

Лекция 9.

П. стр.97-103, Э. стр. 294-297, стр.311-315

Термодинамика двухкомпонентных систем. Растворы.

Выражение для энергии Гиббса двухкомпонентной системы имеет вид:

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (1)$$

Разделим на сумму молей $n_1 + n_2$, получаем

$$\frac{G}{n_1 + n_2} = G^* = \mu_1 \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \mu_2 \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \mu_1 x_1 + \mu_2 (1 - x_1) \quad (2)$$

G^* - среднемольная энергия Гиббса, x_1 - мольная доля первого компонента, $x_2 = (1 - x_1)$ - мольная доля второго компонента.

В закрытой двухкомпонентной системе химический потенциал и энергия Гиббса зависят от трех переменных: температуры, давления и состава x_1 . Построим график зависимости среднемольной энергии Гиббса от состава при постоянных температуре и давлении (рис. 1а,б):

Пунктирная прямая на графике (рис. 1а), соединяющая точки

$$G^*(x_1 = 1) = \mu_1(\text{чист.}, x_1 = 1) \text{ и } G^*(x_1 = 0) = \mu_2(\text{чист.}, x_1 = 0)$$

описывает среднемольную энергию Гиббса гетерогенной смеси двух чистых несмешивающихся компонентов:

$$G^*(x_1) = \mu_1(\text{чист.}, x_1 = 1)x_1 + \mu_2(\text{чист.}, x_1 = 0)(1 - x_1)$$

Если компоненты смешиваются и образует истинный гомогенный раствор, т.е. фазу раствора, то G^* для такого раствора лежит ниже пунктирной прямой при любом значении x_1 .

Раствор образуется из гетерогенной смеси самопроизвольно, значит, по Второму закону при постоянных температуре и давлении процесс образования раствора должен сопровождаться падением энергии Гиббса.

