

ЛЕКЦИЯ 9

Многокомпонентные системы; концентрации; условия равновесия гомогенной системы; правило фаз Гиббса; идеальные и неидеальные растворы; растворимость; примеры диаграмм состояния бинарных систем; скорость химической реакции; закон действующих масс; принцип детального равновесия; элементы термодинамики;

Химическая работа: $\delta W_{ch} = -\sum_{k=1}^n \mu_k dM_k$ При добавлении массы к системе работа совершается над системой

$$G = \sum_{k=1}^n \mu_k M_k = \mu_n M_n + \sum_{k=1}^{n-1} \mu_k M_k = \mu_n \left(M - \sum_{k=1}^{n-1} M_k \right) + \sum_{k=1}^{n-1} \mu_k M_k = \mu_n M + \sum_{k=1}^{n-1} (\mu_k - \mu_n) M_k = M \left(\mu_n + \sum_{k=1}^{n-1} (\mu_k - \mu_n) C_k \right)$$

$$M = \sum_{k=1}^n M_k \quad C_k = \frac{M_k}{M}$$

Аналогично: $N = \sum_{k=1}^n N_k \quad G = N \left(\bar{\mu}_n + \sum_{k=1}^{n-1} (\bar{\mu}_k - \bar{\mu}_n) y_k \right); \quad y_k = \frac{N_k}{N} = \frac{n_k}{N/V}$

Массовые концентрации или массовые доли

$$C_k = \frac{M_k}{\sum_{i=1}^n M_i} = \frac{\rho_k}{\rho} = \frac{\text{масса компонента } k}{\text{масса смеси}} \quad (5)$$

$$0 \leq y_k \leq 1; \quad 0 \leq C_k \leq 1 \quad (6)$$

Средний молярный вес смеси $m_{cp} = \rho/n; n = \frac{N}{V}; N = \sum_{k=1}^n N_k$ (7) Суммарное число частиц (молей)

Между массовыми и молярными концентрациями легко установить простые соотношения.

Используя равенства (3), (5), (7) и определения концентраций, можем записать

$$m_{cp} = \frac{\rho}{n} = \frac{\sum \rho_k}{n} = \frac{\sum M_k}{nV} = \frac{\sum m_k N_k}{nV} = \sum_{k=1}^n y_k m_k; \quad (8) \quad y_i = \frac{N_i}{N} = \frac{M_i/m_i}{\sum_{k=1}^n M_k/m_k} \quad (9)$$

Разделив числитель и знаменатель в (9) на сумму всех масс, найдем

$$y_i = \frac{C_i/m_i}{\sum_{k=1}^n C_k/m_k} \quad (10)$$

Легко установить равенство:

$$C_i = \frac{M_i}{M} = \frac{y_i m_i}{\sum_{k=1}^n y_k m_k} \quad (11)$$

Мы пришли к такому понятию, как **«концентрации»**

•Если одного из веществ в смеси значительно больше, чем других, то такую смесь называют **раствором** остальных веществ в этом преобладающем растворителе. Прочие вещества называются растворенными веществами. **Числом независимых компонент** системы или раствора называют число веществ, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно.

$$N = N_A + N_B; \quad y_A = \frac{N_A}{N}; \quad y_B = \frac{N_B}{N} = 1 - y_A$$

В системе из двух видов частиц независима только одна концентрация

Многокомпонентная система: $N_k = M_k/m_k$

Молярные концентрации

$$y_k = \frac{N_k}{\sum_{i=1}^n N_i} = \frac{\text{число молей компонента } k}{\text{число молей всех компонентов}} \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^n y_k = 1 \quad (2)$$

$$\sum_{k=1}^N M_k = M; \quad \sum_{k=1}^N \frac{M_k}{V} = \frac{M}{V}; \quad \rho = M/V; \quad \rho_k = M_k/V$$

- плотность смеси
- парциальные плотности компонентов

$$\sum_{k=1}^N \rho_k = \rho; \quad (3) \quad \sum_{k=1}^N C_k = \sum_{k=1}^N \frac{\rho_k}{\rho} = \sum_{k=1}^N \frac{M_k}{M} = 1 \quad (4)$$

- массовые концентрации

Уравнения Гиббса

В общем случае появляется дополнительная работа – сверх работы расширения

$$dW = PdV - \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

При добавлении вещества в систему работа совершается над системой

$$U = U(S, V, N_k)$$

$$dU = \theta dS - PdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

$$F = F(\theta, V, N_k) = U - TS$$

$$dF = -Sd\theta - PdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

$$G = G(\theta, P, N_k) = F + PV$$

$$dG = -Sd\theta + VdP + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

$$H = H(S, P, N_k) = U + PV$$

$$dH = \theta dS + VdP + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

$$G = \sum_{k=1}^n \mu_k N_k =$$

$$= \sum_{k=1}^n g_k N_k = \quad (12)$$

$$= \sum_{k=1}^n G_k N_k$$

Если N_k - моли, то парциальные энергии Гиббса измеряем в Дж/моль

$$F(\theta, V, N_1, N_2, \dots, N_k) = Nf\left(\theta, \frac{V}{N}, n_1, n_2, \dots, n_k\right)$$

