (\overline{S}'_A - \overline{S}''_A) dT = \left( \frac{\partial \mu''_A}{\partial x''} \right)_{p,T} dx'' - \left( \frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} \right)_{p,T} dx' \quad (7.2a)$$

аналогично для второго компонента

$$(\overline{V}'_B - \overline{V}''_B)dp - (\overline{S}'_B - \overline{S}''_B)dT = \left(\frac{\partial \mu''_B}{\partial x''}\right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_B}{\partial x'}\right)_{p,T} dx' \quad (7.2b)$$

Для того, чтобы перейти к интегральным свойствам раствора, надо продифференцировать выражения (7.1)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{p,T} &= \left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{p,T} - x \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{p,T} - \left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{p,T} \\ \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{p,T} &= \left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{p,T} + (1-x) \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{p,T} - \left(\frac{\partial G_m}{\partial x}\right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{p,T} \end{aligned}$$

Подставляя частные производные химических потенциалов в уравнения (7.2), в результате получаем обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса, с помощью которого могут быть описаны любые фазовые равновесия в бинарных системах:

$$\begin{cases} (\overline{V}'_1 - \overline{V}''_1)dp - (\overline{S}'_1 - \overline{S}''_1)dT = x' \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T} dx' - x'' \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2}\right)_{p,T} dx'' \\ (\overline{V}'_2 - \overline{V}''_2)dp - (\overline{S}'_2 - \overline{S}''_2)dT = -(1-x') \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T} dx' + (1-x'') \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2}\right)_{p,T} dx'' \end{cases}$$

Далее рассмотрим, как с помощью этого уравнения могут быть получены некоторые полезные соотношения, описывающие свойства растворов. Для вывода формул нам потребуются выражения для частных производных химических потенциалов по мольной доле второго компонента. В общем случае

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = -\frac{RT}{1-x} + \left(\frac{\partial \mu_A^{ex}}{\partial x}\right)_{p,T} \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = \frac{RT}{x} + \left(\frac{\partial \mu_B^{ex}}{\partial x}\right)_{p,T}$$

В случае идеальных растворов:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x}\right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = -\frac{RT}{1-x} \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x}\right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) = \frac{RT}{x}$$

В конце текста лекции приведена схема, на которой показано, как выводятся формулы, связывающие различные переменные при равновесии в бинарных системах. На лекции мы рассмотрим вывод нескольких соотношений, остальные формулы предлагается вывести самостоятельно в качестве домашнего задания.

### Закон Рауля

Рассмотрим случай, когда растворенное вещество В нелетучее, в газовой фазе (') присутствуют только пары растворителя А, и  $T = \text{const}$ . Упростим уравнение Ван-дер-Ваальса с учетом того, что

- $dT = 0$ ,
- $x' = 0, dx' = 0$ ,
- $V'_A \gg V''_A$ , т.е. объемом конденсированной фазы можно пренебречь по сравнению с объемом пара,
- $V'_A = \frac{RT}{p_A}$ , т.е. пар - идеальный газ.

Получаем из (7.2a):

$$V_A dp_A = \frac{RT}{p_A} dp_A = -\frac{RT}{1-x''} dx'' ,$$

Интегрируя последнее выражение от  $x = 0$  ( $p_A = p_A^\circ$ ) до  $x$ , приходим к закону Рауля, который был сформулирован на предыдущей лекции как эмпирический закон:

$$\ln \frac{p_A}{p_A^\circ} = \ln(1-x) = \ln x_A, \quad \frac{p_A}{p_A^\circ} = 1-x = x_A \quad \text{или} \quad \frac{p_A - p}{p_A^\circ} = x$$

*давление пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе*

или

*относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Как уже говорилось на предыдущей лекции, когда оба компонента идеального раствора летучие, то закон Рауля справедлив для каждого из них. Для разбавленных растворов справедлив закон Генри:

*растворимость газа в жидкости пропорциональна его давлению*

$$p = K_H x,$$

где  $K_H$  – константа Генри. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля.