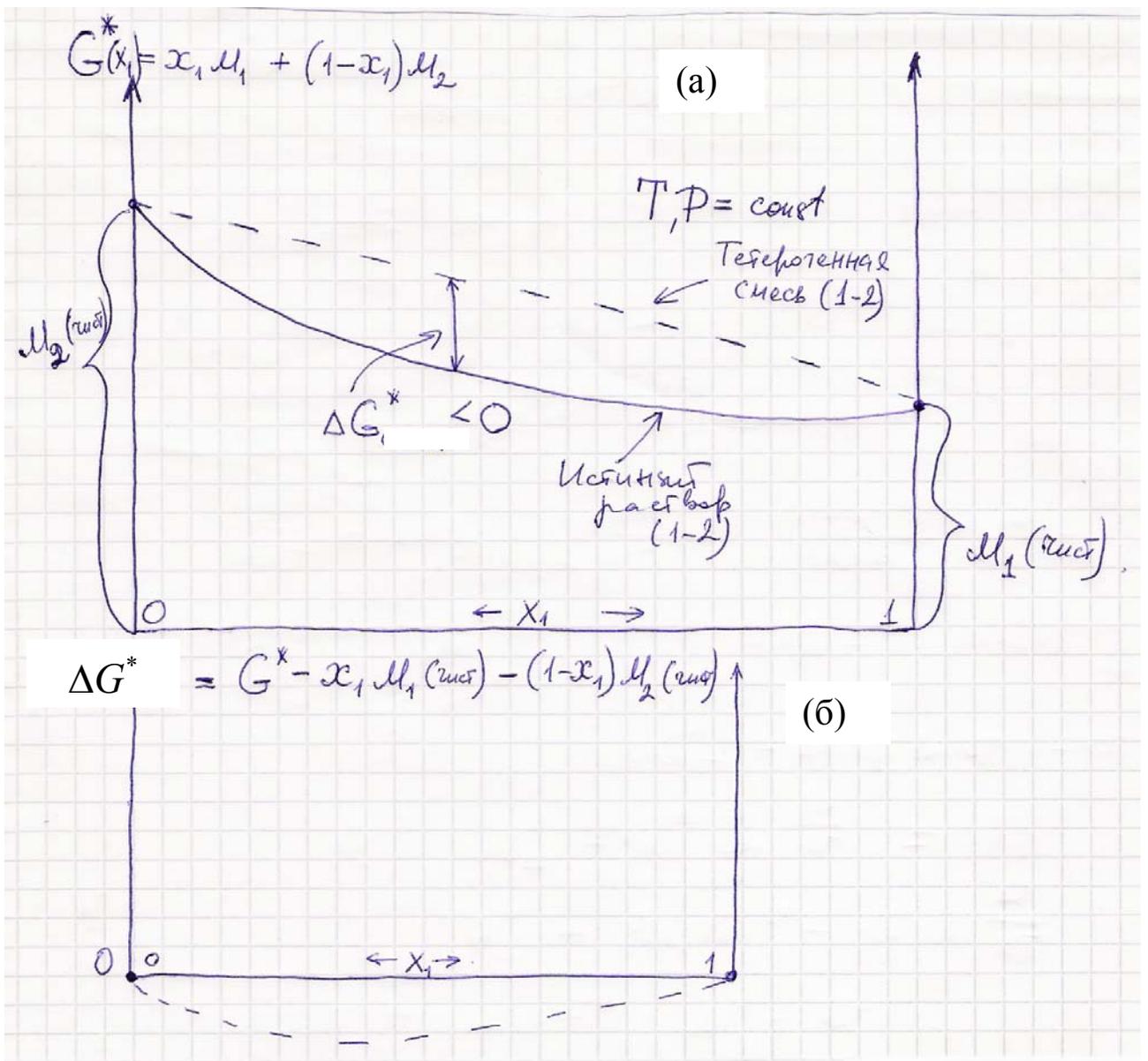


Рис. 1.(а) Среднемольная энергия Гиббса раствора; (б) Среднемольная энергия Гиббса смешения раствора, как функции состава.

Энергией Гиббса образования раствора или энергией Гиббса смешения называется величина:

$$\Delta G^*(x_1) = \{ \mu_1(x_1) - \mu_1(\text{чист.}, x_1 = 1) \} x_1 + \{ \mu_2(x_1) - \mu_2(\text{чист.}, x_1 = 0) \} (1 - x_1),$$

$$p, T = \text{const}$$

(3)

Энергия Гиббса смешения – это разность между $G^*(x_1)$ и энергией Гиббса гетерогенной смеси, состоящей из чистых компонентов 1 и 2. $\Delta G^*(x_1)$ всегда меньше нуля, иначе раствор не образуется.

Энергия Гиббса $\Delta G^*(x_1)$ всегда строго вогнутая функция с положительной второй производной.

Для того, чтобы понять, как зависит энергии Гиббса смешения от состава, необходимо знать, как зависят от состава химические потенциалы.

Химические потенциалы компонента в жидких и твердых растворах.

Рассмотрим равновесие жидкость - пар в двухкомпонентной системе.

а) Над чистым компонентом 1; при $x_1 = 1$; б) над раствором состава x_1 .

В обоих случаях:

$$T(\text{газ}) = T(\text{жидк}); p(\text{газ}) = p(\text{жидк});$$

$$\mu_1(\text{жидк}) = \mu_1(\text{газ}).$$

В случае б) дополнительно выполняется условие $\mu_2(\text{жидк}) = \mu_2(\text{газ})$

Запишем равенство для химических потенциалов компонента 1 в случаях а) и б) и воспользуемся известной нам формой записи химического потенциала для идеального газа:

$$\mu_1(\text{жидк}, x_1 = 1) = \mu_1^0(\text{газ}) + RT \ln \left(\frac{p(x_1 = 1)}{p^0 = 1 \text{ bar}} \right)$$

$$\mu_1(\text{жидк}, x_1) = \mu_1^0(\text{газ}) + RT \ln \left(\frac{p(x_1)}{p^0 = 1 \text{ bar}} \right)$$

откуда:

$$\mu_1(\text{жидк}, x_1) = \mu_1(\text{жидк}, x_1 = 1) + RT \ln \left(\frac{p(x_1)}{p(x_1 = 1)} \right) \quad (4)$$

(если пар - неидеальный газ, то $\{p(x_1) / p(x_1=1)\}$ нужно заменить на $\{f(x_1) / f(x_1=1)\}$).
Полученное соотношение позволяет 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

$$p(x_1) = p(x_1=1) \cdot x_1 \quad (5)$$

Закон выполняется во всем интервале концентраций для т.н. *идеальных растворов*, которых в природе почти нет. (Возможный пример идеального раствора - $\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$).