Дифференцируем: $G = \sum_{k=1}^n \mu_k N_k \quad dG = \sum_{k=1}^n (\mu_k dN_k + N_k d\mu_k)$

Подставляем в уравнение Гиббса для G:

$$dG = \sum_{k=1}^n (\mu_k dN_k + N_k d\mu_k) = -Sd\theta + VdP + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k$$

Уравнение Гиббса-Дюгема

$$\sum_{k=1}^n N_k d\mu_k = -SdT + VdP \quad (13)$$

Мольные концентрации наиболее часто используются в химической термодинамике

В условиях постоянства температуры и давления

$$\sum_{k=1}^n N_k d\mu_k = 0 \quad (14)$$

Если в качестве меры количества вещества принята масса, то

$$dU = \theta dS - PdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dM_k$$

Разделим на общее число частиц:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k \implies$$

Удельное уравнение Гиббса

$$du = Tds - Pd\left(\frac{V}{N}\right) + \sum_{k=1}^n \mu_k dy_k \quad \text{Дж/моль}$$

Разделим на сумму всех масс:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^n \mu_k dM_k \implies$$

Удельное уравнение Гиббса

$$du = Tds - Pd\left(\frac{V}{N}\right) + \sum_{k=1}^n \mu_k dC_k \quad \text{Дж/кг}$$

Парциальные величины

Парциальная величина может быть образована для любой экстенсивной величины аналогичным образом

парциальная удельная и мольная энтропии

$$S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial M_i}\right)_{p_h, T, M_j, j \neq i}; \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{p_h, T, N_j, j \neq i} \quad (15)$$

$$(16) \quad \bar{G}_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right)_{N_i} \quad \text{Дж/моль}, \quad G_k = \left(\frac{\partial G}{\partial M_k}\right)_{M_i} \quad \text{Дж/кг} \quad \text{парциальная энергия Гиббса}$$

$$\implies G = \sum_k \bar{G}_k N_k = \sum_k G_k M_k \quad \text{Дж}$$

Если энергия Гиббса рассчитывается для единицы объема, то (делим равенства на V)

$$(17) \quad \frac{G}{V} = \sum_{k=1}^n \bar{G}_k n_k = \sum_{k=1}^n G_k \rho_k \quad \text{Дж/м}^3$$

$$n_i = \frac{N_i}{V} \quad (18) \quad \text{Моль/м}^3, \quad \rho_k = \frac{M_k}{V} \quad \text{Кг/м}^3$$

$$(19) \quad \frac{G}{\rho V} = \underline{g} = \sum_{k=1}^n G_k \frac{\rho_k}{\rho} = \sum_{k=1}^n G_k C_k \equiv \sum_{k=1}^n g_k C_k, \quad G_k \equiv g_k \quad \text{Дж/кг}$$

$$\frac{V}{\sum_{k=1}^n N_i} = \langle V \rangle = v \quad \text{определение среднего (удельного) мольного объема} \quad (20)$$

← Сумма молей всех компонентов, число которых n

Аналогично можем ввести **средние** (рассчитанные на 1 моль всех частиц, каждый вид которых характеризуется мольной долей) **значения** для других величин:

$$\frac{G}{\sum_{k=1}^n N_i} = \langle G \rangle \quad \text{среднее значение энергии Гиббса, рассчитанное на один моль, Дж/моль}$$

делим числитель и знаменатель на V и учитываем предыдущие равенства:

$$\langle G \rangle = \frac{G/V}{\sum_{k=1}^n \frac{N_i}{V}} = \frac{\sum_k \bar{G}_k N_k / V}{\sum_{k=1}^n \frac{N_i}{V}} = \frac{\sum_k \bar{G}_k n_k}{\sum_{k=1}^n n_i} = \sum_k \bar{G}_k y_k \equiv \sum_k \bar{g}_k y_k = \underline{\bar{g}}, \quad \bar{G}_k \equiv \bar{g}_k \quad (21)$$

Химическим потенциалам компонентов g_k и \bar{g}_k соответствуют различные концентрации.

Для других величин все соотношения устанавливаются совершенно аналогично

Расчет парциальных величин по средним

g, h, s, v, \dots величины, рассчитанные **на один моль** (для одного моля раствора) или средние величины

$g_i, h_i, s_i, v_i, \dots$ Такие же парциальные величины черту опускаем

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

В частном случае бинарного раствора $v = v(x_A, x_B) \longrightarrow dv = v_A dx_A + v_B dx_B$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$x_A + x_B = 1 \longrightarrow dx_A = -dx_B$$

$$dv = (v_B - v_A) dx_B \longrightarrow v_B = v_A + \left(\frac{dv}{dx_B} \right)_{T, p_h}$$

С другой стороны (в соответствии с предыдущим):

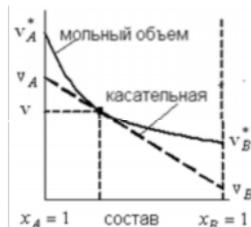
$$v = v_A x_A + v_B x_B = v_A (1 - x_B) + v_B x_B \longrightarrow v_A = \frac{v - v_B x_B}{1 - x_B}$$

Из _____ находим

$$v_B = v + (1 - x_B) \left(\frac{dv}{dx_B} \right)_{T, p_h} \quad (22)$$

Совершенно аналогично можем найти равенство

$$v_A = v - x_B \left(\frac{dv}{dx_B} \right)_{T, p_h} \quad (23)$$



v - объем моля раствора

Парциальные объемы v_A, v_B получаются при пересечении касательной (пунктир) к кривой v с прямыми $x_A = 1$ и $x_B = 1$. Величины v_A^* и v_B^* есть мольные объемы чистых компонентов.