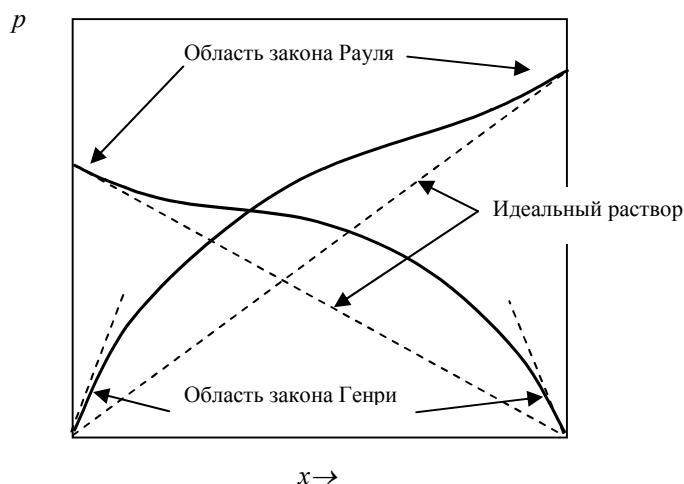


Рис.7.1. Изотермы давления пара.

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя

Рассмотрим случай, когда растворенное вещество В нелетучее, в газовой фазе присутствуют только пары растворителя А, и  $p = \text{const}$ . Уравнение Ван-дер-Ваальса упрощается с учетом того, что

- $dp = 0$
- $x' = 0, dx' = 0, \overline{S'_A} = S'_A(g),$
- $x'' \ll 1$  в разбавленном растворе.

С учетом перечисленных приближений уравнение Ван-дер-Ваальса для растворителя принимает вид:

$$0 - (\overline{S}'_A - \overline{S}''_A) dT = -\frac{RT}{1-x''} dx'' + 0 = -\frac{RT}{1-x''} dx'' = -RT dx''$$

$$-(S^\circ_A(g) - \overline{S}''_A) dT = -RT dx''$$

$$(\overline{H}''_A - H^\circ_A(l) + H^\circ_A(l) - H^\circ_A(g)) dT = -\Delta_v H_A dT = -RT^2 dx''$$

$$\frac{dT}{T^2} = \frac{R}{\Delta_v H_A} dx''$$

Интегрируем последнее выражение в пределах от  $x = 0$  ( $T = T_{v,A}$ ) до  $x$

$$-\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{v,A}}\right) = \frac{T - T_{v,A}}{T^2_{v,A}} = \frac{R}{\Delta_v H_A} x'' -$$

↑  
если  $\Delta T = T - T_{v,A}$  мало

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя:

$$\Delta_v T = \frac{RT_v^2 x}{\Delta_v H} = \frac{RT_v^2 M_A m}{\Delta_v H} = K_{\Delta} \cdot m,$$

где  $m$  – моляльность раствора,  $K_{\Delta}$  – эбулиоскопическая постоянная растворителя,  $x$  – мольная доля растворенного вещества,  $\Delta_v H$  – энтальпия испарения растворителя,  $T_v$  – температура кипения растворителя,  $M_A$  – молярная масса растворителя.

Аналогично получается уравнение, описывающее понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя:

$$\Delta_m T = \frac{RT_m^2 x}{\Delta_m H} = \frac{RT_m^2 M_1 m}{\Delta_m H} = K_K \cdot m,$$

где  $K_K$  – криоскопическая постоянная растворителя,  $\Delta_m H$  – энтальпия плавления растворителя,  $T_m$  – температура плавления растворителя.