Идеальность требует одинакового взаимодействия между компонентами. Однако, закон выполняется при $x_1 \Rightarrow 1$ практически для всех компонентов бинарных жидких и твердых растворов.

Закон Генри: Над разбавленными растворами при $x_1 \Rightarrow 0$, выполняется условие

$$p(x_1) = k \cdot x_1 \quad (6)$$

где k - константа Генри, зависящая от температуры, но не зависящая от состава. k имеет размерность давления.

Принимая во внимание закон Рауля, можно записать для гипотетического идеального раствора:

$$\mu_1(\text{жидк}, T, p, x_1) = \mu_1^0(\text{жидк}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln x_1 \quad (7)$$

где x_1 - мольная доля первого компонента в растворе. Формула (7) работает для систем с любым числом компонентов.

Обратите внимание, что стандартное значение химического потенциала,

$\mu_1^0(\text{жидк}, T, p, x_1 = 1)$ равно химическому потенциалу чистого жидкого компонента 1, зависит от внешнего давления, поскольку давление в этом случае не фиксировано.

Для химического потенциала компонента в реальном растворе запишем:

$$\mu_1(\text{жидк}, T, p, x_1) = \mu_1^0(\text{жидк}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln a_1(x_1) \quad (8)$$

где a_1 - безразмерная величина, которая называется *термодинамической активностью*

компонента 1. Величина $\mu_1^0(\text{жидк}, T, p, x_1 = 1)$ в уравнениях (7) и (8) – одинакова.

Здесь вновь используется идея Льюиса. Вспомните выражения для химических потенциалов идеального и реального газов!

Активность связана с концентрацией выражением:

$$a_1(p, T, x_1) = \gamma(p, T, x_1) \cdot x_1 \quad (9)$$

где $\gamma(p, T, x_1)$ - коэффициент активности.

Сравним уравнения (4) и (8), получим:

$$a_1(x_1) = \frac{p_1(x_1)}{p_1(x_1 = 1)} \quad (10)$$

Уравнение (10) позволяет экспериментально определять активность. Для этого нужно измерить давление компонента 1 над «чистым» компонентом 1, и парциальное давление компонента 1 над составом x_1 .

Для химического потенциала компонента в области, где выполняется закон Генри, можно записать:

$$\begin{aligned} \mu_1(\text{жидк.}, T, p, x_1) &= \mu_1^0(\text{жидк.}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln \gamma_1 + RT \ln x_1 = \\ &= \mu_1^0(\text{жидк.}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln \left(\frac{kx_1}{p_1(x_1 = 1)} \right) = \\ &= \mu_1^0(\text{жидк.}, T, p, x_1 = 1) + RT \ln \left(\frac{k}{p_1(x_1 = 1)} \right) + RT \ln x_1 = \\ &= \mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p) + RT \ln x_1 \end{aligned} \quad (11)$$

при $x_1 \rightarrow 0, \gamma_1 \rightarrow \text{const} = \frac{k}{p_1(x_1 = 1)}$,

В (11) введено новое значение стандартного химического потенциала

$$\mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p) = \mu_1^0(\text{жидк.}, T, p) + RT \ln \frac{k}{p_1(x_1 = 1)} \quad (12)$$

Стандартный потенциал $\mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p)$ определяется строго соотношением

$$\mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \left\{ \mu_1(\text{жидк.}, T, p) - RT \ln x_1 \right\} \quad (13)$$

Очевидно, что $\mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p)$ зависит от растворителя, в котором растворен компонент 1.

Обсуждение определения стандартного химического $\mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p)$..