Растворимость

● Раствор, содержащий наибольшее количество вещества, которое может в нем раствориться, называется **насыщенным**. Раствор называется **ненасыщенным**, если концентрация растворенного вещества в нем меньше. Чем в насыщенном растворе. Если же она по какой-то причине превысила концентрацию в насыщенном растворе, то такой раствор называют **пересыщенным**. Такие растворы метастабильны. В присутствии зародышей растворенного вещества избыток его выпадает из раствора.

● Концентрация насыщенного раствора может служить мерой способности рассматриваемого вещества растворяться в растворителе. Ее называют **растворимостью**.

● Растворы отличаются от химических соединений. Если в химические соединения вещества вступают в строго определенных пропорциях, то в растворах относительные количества веществ могут меняться в довольно широких пределах.

● Но растворы нельзя считать и механическими смесями атомов или молекул. Из-за взаимодействия последних растворы по некоторым признакам приближаются к химическим соединениям. **При растворении выделяется или поглощается тепло и изменяется объем**. Тепловой эффект зависит не только от количества растворенного вещества, но и от количества растворителя.

● Под **теплотой растворения** обычно понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении моля вещества в настолько большом количестве растворителя, что дальнейшее добавление растворителя уже не приводит к выделению или поглощению теплоты. Величины тепловых эффектов при растворении примерно лишь на порядок меньше соответствующих величин в химических реакциях.

Совершенно аналогично устанавливаются равенства:

$$\left. \begin{array}{l} s_A, s_B \text{ - парциальные энтропии} \\ s \text{ - энтропия 1 моля раствора} \end{array} \right\} \begin{cases} s_B = s + (1 - x_B) \left(\frac{ds}{dx_B} \right)_{T, p_h} \\ s_A = s - x_B \left(\frac{ds}{dx_B} \right)_{T, p_h} \end{cases}$$

$$\left. \begin{array}{l} h_A, h_B \text{ - парциальные энтальпии} \\ h \text{ - энтальпия 1 моля раствора} \end{array} \right\} \begin{cases} h_B = h + (1 - x_B) \left(\frac{dh}{dx_B} \right)_{T, p_h} \\ h_A = h - x_B \left(\frac{dh}{dx_B} \right)_{T, p_h} \end{cases}$$

и т.д.

Растворимость зависит от температуры.

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из насыщенного раствора и граничащего с ним растворимого вещества. Если ее нагреть, то равновесие нарушится. Согласно **принципу Ле-Шателье – Брауна**, для восстановления равновесия в системе должны начаться процессы, стремящиеся уменьшить это нагревание. Отсюда следует, что если тепловой эффект при растворении положителен, то часть растворенного вещества должна выпасть из раствора. Если же он отрицателен, то некоторое количество вещества должно перейти в раствор. **Следовательно, для веществ с положительным тепловым эффектом растворимость с температурой убывает, а для веществ с отрицательным тепловым эффектом, - возрастает.**

При **растворении газов в жидкостях и твердых телах** молекулы переходят из газа, где они слабо взаимодействуют друг с другом, в раствор, где они подвергаются сильному притяжению со стороны молекул растворителя. Поэтому в подавляющем большинстве случаев тепловой эффект при растворении газов положителен. Значит, **растворимость газов в жидкостях и твердых телах при постоянном давлении должна убывать с повышением температуры.**

При изменении давления равновесие между раствором и растворимым веществом также нарушается. При постоянной температуре с повышением давления растворимость газов увеличивается, при понижении – уменьшается, что опять же соответствует принципу Ле-Шателье – Брауна.

Газы в обычных условиях способны смешиваться между собой в любых пропорциях. Иными словами, каждый газ обладает неограниченной растворимостью в другом газе. Не существует насыщенных растворов одного газа в другом. Только при очень высоких давлениях, когда плотность газа приближается к плотности соответствующих жидкостей, в некоторых случаях наблюдается отступление от этого правила.

Растворимость твердых тел в жидкостях всегда ограничена. Что касается растворимости жидкости в других жидкостях, то здесь возможны оба варианта.

Твердые тела растворяются в других твердых телах достаточно редко (а тем более, неограниченно). Твердые растворы образуются в том случае, когда атомы различных элементов способны образовывать общую кристаллическую решетку. В настоящее время твердо установлено, что все металлы и соединения обнаруживают некоторую растворимость в твердом состоянии, причем большой интерес представляет вопрос о величине растворимости в каждом конкретном случае.

Неограниченная растворимость (например, медь-никель) в твердом состоянии возможна при наличии одинаковой кристаллической структуры у компонентов. Однако это условие является необходимым, но не достаточным (например, медь-серебро).

С точки зрения растворимости в твердом состоянии **химические соединения** можно сравнивать с чистыми компонентами.