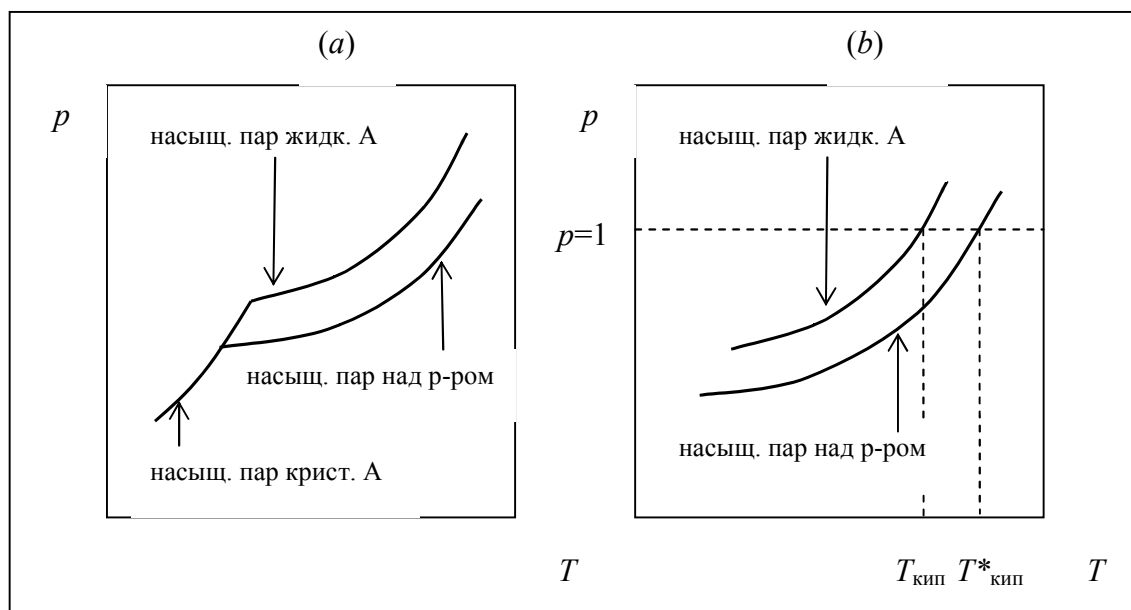


Рис.7.2. Понижение температуры кристаллизации (а) и повышение температуры кипения (б) разбавленных растворов

## Осмоз

Из уравнения Ван-дер-Ваальса также может быть выведено уравнение, описывающее транспорт растворителя в системах, разделенных мембранами. Если раствор и растворитель разделить мембраной, пропускающей только молекулы растворителя, то из-за неравенства химических потенциалов растворителя по обе стороны мембраны возникает поток растворителя. *Осмотическим давлением* называют минимальное давление, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить этот процесс. С точки зрения термодинамики, самопроизвольный процесс переноса растворителя будет происходить до тех пор, пока не выровняются химические потенциалы подвижного компонента (растворителя) с обеих сторон мембраны, т.е. до тех пор, пока химический потенциал компонента не перестанет изменяться под влиянием избытка давления на раствор по сравнению с давлением на растворитель. Осмотическое давление раствора показывает, какое гидростатическое давление надо приложить к раствору, чтобы повысить потенциал растворителя до его значения в чистом растворителе.

Рассмотрим раствор (") и растворитель ('), находящиеся в равновесии при разных давлениях. Примем следующие допущения:

- температура постоянна,  $dT = 0$
- $x' = 0$ ,  $dx' = 0$ ,  $\bar{V}'_A = V_{A,m}$ , так как с одной стороны мембраны присутствует только чистый растворитель,
- $x'' \ll 1$ , т.е. раствор разбавлен

В этом случае уравнение Ван-дер-Ваальса для подвижного компонента А – растворителя принимает вид:

$$V_{A,m} dp' - \bar{V}''_A dp'' = -\frac{RT}{1-x''} dx''$$

Если принять, что парциальный мольный объем растворителя в разбавленном растворе практически не отличается от мольного объема растворителя, а разность  $p'' - p'$  есть осмотическое давление,  $\pi$ , то

$$-V_{A,m} d\pi = -\frac{RT}{1-x''} dx''$$

При интегрировании этого уравнения получаем:

$$-V_{A,m} \pi = RT \ln(1-x'')$$

Разлагая логарифмическую функцию в ряд и ограничиваясь первым членом, приходим к уравнению

$$\pi = -\frac{RT}{V_{A,m}} \ln(1-x) = \frac{RT}{V_{A,m}} \left( x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \right) \approx \frac{RT}{V_{A,m}} x$$

$$\frac{RT}{V_{A,m}} x = \frac{RT}{V_{A,m}} \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{RT}{V_{A,m}} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{RT n_2}{V} = cRT .$$