Используя новое стандартное значение химического потенциала, можно ввести и новую активность:

$$\mu_1(\text{жидк.}, T, p) = \mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p) + RT \ln a_1^\otimes = \mu_1^0(\text{жидк.}, T, p) + RT \ln a_1^0 \quad (14)$$

В (14) слева – реальное значение химического потенциала компонента 1 в растворе. Справа – два возможных представления этого потенциала при различном выборе стандартных химических потенциалов. В зоне действия закона Рауля получаем

$$\mu_1(\text{жидк.}, T, p) = \mu_1^0(\text{жидк.}, T, p) + RT \ln x_1 \quad (15)$$

$$x_1 \rightarrow 1, a_1^0 \rightarrow x_1, \gamma_1^0 \rightarrow 1$$

В разбавленном растворе, когда справедлив закон Генри

$$\mu_1(\text{жидк.}, T, p) = \mu_1^\otimes(\text{жидк.}, T, p) + RT \ln x_1 \quad (16)$$

$$x_1 \rightarrow 0, a_1^\otimes \rightarrow x_1, \gamma_1^\otimes \rightarrow 1$$

Выбор стандартного химического потенциала – в руках исследователя. Делается удобный выбор. Удобство определяется условиями задачи.

Различные выражения для химического потенциала μ и стандартных химических потенциалов μ^0 собраны в таблице.

Таблица. Формы записи химического потенциала в различных фазах.

Фазы	μ	Станд. μ	Основа формы записи	$\mu^0=f(T,p)$
Газ:	$\mu_j(T,p) =$			
ид.	$\mu^0(T) + RT \ln(p/p^0)$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p=p^0=1\text{бар})$	Ур=ние Мен.-Клап.	$(d\mu^0/dT)_p = -S^0$
реал.	$\mu^0(T) + RT \ln(f(p,T)/p^0)$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p=p^0=1\text{бар})$	Идея Льюиса	$(d\mu^0/dp)_T = 0$
Ж.,тв:	$\mu_j(T,p,x) =$			
ид.	$\mu^0(T, p) + RT \ln x_j$	$\mu^0(T, p, x_j=1)$	Закон Рауля	$(d\mu^0/dT)_p = -S^0$
реал.	$\mu^0(T, p) + RT \ln a(p,T,x_j)$	$\mu^0(T, p, x_j=1)$	Идея Льюиса	$(d\mu^0/dp)_T = V^0$
Ж.,тв:	$\mu_j(T,p,x) =$			
реал.	$\mu^0(T, p) + RT \ln a^0(p,T,x_j)$	$\mu^0(T, p) =$ $\lim \{ \mu - RT \ln x_j \}$ при $x_j \rightarrow 0$	Закон Генри Идея Льюиса	$(d\mu^0/dT)_p = -S^0$ $(d\mu^0/dp)_T = V^0$

Термодинамика растворов. Свойства идеальных растворов.

(Внимание! В этом разделе всюду использованы стандартные химические потенциалы

$\mu_1^0(\text{жидк}, T, p, x_1 = 1)$ и $\mu_2^0(\text{жидк}, T, p, x_1 = 0)$).

Из соотношений (3) и (8) можно получить выражение:

$$\Delta G^*(x_1) = \{ RT \ln(a_1^0) \} x_1 + \{ RT \ln a_2^0(x_1) \} (1 - x_1) \quad (17)$$

Для идеального раствора (закон Рауля выполняется для обоих компонентов) получаем:

$$\Delta G^*(x_1) = \{ RT \ln x_1 \} x_1 + \{ RT \ln(1 - x_1) \} (1 - x_1) \quad (18)$$

Точно такое же выражение получается для смеси двух идеальных газов.

С помощью уравнения Гиббса-Дюгема можно показать, что если для одного из компонентов выполняется закон Рауля, то для второго справедлив либо закон Рауля, либо закон Генри.