Твердые растворы являются фазами переменного состава и, в принципе, могут быть образованы любым числом сплавляемых компонентов.

Правила Юм-Розери относительно растворимости в твердом состоянии:

1. Если различие в размерах атомов компонентов, образующих твердый сплав, превышает приблизительно 14-15%, то растворимость в твердом состоянии должна быть ограниченной. На основе анализа упругой энергии в твердом растворе это положение было подтверждено теоретически.

2. Образование устойчивых промежуточных соединений должно сужать область ограниченных твердых растворов. Вероятность образования таких соединений определяется химическим сродством компонентов и будет тем больше, чем более электроотрицательным окажется один, а электроположительным – другой.

3. Эмпирическое изучение показало, что во многих системах сплавов одним из наиболее важных факторов, определяющих величину растворимости в твердом состоянии и устойчивость промежуточных фаз, является электронная концентрация. Этот параметр обычно принято выражать числом всех валентных электронов, приходящихся на элементарную ячейку, при условии, что все узлы в кристаллической решетке заняты атомами.

Различают **твердые растворы замещения**, в которых растворенные атомы или ионы замещают атомы или ионы того же заряда в принадлежащих им позициях исходной структуры; и **твердые растворы внедрения**, при образовании которых растворенные частицы занимают позиции, вакантные в исходной структуре (междоузлия), не вытесняя при этом атомов или ионов исходной структуры. Разделение непосредственно связано с механизмом **диффузии**.

Твердые растворы как замещения, так и внедрения, могут быть либо **неупорядоченными** со статистическим распределением атомов в решетке, либо частично или полностью **упорядоченными** с определенным расположением атомов разного сорта относительно друг друга. Полностью упорядоченные твердые растворы иногда называют **сверхструктурами**. В некоторых случаях атомы одного сорта могут стремиться к объединению, образуя скопления в решетке твердого раствора. При этом опять же скопления могут располагаться в определенном порядке или беспорядочно.



Диффузия по механизму внедрения

Диффузия по механизму замещения

Термодинамические условия образования раствора

Образование раствора из отдельных компонентов – процесс самопроизвольный, в котором, **как и в любом самопроизвольном процессе**, протекающем в закрытой системе (при заданных давлении и температуре), энергия Гиббса убывает:

$$\Delta g < 0; \quad \Delta G < 0$$

Такой **процесс будет протекать до тех пор, пока в системе не установится равновесие**, когда . Исключение составляют термодинамически неустойчивые пересыщенные растворы. С точки зрения **термодинамики**, раствор называется насыщенным, когда химический потенциал чистого растворимого вещества (твердого, жидкого или газообразного) равен химическому потенциалу этого вещества в растворе.

A – растворитель; B – растворенное вещество;

g_A^* , g_B^* – энергии Гиббса молей чистых веществ до смешения

Суммарная энергия Гиббса N_A молей A и N_B молей B до смешения:

$$G_1 = N_A g_A^* + N_B g_B^*$$

Или по отношению к 1 молю:

$$g_1 = \frac{N_A g_A^* + N_B g_B^*}{N_A + N_B} = y_A g_A^* + y_B g_B^*$$

$$y_A + y_B = 1 \longrightarrow g_1 = y_A g_A^* + (1 - y_A) g_B^* = (1 - y_B) g_A^* + y_B g_B^* = g_B^* + (g_A^* - g_B^*) y_A$$

Следовательно, до смешения энергия Гиббса линейно зависит от состава.

Если компоненты смешать, то полученный раствор будет иметь иное значение энергии Гиббса G_2 или в расчете на один моль g_m . Молярная энергия Гиббса раствора также зависит от состава системы, но меняется с составом нелинейно. **Под модем раствора**, очевидно, понимается такое количество раствора, в котором число молей каждого компонента равно его молярной доле.

Изменение энергии Гиббса при образовании одного моля бинарного раствора:

$$\Delta g = g_2 - g_1 = g_2 - (g_A^* y_A + g_B^* y_B) \quad (24)$$

Изменение энергии Гиббса обусловлено энтальпийным и энтропийным вкладом. Так как, по определению $g = h - Ts$,

$$\text{то при постоянной температуре } \Delta g = \Delta h - T \Delta s \quad (25)$$

Изменение энтальпии при переходе твердого, жидкого, газообразного вещества в раствор и есть теплота или энтальпия растворения. Для эндотермического процесса $\Delta h > 0$, для экзотермического $-\Delta h < 0$.

$$(N - N_B)A + N_B B = \text{раствор}[(N - N_B), N_B B]$$

$$\text{Имеем } \Delta s = s_{A,B} - s_A - s_B$$

$$\text{Согласно уравнению Больцмана: } \Delta s = k \left[\ln w_{A,B}^* - \ln w_B^* - \ln w_A^* \right]$$

бы мы могли отличать атомы друг от друга, то мы могли бы записать

$$w_{A,B}^* = N!$$

Но мы можем отличать лишь атомы А от атомов В. Следовательно, значение $w_{A,B}^*$ будет меньше этой величины, так как оно включает число способов размещения атомов А на $(N - N_B)$ местах и атомов В на N_B местах. Это есть соответственно $(N - N_B)!$ и $N_B!$. Следовательно,

$$w_{A,B}^* = \frac{N!}{N_B! (N - N_B)!}$$

Для чистых компонентов, так как атомы неразличимы, имеем

$$w_A^* = w_B^* = 1$$

$$\text{Следовательно: } \Delta s = k \ln \frac{N!}{(N - N_B)! N_B!}$$

Энтропия смешения

Согласно Больцману, существует соотношение между энтропией системы, находящейся в данном состоянии, и вероятностью данного состояния (Л.8)

$$s = k \ln w^* + const$$

w^* - вероятность такого состояния, в котором все предметы (элементы) распределены равномерно, и которое является наиболее вероятным

$$w^* = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

N - общее число способов расположения предметов, N_1 - число предметов, характеризующихся одним способом размещения, N_2 - другим способом...