Последнее равенство получило название *уравнения Вант-Гоффа*. Оно носит приближенный характер и удовлетворительно выполняется для разбавленных растворов. Все выведенные выше формулы описывают так называемые «*коллигативные свойства*» растворов, т.е. свойства, не зависящие от природы растворенных веществ, а только от их количества. Эти закономерности первоначально были обнаружены

экспериментально; рассматривая их термодинамический вывод, следует особо обратить внимание на принятые допущения. Все эти выражения приближенны и выполняются тем точнее, чем ближе к идеальным свойства реальным растворов.

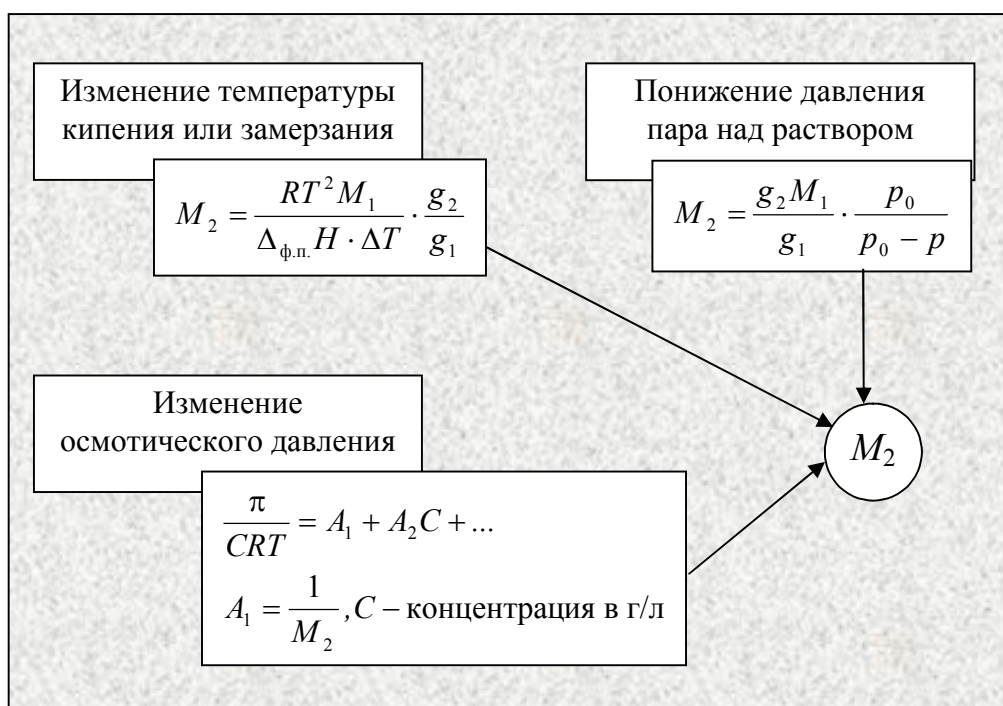
С проявлениями коллигативных свойств мы постоянно сталкиваемся в повседневной практике

### Примеры

В биохимических исследованиях коллигативные свойства часто используют при определении молярных масс белков и других полимерных молекул (см. схему). На схеме через  $g_1$  и  $g_2$  обозначены навески растворителя и растворенного вещества:

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2}, \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1} \quad \text{и} \quad x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}$$

Как видно из схемы, любое из коллигативных свойств может быть использовано для определения молярной массы. Перед тем как решать, которое из них выбрать, необходимо оценить преимущества и недостатки, связанные с измерением данного свойства и использованием того или иного растворителя. Так, понижение точки замерзания 0.01 m водного раствора составляет всего лишь 0.0186 К, в то время как осмотическое давление – 170.24 мм. После разбавления в 50 раз осмотическое давление еще можно будет измерить с достаточной точностью, чего нельзя сказать об измерении температуры. Поэтому при определении молярной массы белков обычно используют осмос.