Введем понятие *среднемольной* энтропии смешения:

$$\Delta S^* = - \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (19)$$

энтальпии смешения:

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (20)$$

и объема смешения:

$$\Delta V^* = \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (21)$$

Для идеального раствора получаем:

$$\Delta S^* = - \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_{p,x} = - \{ R \ln x_1 \}^* x_1 + \{ R \ln (1-x_1) \}^* (1-x_1) \quad (22)$$

$$\Delta H^* = 0, \quad \Delta V^* = 0 \quad (23)$$

В идеальном жидком и твердом растворе компоненты взаимодействуют, но энергии взаимодействия А-А, В-В и А-В одинаковы. Частицы А и В должны иметь одинаковый размер.

В общем случае энтальпии и энтропии смешения могут иметь любой знак. Энергия Гиббса смешения должна быть отрицательной.

Для идеального раствора энтропия смешения рассчитывается по простой формуле (22).

Представим себе две порции одинаковой, идеальной жидкости (1=2), разделенной перегородкой. Перегородка снимается. Жидкости из левой и правой части перемешают. Кажется очевидным, что любая функция смешения в этом случае должна быть равна нулю, однако для энтропии смешения получаем тот же результат, что и при смешении разных жидкостей, в частности, при $x_1 = 0.5$.

$$\Delta S^*_{\text{смеш}} = R \ln 2$$

Этот результат называют *парадоксом Гиббса*.

Термодинамическая классификация растворов.

Регулярными называются растворы, у которых

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

т.е. энтропия смешения такая же, как и у идеальных растворов, а ΔH^* отлична от нуля. Как правило, это небольшая положительная величина. Для регулярных растворов

$$\Delta H^* = RT \{ (\ln \gamma_1)^* x_1 + (\ln \gamma_2)^* (1-x_1) \} \quad (24)$$

Можно ввести понятие *избыточных функций смешения*. Это разности между функциями смешения реальных и идеальных растворов:

$$\begin{aligned} \Delta G^*_{\text{изб}} &= \{ RT \ln \{ a_1 / x_1 \}^* x_1 + \{ RT (\ln a_2 / (1-x_1)) \}^* (1-x_1) \} = \\ &= \{ RT \ln \gamma_1 \}^* x_1 + \{ RT \ln \gamma_2 \}^* (1-x_1) \end{aligned} \quad (25)$$

Для регулярного раствора $\Delta S^*_{\text{изб}} = 0$; $\Delta H^* = \Delta H^*_{\text{изб}}$

Регулярный раствор на молекулярном уровне описывается моделью Хилденбранда. Помимо идеальной энтропии смешения, здесь вводится выражение для энтальпии смешения:

$$\Delta H^* = A ((1-x_1)^* x_1) \quad (26)$$

или

$$RT (\ln \gamma_1) = A^* (1-x_1)^2, \quad RT (\ln \gamma_2) = A^* x_1^2 \quad (26a)$$

Уравнение (26) можно получить, подставив (26a) в (25):

В оригинальной работе Хилденбранда с помощью модели регулярных растворов были описаны растворы йода в алканах, т.е. типичные жидкие растворы неэлектролитов. Тем не менее, модель успешно используется и для описания, например, твердых растворов металлов. Формула для энтальпии смешения выводится в предположении о том, что компоненты бинарного раствора взаимодействуют за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, которые пропорциональны r^{-6} . Это - слабое взаимодействие, которое проявляется только на коротких расстояниях.

У *атермальных* растворов энтальпия смешения равна нулю, а энтропия смешения отличается от идеальной и *больше* ее.

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

Модель описывает растворы полимеров в мономерах. Молекула полимера может располагаться в растворе различными способами, менять конфигурацию цепи. Возрастает число способов расположения в растворе - возрастает энтропия. Вспомним формулу:

$$S = k \ln W$$

Совершенно другие модели нужны для описания растворов электролитов, где компоненты взаимодействуют за счет электрических сил, которые пропорциональны Γ^{-2} , а не Γ^{-6} . Для произвольного неидеального раствора $\Delta G^*(p, T, x_1)$ должно быть меньше нуля. Остальные функции смешения могут иметь любой знак, и даже могут менять знак при изменении мольной доли (см. рис. 2).

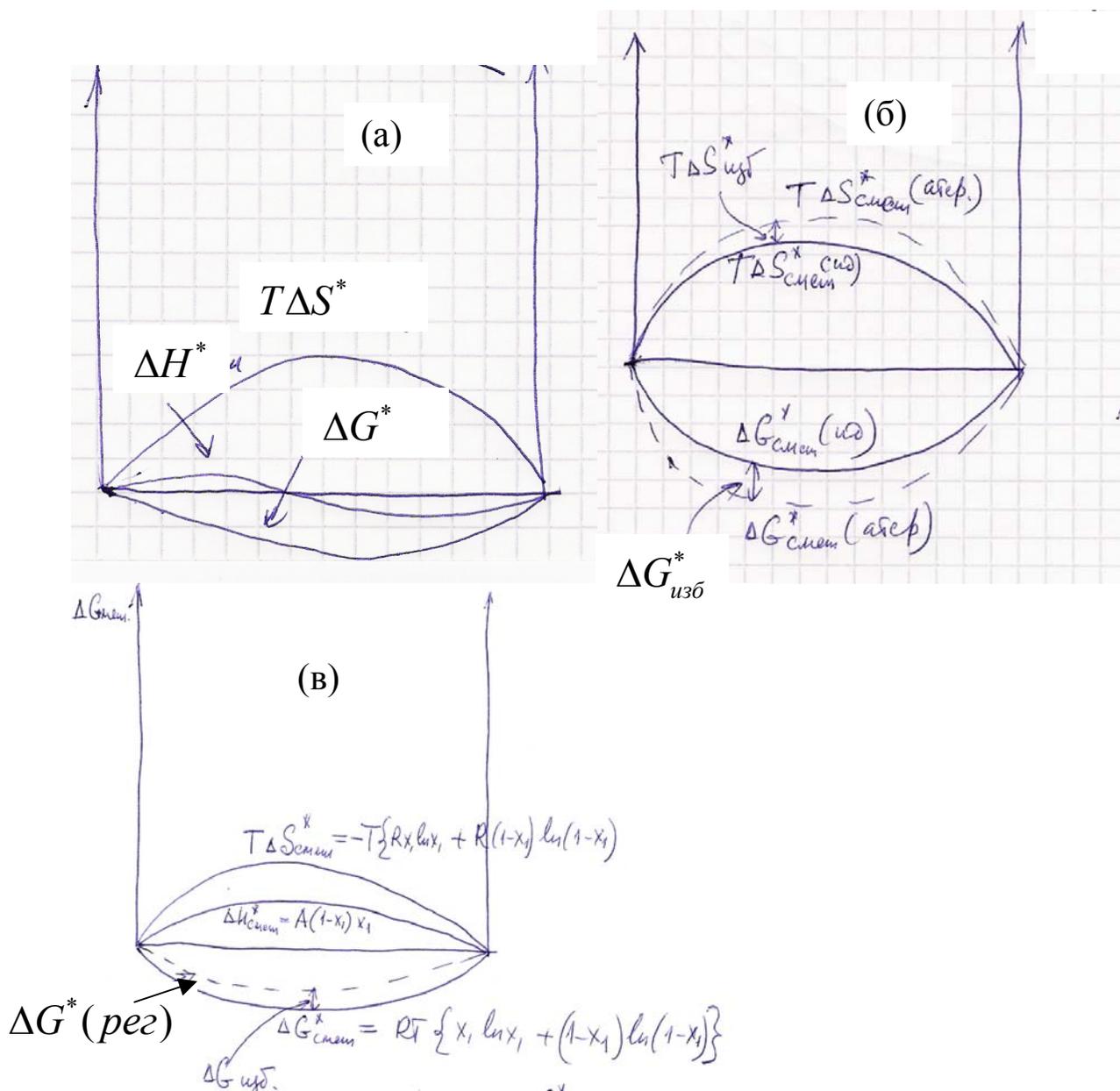


Рис.2. Зависимости функций смешения от состава: (а) – произвольный бинарный раствор; (б) – идеальный и атермальный растворы; (в) – идеальный и регулярный растворы.