Для больших N справедливо приближение Стирлинга

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Пусть N - число Авогадро и у нас имеется кристалл, содержащий N узлов

Вычислим энтропию смешения, обусловленную перемешиванием N_B атомов типа В и $(1 - N_B)$ атомов типа А, т.е. энтропию реакции:

Применяя приближение Стирлинга, запишем

$$\Delta s = Nk \left[\frac{N_B}{N} \ln \left(\frac{N}{N_B} \right) + \frac{N - N_B}{N} \ln \left(\frac{N}{N - N_B} \right) \right]$$

Определяем атомные доли

$$y_A = \frac{N - N_B}{N}, \quad y_B = \frac{N_B}{N}$$



$$\Delta s = -Nk [y_A \ln y_A + y_B \ln y_B] > 0 \quad (26)$$

$$Nk = R$$

Дополнительно к энтропии смешения нужно учитывать колебательную энтропию разупорядоченности, так как из-за различия атомных размеров трудно установить (упаковать) атомы в идеальном порядке :

$$\Delta S_{см} = \Delta S + \Delta S_{кол} \quad (27)$$

Идеальные смеси

Идеальные газы - в молекулярно-кинетической теории газов под идеальным газом понимается вещество, состоящее из беспорядочно движущихся сферических упругих частиц, размеры которых пренебрежимо малы по сравнению с расстоянием между ними. **С т.д. точки зрения - это вещество, внутренняя энергия которого не зависит от объема.**

Для идеального газа справедливы законы Гей-Люссака, Бойля-Мариотта, уравнение состояния идеального газа и т.д.

Для **однокомпонентной системы** (типа газа), находящейся при постоянной температуре и фиксированном числе части, справедливо уравнение Гиббса в виде

$$dG = Vdp \quad \text{или} \quad dg = vdp \quad (28)$$

Если мы имеем дело с идеальным газом, то связь между параметрами состояния дается уравнение Клапейрона-Менделеева

$$pv = RT$$

v - объем, занимаемый одним молем газа

Для произвольного числа молей N справедливо $pV = NRT$

Заменяем в (28) удельный объем через давление: $dg = \frac{RT}{p} dp$

Следовательно, **для идеального газа** имеем $g = g_0 + RT \ln(p/p_0)$ (29)

p_0, g_0 - состояние, принятое за стандартное

Из (31) следует $p_i = N_i \frac{RT}{V}$ и
$$p_i = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^n N_k} \frac{RT \sum_{k=1}^n N_k}{V} = y_i p, \quad (34)$$

Согласно определению идеальной смеси, вещество в смеси будет вести себя также, как в чистом виде. Следовательно,

$$g_k = g_k^0 + RT \ln \left(\frac{p_k}{p_k^0} \right) \quad (35)$$

p_k^0 - соответствует стандартному состоянию k -го вещества

Согласно закону Дальтона (см. (34)) $p_k = y_k p$

Следовательно, **при заданном давлении** имеем

$$g_k = g_k^0 + RT \ln \left(\frac{p y_k}{p_k^0} \right) = g_k^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p_k^0} \right) + RT \ln(y_k) = \bar{g}_k^0 + RT \ln(y_k) \quad (36)$$

Это уравнение есть следствие равенности всех компонентов.

В пределах, в которых влиянием давления (сжимаемости) можно пренебречь, это уравнение справедливо применительно и к конденсированным смесям

При изменении давления от p_1 до p_2 из (29) имеем

$$g_1 - g_2 = RT \ln(p_1/p_2) \quad (30)$$

Под **идеальными газовыми смесями** понимают такие смеси, в которых вещества ведут себя также, как в чистом виде. Смесь идеальных газов является идеальной.

Уравнение состояния можно применить к каждому газу отдельно и к смеси в целом

$$p_i V = N_i RT \quad (31)$$

$$pV = RT \sum_{i=1}^n N_i \quad (32)$$

Следовательно, суммируя (31)

$$\sum_i p_i V = \sum_i N_i RT$$

и сравнивая с (32), найдем

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \quad (33)$$

закон Дальтона, установленный первоначально экспериментально

В случае идеальной смеси, находящейся в равновесии со своим паром (пар подчиняется законам идеальных газов) при постоянной температуре, зная свойства чистых компонентов, можно определить **давление паров каждого** из компонентов в чистом виде p_1^0, p_2^0, \dots

Имеем: $g_i^0 + RT \ln x_i = g_i^0 + RT \ln(p_i/p_i^0)$ x_i - концентрация компонента в паре