### Эффект Гиббса-Доннана

Как уже говорилось, уравнение Вант-Гоффа является предельным и выполняется удовлетворительно только для разбавленных растворов. Но это не единственное ограничение его использования. Дело в том, что в физиологическом растворе помимо молекул белков есть еще и небольшие ионы неорганических солей. Диффузия их через мембраны, проницаемые не только для молекул воды, но и для ионов, приводит к дополнительному увеличению осмотического давления. Это эффект называется *эффектом Гиббса-Доннана*. Значение этого эффекта в жизнедеятельности организма

чрезвычайно велико, так как именно мембраны такого типа являются структурным компонентом циркуляторных систем организма. В рамках настоящего курса мы рассмотрим описание этого эффекта на качественном уровне.

Рассмотрим систему при некотором значении pH, при котором белок может быть представлен в виде  $R^-Na^+$  (при значениях pH выше изоэлектрической точки белок будет анионом). Весь белок находится в растворе с внутренней стороны мембраны и не может проходить через нее. В качестве второго раствора выберем раствор NaCl, так чтобы сначала все тоны  $Na^+$  и  $Cl^-$  находились с внешней стороны мембраны (см. рис.7.3).

Мембрана проницаема для малых ионов, поэтому ионы хлора будут двигаться, стремясь равномерно распределиться по всему объему. Каждый ион хлора, проходящий через мембрану должен сопровождаться ионом натрия, иначе с внешней стороны мембраны будет накапливаться положительный заряд, препятствуя дальнейшему протеканию процесса. Белок не может диффундировать и остается внутри мембраны. Если обозначить через  $x$  количество перешедших ионов хлора, то равновесное распределение веществ в системе будет выглядеть следующим образом (см. рис.7.3). При равновесии должны быть равны электрохимические потенциалы заряженных частиц (вспомнить полные потенциалы) и соблюдаться условие электронейтральности. С учетом этого получается

$$x = \frac{[Na^+]_{внеш}^2}{[Na^+]_{внут} + 2[Na^+]_{внеш}}$$

Полученное уравнение позволяет рассчитывать равновесные концентрации веществ по обе стороны мембраны.

Примеры

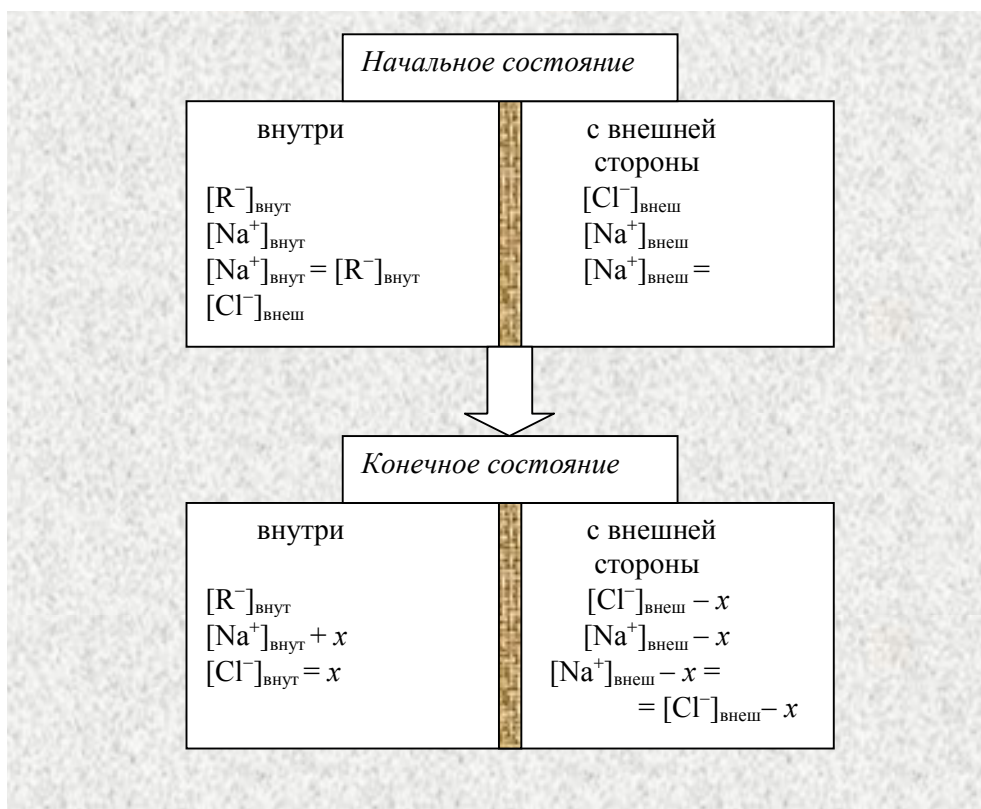


Рис.7.3. Равновесие Гиббса-Доннана.

До сих пор мы рассматривали фазовые равновесия, когда одна из равновесных фаз содержала только один компонент. Не меньший практический интерес представляют и равновесия жидкость – пар, когда оба компонента летучие, т.е. присутствуют в обеих фазах. В этом случае пар будет содержать компоненты А и В, но состав его будет отличаться от состава исходного раствора. Зависимость состава пара от состава раствора и общего давления характеризуется двумя законами, открытыми Д.П.Коноваловым (1881 г.) и носящими его имя:

*Повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе всегда вызывает увеличение его относительного содержания и в паре. В бинарной системе пар обогащен по сравнению с жидкостью тем компонентом, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.*

*Точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают растворам, состав которого одинаков с составом равновесного с ним пара.*

Растворы, у которых составы пара и жидкости совпадают, называются *азеотропами*. Оба закона Коновалова – законы эмпирические, но справедливость их можно показать с помощью обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса.

На диаграммах, представляющих зависимость температур кипения от состава раствора, обычно строят две кривые, одна из которых связывает температуры кипения с составом жидкой фазы, другая – с составом пара (см. рис.7.4)

Различие в составах равновесных жидкости и пара лежит в основе метода разделения раствора на составляющие вещества – дистилляции или перегонки. Разделение осуществляется, в общем, тем легче, чем больше различаются по составу равновесные жидкость и пар. Если в системе не образуется азеотропов, то двойную смесь можно разделить на исходные компоненты путем дистилляции. Если образуется азеотроп, то в результате перегонки можно получить один из компонентов и смесь азеотропного состава (рис.7.5).