Для любого компонента идеальной смеси произвольного состава имеем

$$p_i = p_i^0 x_i$$

Это соотношение, установленное первоначально эмпирическим путем, носит название **закона Рауля**. Следовательно для идеальной смеси

$$\sum_i p_i = p = \sum_{i=1}^n p_i^0 x_i$$

В **идеальной смеси** специфическое взаимодействие между компонентами отсутствует, и **все компоненты ведут себя как идеальные газы**

• Говорят, что **смесь является идеальной**, если давление в ней подчиняется закону Рауля, и следовательно, химические потенциалы удовлетворяют соотношениям:

$$g_i = g_i^0 + RT \ln(p_i/p_i^0) = g_i^0 + RT \ln((y_i p)/p_i^0) = g_i^0 + RT [\ln(p/p_i^0) + \ln(y_i)] = g_{i0} + RT \ln y_i \quad (36)$$

Реальные газы

Если газовая фаза является реальным газом, то к ней неприменимо уравнение Клапейрона-Менделеева. Следовательно, для определения химических потенциалов нужно знать уравнение состояния реального газа, что представляет собой определенные трудности. Чтобы упростить расчеты и сохранить для реальных газов простые формулы, Льюис ввел функцию, названную летучестью и определяемую с помощью изобарного потенциала

$$g = g_0 + RT \ln f$$

При изотермическом переходе вещества от состояния с летучестью f_1 к состоянию с летучестью f_2 имеем

$$g_1 - g_2 = RT \ln(f_1/f_2)$$

сравниваем с (30):

$$g_1 - g_2 = RT \ln(p_1/p_2)$$

Закключаем, что летучесть идеального газа пропорциональна его давлению.

Степень неидеальности реального газа уменьшается с ростом расстояния между молекулами. При постоянной температуре это достигается путем понижения давления. Для любого вещества при можно выбрать такое давление p_0 , когда вещество ведет себя как идеальный газ, и принять его за начальное. **Следовательно, летучесть реального газа также будет пропорциональна его давлению.**

$$f_i \sim p_i$$

Уравнение (37) аналогично соотношениям (35) и (36): химические потенциалы компонент идеальных смесей пропорциональны логарифмам их концентраций, а неидеальных – логарифмам их активностей. Для количественной оценки степени неидеальности удобна величина, введенная опять же Льюисом и Рендалом

$$\gamma_i = a_i/y_i$$

Это – **коэффициент активности**; также зависит от выбора стандартного состояния.

Для идеальной смеси независимо от выбора стандартного состояния

$$\gamma_i = 1$$

Теперь можем найти изменение энергии Гиббса при образовании моля раствора (24):

$$\Delta g = g_2 - g_1 = g_2 - (g_A^* y_A + g_B^* y_B) = (g_A - g_A^*) y_A + (g_B - g_B^*) y_B$$

В теории растворов за стандартное состояние принимают состояние чистого компонента до смешения (*), либо состояние бесконечно разбавленного раствора, в котором раствор имеет единичную концентрацию и является идеальным, и тогда коэффициент активности = 1. Следовательно, при образовании идеальной смеси:

$$g_i^{ud} - g_i^* = RT \ln a_i \equiv RT \ln(y_i) \quad (38)$$

При образовании реальной смеси (раствора): $g_i - g_i^* = RT \ln(y_i \gamma_i)$

Соответственно находим для бинарного твердого раствора:

$$\Delta g = RT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) < 0 \quad (39)$$

$$\Delta g = RT(y_A \ln a_A + y_B \ln a_B) < 0 \quad (40)$$

Из последних соотношений для реальных газов имеем

$$\ln f = \frac{g - g_0}{RT}; \quad \left(\frac{\partial \ln f}{\partial g} \right)_T = \frac{1}{RT}; \quad \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial g} \right)_T \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right) = \frac{v}{RT},$$

так как $v = (\partial g / \partial p)$.

Следовательно, можно рассчитать летучесть для любого давления

• В термодинамические соотношения обычно входят не летучести сами по себе. А их отношения и при рассматриваемом и стандартном состояниях, т.е.

$$g - g_0 = RT \ln(f/f_0)$$

• Аналогично, для компонента в смеси газов имеем

$$g_i - g_i^0 = RT \ln(f_i/f_i^0) = RT \ln a_i \quad (37)$$

g_i^0 и f_i^0 – химический потенциал и летучесть в стандартном состоянии.

Отношение $a = f_i/f_i^0$ Льюис и Рендал назвали **активностью**. Численное значение активности определяется выбором стандартного состояния.

Следовательно: $(\Delta g)_i - (\Delta g)_i^{ud} = g_i - g_i^{ud} = RT \ln \gamma_i \quad (41)$

Теперь можем выяснить **физический смысл** производных коэффициента активности:

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right]_{p_h, x_i} = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_{p_h, x_i} - \left(\frac{\partial g_i^{ud}}{\partial T} \right)_{p_h, x_i} \right] - \frac{g_i - g_i^{ud}}{RT^2} = \frac{(s_i^0 - s_i)T + (g_i^{ud} - g_i)}{RT^2} = \frac{h_i^0 - h_i}{RT^2}$$

$$s_i^0 \equiv s_i^{ud}; \quad h_i^0 \equiv h_i^{ud}$$

$h_i^0 - h_i$ – парциальная мольная теплота смешения компонента

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p_h} \right)_{T, x_i} = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{\partial g_i}{\partial p_h} \right)_{T, x_i} - \left(\frac{\partial g_i^{ud}}{\partial p_h} \right)_{T, x_i} \right] = \frac{v_i - v_i^0}{RT} \quad \text{дает изменение объема компонента при образовании раствора } v_i^0 \equiv v_i^{ud}$$

Таким образом, при образовании идеального раствора тепло не выделяется и не поглощается

$$\Delta h = 0$$

Так как $dg = -SdT + Vdp$, то и объем не изменяется $\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta g}{\partial p} \right) = 0$

Изменение энтропии следует непосредственно из (39) – дифференцируем по T

$$\Delta s = -\frac{\partial \Delta g}{\partial T} = -R(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) > 0 \quad (42) \leftarrow \text{Согласуется со статистической теорией}$$

Неидеальные многокомпонентные растворы

Определения остаются теми же

$$\left. \begin{array}{l} \text{Энергия Гиббса до смешения} \quad g_0 = \sum_{k=1}^n g_k^0 y_k \\ \text{после смешения} \quad g = \sum_{k=1}^n g_k y_k \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta g = g^M = \sum_{k=1}^n y_k (g_k - g_k^0) < 0 \quad (43)$$

$$\text{Аналогично} \quad \Delta h = h^M = \sum_{k=1}^n y_k (h_k - h_k^0), \quad \Delta s = s^M = \sum_{k=1}^n y_k (s_k - s_k^0) \quad (44)$$

$$\text{Теплота растворения} \quad Q = -\Delta h$$

$$g_k^0 = g_{k0} + RT \ln(y_k \gamma_k^0) \quad - \text{химический потенциал компонента до растворения}$$

$$g_k = g_{k0} + RT \ln(y_k \gamma_k) \quad - \text{химический потенциал компонента после растворения}$$

За стандартное состояние принимают состояние чистого компонента до смешения, либо состояние бесконечно разбавленного раствора, в котором раствор имеет единичную концентрацию и является идеальным, и тогда коэффициент активности $\gamma_k^0 = 1$.

$$g_i - g_i^0 = RT \ln a_i \equiv RT \ln(y_i \gamma_i)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{y_i}$$

$$\Rightarrow \Delta g = \sum_{k=1}^n y_k RT \ln(y_k \gamma_k) < 0 \quad (45)$$

Условие равновесия (48) позволяет определить количество фаз (состоящих из нескольких компонентов), способных одновременно находиться в равновесии, или число независимых компонентов гетерогенной системы, которые можно изменить, не нарушая ее равновесия.

Пусть во всех фазах общие температура и давление. При равновесии химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы

$$g_k^{(i)} = g_k^{(j)} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad i, j = 1, 2, \dots, m \quad (49)$$

Всего этих уравнений $n(m-1)$

Параметры состояния: давление, температура и $(n-1)$ компонента в каждой фазе, т.е. $2 + m(n-1)$ независимых переменных

Система из $n(m-1)$ уравнений будет иметь решение, если число уравнений будет не больше числа независимых переменных

$$n(m-1) \leq 2 + m(n-1) \Rightarrow m \leq n + 2 \quad (50)$$

Это соотношение устанавливает, что в системе из n компонентов одновременно может находиться в равновесии не более, чем $n+2$ фазы, и называется **правилом фаз Гиббса**

Если $m < n + 2$, то $n_f = n + 2 - m$ переменных можно менять произвольно

n_f - число термодинамических степеней свободы

Если на систему действует q_f обобщенных сил, то правило фаз будет иметь вид

$$n_f = n + q_f + 1 - m \quad (51)$$

Равновесие гетерогенной системы. Правило фаз Гиббса

Рассмотрим фазовое или гетерогенное равновесие системы, состоящей из m фаз с n компонентами.

g_i^2 — химический потенциал первого компонента во второй фазе

Равновесие в двухфазной системе какого-либо вещества наступает при условии

$$\begin{aligned} T^1 = T^2, \quad p^1 = p^2, \quad g^1 = g^2 \\ g^1(T, p) = g^2(T, p) \end{aligned} \quad (46)$$

При равновесии же двух фаз разных веществ должны выполняться условия

$$T_1^1 = T_2^2, \quad p_1^1 = p_2^2, \quad (47)$$

а на химические потенциалы в этом случае никакие условия не накладываются

Из этих формул можно сделать общий вывод, что при равновесии гетерогенной системы, состоящей из m фаз с n компонентами, температура, давление и химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы :

$$\begin{aligned} T^1 = T^2 = T^3 = \dots = T^{(m)} \\ p^1 = p^2 = p^3 = \dots = p^{(m)} \\ g_k^1 = g_k^2 = g_k^3 = \dots = g_k^{(m)} \\ k = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (48)$$

Эти уравнения имеют место для каждого k -го вещества

Неидеальные растворы

слабые (разбавленные)

концентрированные

регулярные

Коэффициенты активности принимаются постоянными, отличными от 1

Закон Генри

В состоянии статистического равновесия скорость перехода молекул из газа в раствор должна равняться скорости обратного перехода молекул из раствора в газ. Скорость первого перехода при постоянной температуре пропорциональна числу ударов молекул газа о поверхность раствора, т.е. давлению газа над раствором.

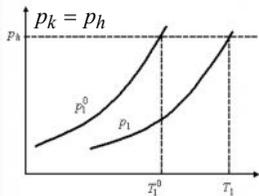
Для слабых растворов скорость обратного перехода пропорциональна концентрации газа в растворе, т.е. его растворимости (для крепких растворов это может оказаться неверным из-за взаимодействия самого газа в растворе). Если над раствором находится смесь газов, то эти рассуждения применимы для каждого газа в отдельности. Таким образом, при неизменной температуре **растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над раствором**. Этот закон был установлен экспериментально английским химиком Уильямом Генри в 1803 году. **Закон Генри** применим только к слабым растворам при отсутствии химического взаимодействия молекул газа между собой и с молекулами растворителя.

Аналогичные рассуждения применимы к **распределению растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями** (растворителями), например водой и керосином. Пусть водный раствор некоторого вещества смешан с керосином. Тогда часть растворенного вещества перейдет из воды в керосин. В состоянии равновесия число молекул растворенного вещества, переходящих из воды в керосин, должно равняться числу молекул, переходящих за то же время обратно. Отсюда следует, что в случае слабых растворов, **отношение равновесных концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях** не зависит от концентрации, а является функцией только температуры и давления. Это положение называется **законом распределения**.

Свойства идеальных растворов, приводящие к изменению условий фазовых переходов.

Чистый растворитель или раствор начнет кипеть при такой температуре, при которой давление пара растворителя над чистым растворителем или раствором будет равно внешнему давлению p_n .

Из закона Рауля следует, что давление пара растворителя над идеальным раствором меньше, чем над чистым растворителем при такой же температуре. Зависимость давления пара над растворителем p_1^0 и над раствором p_1 от температуры – на рис.



Найдем разность $\Delta T_k = T_1 - T_1^0$,

характеризующую **повышение температуры кипения раствора** по сравнению с чистым растворителем.

Логарифмируя соотношение $p_1 = p_1^0 x_1$,

а затем дифференцируя его по температуре, получим

$$\frac{d \ln p_1^0}{dT} = -\frac{d \ln x_1}{dT} \quad (52)$$

Закон Рауля

$$p_i = p_i^0 x_i$$

Вспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса и уравнением состояния идеального газа.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dp} &= \frac{T_k(v_p - v_L)}{(\Delta h)_k} \\ v_p \gg v_L; \quad p v_p &= RT \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_k p}{T_k \cdot RT_k} \rightarrow$$

Закон распределения в общем случае

Распределение компонентов между фазами системы при фазовом равновесии описывается законом распределения, устанавливающим, что **отношение термодинамических активностей примеси в двух фазах при фазовом равновесии является постоянной величиной**.

В первом приближении активности компонентов можно заменить их концентрациями. Одним из условий выполнимости закона распределения вещества между фазами является одинаковость молекулярного состояния растворенного вещества в обеих фазах, т.е. отсутствие ассоциации молекул. Замена активностей на концентрации допустима, если коэффициенты активности компонента в обеих фазах не зависят от концентрации, т.е. для идеальных растворов (это условие обычно выполняется для очень разбавленных растворов).

Отношение активностей компонентов называется коэффициентом распределения или коэффициентом относительной летучести.

$$\bar{g}_k'(p, T) = \bar{g}_k(p_0, T) + RT \ln a_k' = \bar{g}_k(p_0, T) + RT \ln a_k'' = \bar{g}_k''(p, T)$$

$$RT \ln a_k' = RT \ln a_k'' \implies x_k' = x_k'' \frac{\gamma_k''}{\gamma_k'} = x_k'' \gamma \quad \text{для разбавленных растворов} \\ \gamma \approx const$$

На границе раздела фаз равны не концентрации, а химические потенциалы!!!

Последовательно находим $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{(\Delta h)_k}{RT_k^2}$, сравниваем с (52)

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = -\frac{(\Delta h)_k}{RT_k^2} \approx -\frac{(\Delta h)_k}{R(T_1^0)^2}$$

Интегрируем это уравнение в интервале температур T_k от T_1^0 , где $x_1=1$ до T_1 , где молярная доля растворителя в растворе есть x_1 (т.е., от чистого растворителя до раствора), получим

$$\ln x_1 = -\frac{(\Delta h)_k \Delta T_k}{R(T_1^0)^2} \implies \Delta T_k = -\frac{R(T_1^0)^2}{(\Delta h)_k} \ln x_1 \quad (53)$$

Очевидно, что справедливо равенство $\ln(1-x_2) = -\frac{(\Delta h)_k \Delta T_k}{R(T_1^0)^2}$

Для малой концентрации растворенного вещества справедливо $\ln(1-x_2) \approx -x_2$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_1^0)^2}{(\Delta h)_k} x_2$$

Понижение температуры замерзания раствора с концентрацией находится аналогично предыдущему с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

$$\Delta T_3 = -\frac{R(T_1^0)^2}{(\Delta h)_{nl}} \ln x_1 \quad (54)$$