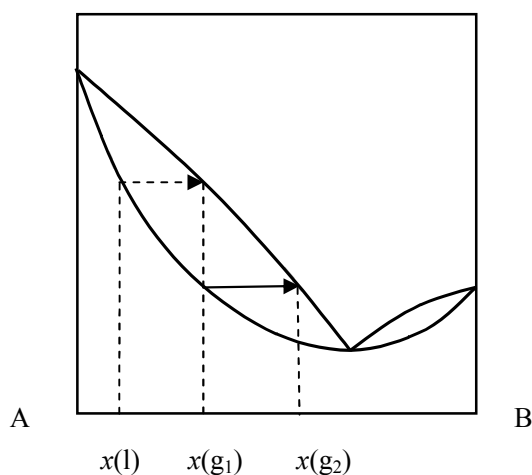


Рис.7.5. Диаграмма состав – температура кипения системы с азеотропом



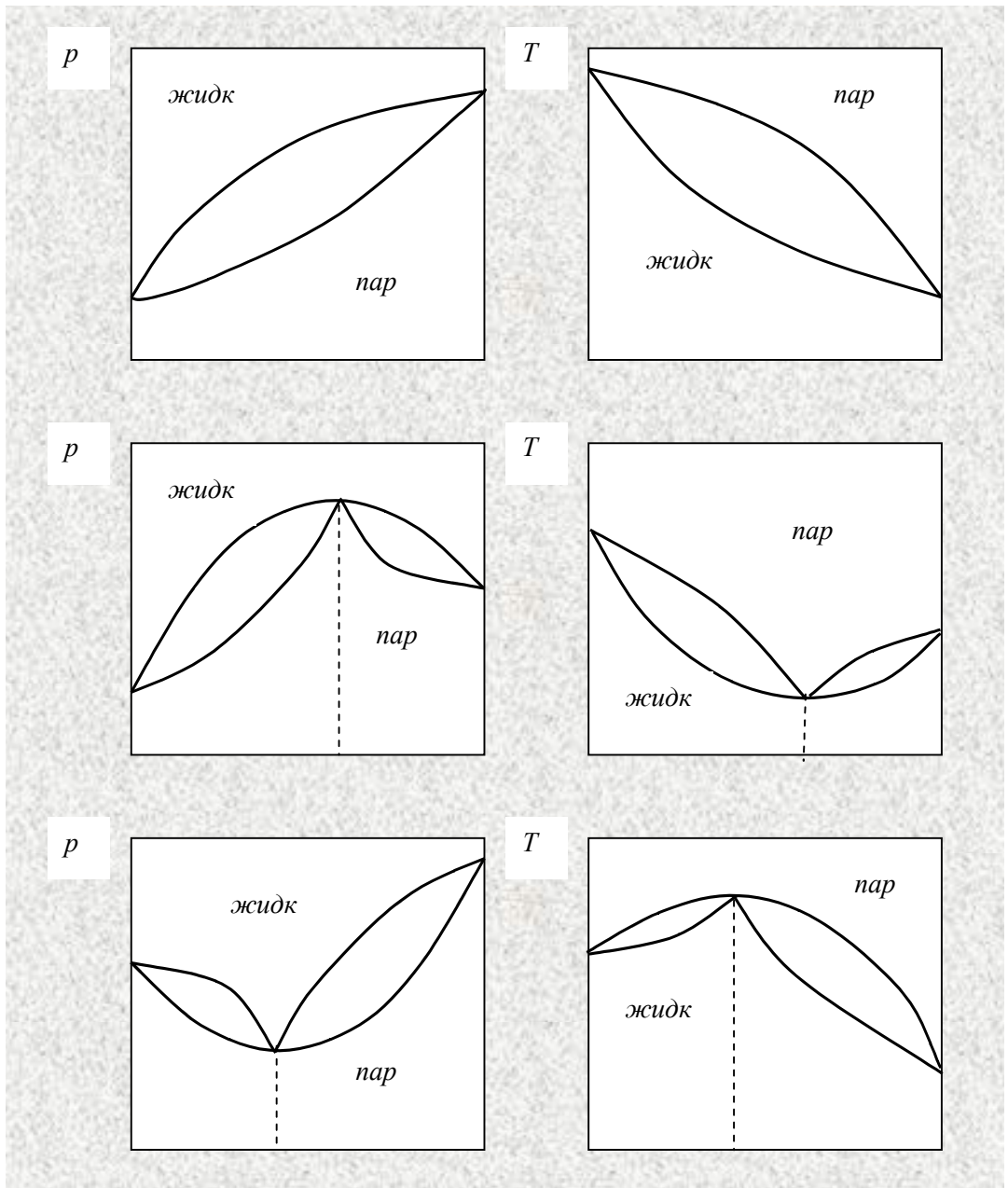


Рис.7.4. Диаграммы состав – давление пара и состав - температура кипения различных типов систем

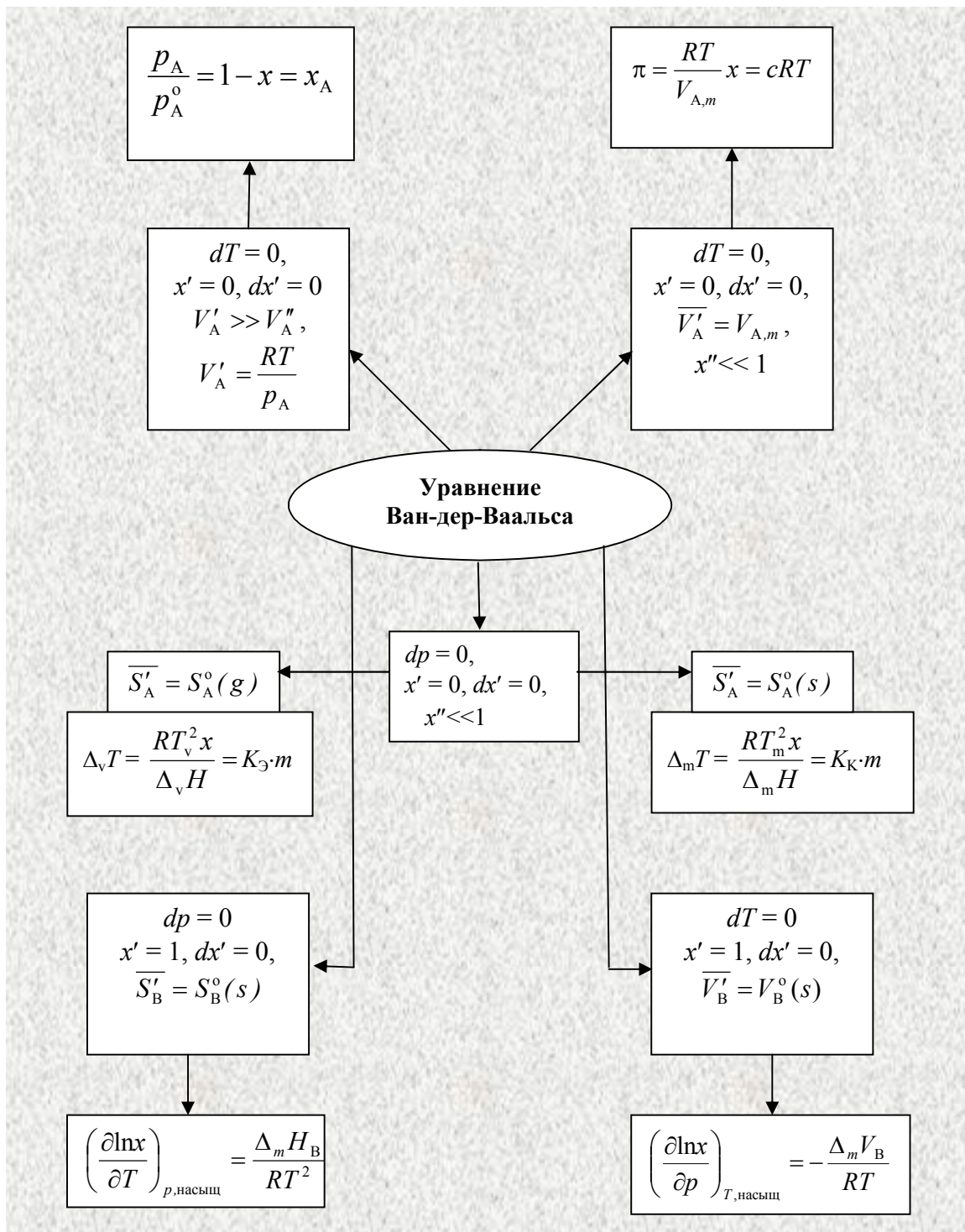


Схема вывода уравнений, описывающих коллигативные свойства растворов, из обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса