

Лекция 6

Растворы

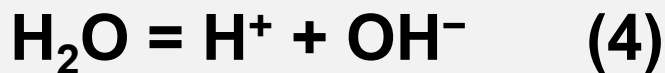
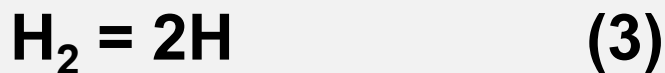
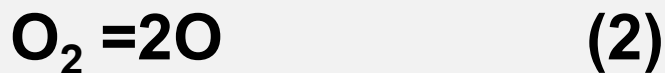
План лекции

1. Понятие компонента
2. Уравнение Гиббса-Дюгема
3. Парциальные мольные величины
4. Тепловой эффект растворения
5. Идеальные растворы. Закон Рауля.
6. Химические потенциалы компонентов раствора. Активности.
7. Функции смешения. Классификация растворов.
8. Предельно разбавленные растворы. Закон Генри.
9. Стандартные состояния компонентов в растворе
10. Давление пара над раствором
11. Азеотропные смеси. Законы Коновалова.
12. Коллигативные свойства

Компоненты и составляющие вещества

Компонентность - это минимальное число веществ, которое необходимо задать для полного описания химического состава системы.

Составляющие вещества - характеризуют конкретный химический состав системы.



Водяной пар, заключенный в химически инертную оболочку: **однокомпонентная** система

9 составляющих

6 независимых уравнений реакций

1 уравнение материального баланса

1 уравнение электронейтральности

$$n_{\text{H}} + 2n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}^+} + 3n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2n_{\text{O}} + 4n_{\text{O}_2} + n_{\text{OH}^-}$$

$$n_{\text{e}^-} + n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Понятие раствора. Концентрации.

Раствором называют
гомогенную смесь
двух и более веществ

Агрегатные состояния растворов:

1. Жидкое
2. Твердое
3. Газообразное

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

Объемная мольная концентрация, число молей в единице объема (**мольность**). Если $[V] = л$, то **молярность**.

$$m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{g_{\text{растворителя}}}$$

Моляльность, число молей компонента в 1 кг растворителя

$$w_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^K g_i}$$

Весовая доля, отношение веса компонента к весу всего раствора

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}$$

Объемная доля, отношение объема чистого компонента к объему раствора

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Мольная доля, число молей компонента по отношению к суммарному числу молей вещества

Однородные функции и теорема Эйлера

Все экстенсивные ТД величины являются однородными функциями 1-ого порядка по экстенсивным переменным и нулевого порядка по интенсивным переменным.

$$f(tx_1, tx_2, \dots, tx_n) = t^k \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x}$$

Дифференциал функции экстенсивных переменных

$$k \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \mathbf{x} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}$$

Интегральное соотношение

При интегрировании интенсивные аргументы функции игнорируются!»!

Интегрирование фундаментальных уравнений

Результат преобразований Лежандра можно легко и быстро получить, используя теорему Эйлера.

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^K \frac{\partial U}{\partial n_i} n_i$$

или

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

Уровень отсчета энергии

По теореме Эйлера

$$U = U_0 + \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_{i=1}^K \frac{\partial U}{\partial n_i} n_i$$

или

$$U = U_0 + TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i$$

Полагаем $U_0 = 0$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

$$G = \mu n$$

$$U + PV - TS = G = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i = \mu n$$

Уравнение Гиббса-Дюгема

Получается в результате многократного преобразования Лежандра, затрагивающего **все пары** сопряженных переменных. Является **фундаментальным**.

$$U = U_0 + TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i$$



$$\underbrace{U - TS + PV}_G - \underbrace{\sum_{i=1}^K \mu_i n_i}_G = const$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$



$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0$$

Уравнение Гиббса-Дюгема

$$\sum_{i=1}^K n_i d\mu_i = 0$$

Уравнение Г.-Д. при
 $T, P = const$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Для двухкомпонентной системы

Парциальные мольные величины

Цель - построить **любое экстенсивное свойство** Y любой системы, задавая количества молей n_i компонентов, подобно тому, как это можно сделать для **идеальных систем**, пользуясь **мольными величинами** Y_m :

$$Y(x_1, x_2; \mathbf{n})$$

Функция должна содержать столько аргументов, какова **вариантность системы**

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i Y_{im}$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1} \right)_{x_2, \bar{n}} dx_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2} \right)_{x_1, \bar{n}} dx_2 + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{x_1, x_2, \bar{n}'} dn_i$$

По определению

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, \bar{n}'}$$

Сравнить

Мы хотим, чтобы выражение для Y имело вид:

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, \bar{n}'}$$

Согласно теореме Эйлера это возможно **только если** обе переменные x - **интенсивные, т.е. P и T !**

$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i$$

Пример: парциальный мольный объем

По определению

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \bar{n}'}$$

Для двухкомпонентной системы:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$$

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Парциальный мольный объем компонентов смеси **идеальных газов** (идеально-газовой смеси):

$$PV = nRT \rightarrow V = (n_1 + n_2 + \dots + n_K) \frac{RT}{P}$$

Уравнение состояния смеси

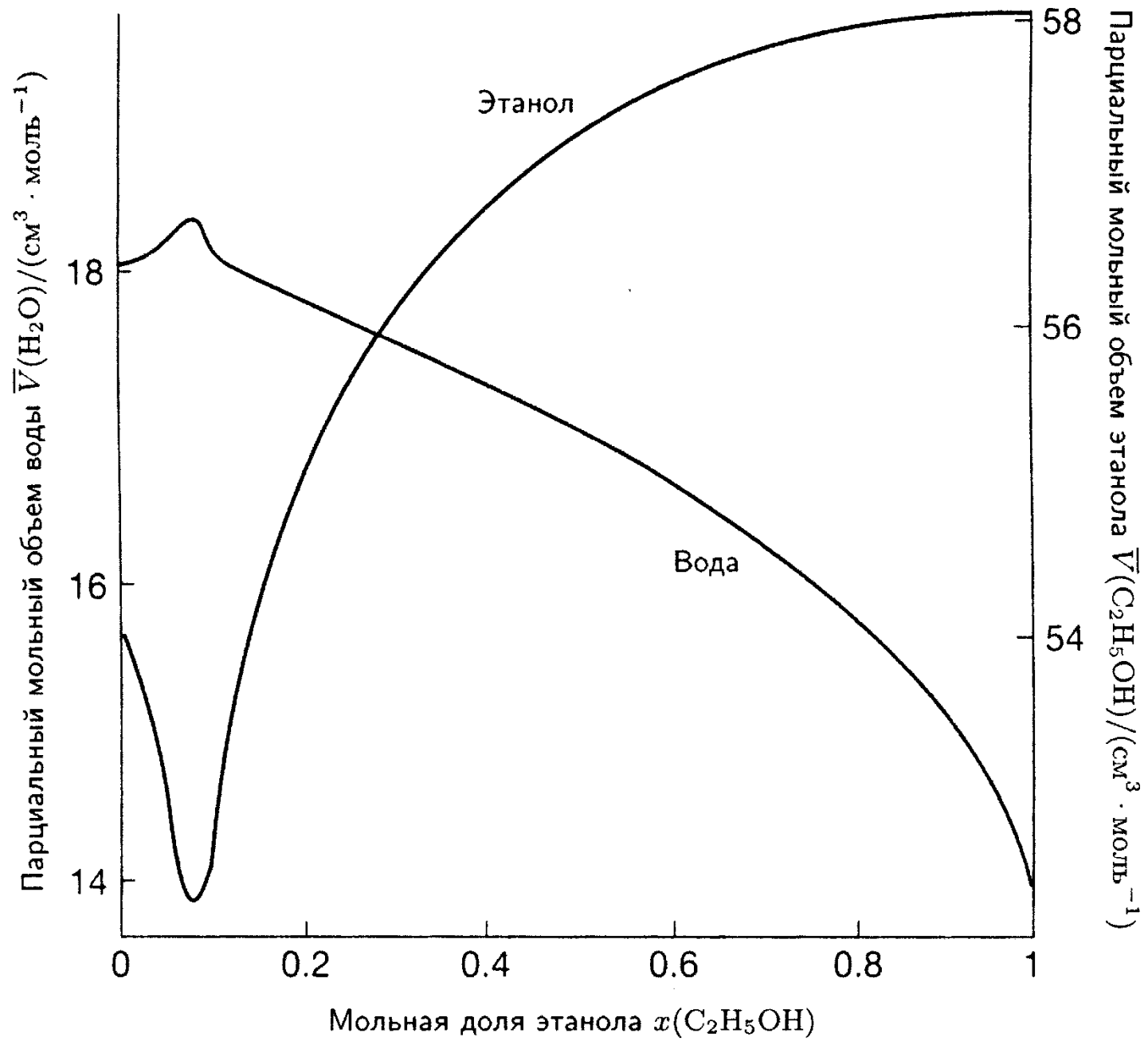
$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \bar{n}'} = \frac{RT}{P}$$

Парциальные мольные объемы **одинаковы** и равны **мольному объему**

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

Мольный объем





Химический потенциал как парциальная мольная величина

Естественные переменные энергии Гиббса (T, P) совпадают с теми, которые надо фиксировать при вычислении парциальных мольных величин. Поэтому:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \bar{n}'}$$

и

$$G = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i$$

Напоминание

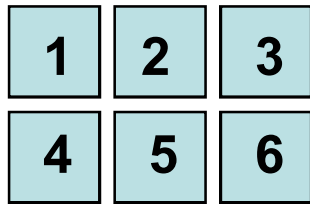


$$Y = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i$$

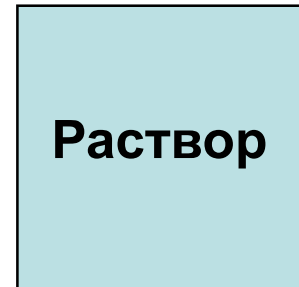
Химические потенциалы (и другие парциальные мольные величины) зависят от меньшего числа переменных (на одну переменную) по сравнению с экстенсивными величинами: $\mu_i = \mu_i(T, P; x_1, x_2, \dots, x_{K-1})$

Для двухкомпонентной системы (бинарного раствора): $\mu_i = \mu_i(T, P, x)$

Тепловой эффект растворения



Начальное состояние:
чистые растворимые
вещества в кол-вах n_i



Конечное состояние:
раствор

При постоянном давлении:

$$Q_P = \Delta H = H_{\text{кон.}} - H_{\text{нач.}} = \sum_{i=1}^K n_i \bar{H}_i - \sum_{i=1}^K n_i H_{im} = \sum_{i=1}^K n_i (\bar{H}_i - H_{im})$$

Интегральная теплота растворения

$$\bar{Q}_i = \left(\frac{\delta Q}{\partial n_i} \right)_{T, P, \vec{n}'}$$

или

$$\bar{Q}_i = \bar{H}_i - H_{im}$$

Дифференциальная (парциальная)
теплота растворения.

Характеризует тепловыделение
при неизменном составе раствора

Идеальные растворы. Закон Рауля.

Идеальными называются растворы, которые при всех температурах и во всем диапазоне концентраций подчиняются закону Рауля: летучесть *растворителя* в паре над раствором пропорциональна его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен летучести пара чистого растворителя.

1 - растворитель, 2 - растворяемое вещество, $x_2 \equiv x$, $x_1 = 1-x$

$$f_1 = f_1^\circ x_1$$



Если пар
можно считать
идеальным

$$P_1 = P_1^\circ x_1$$

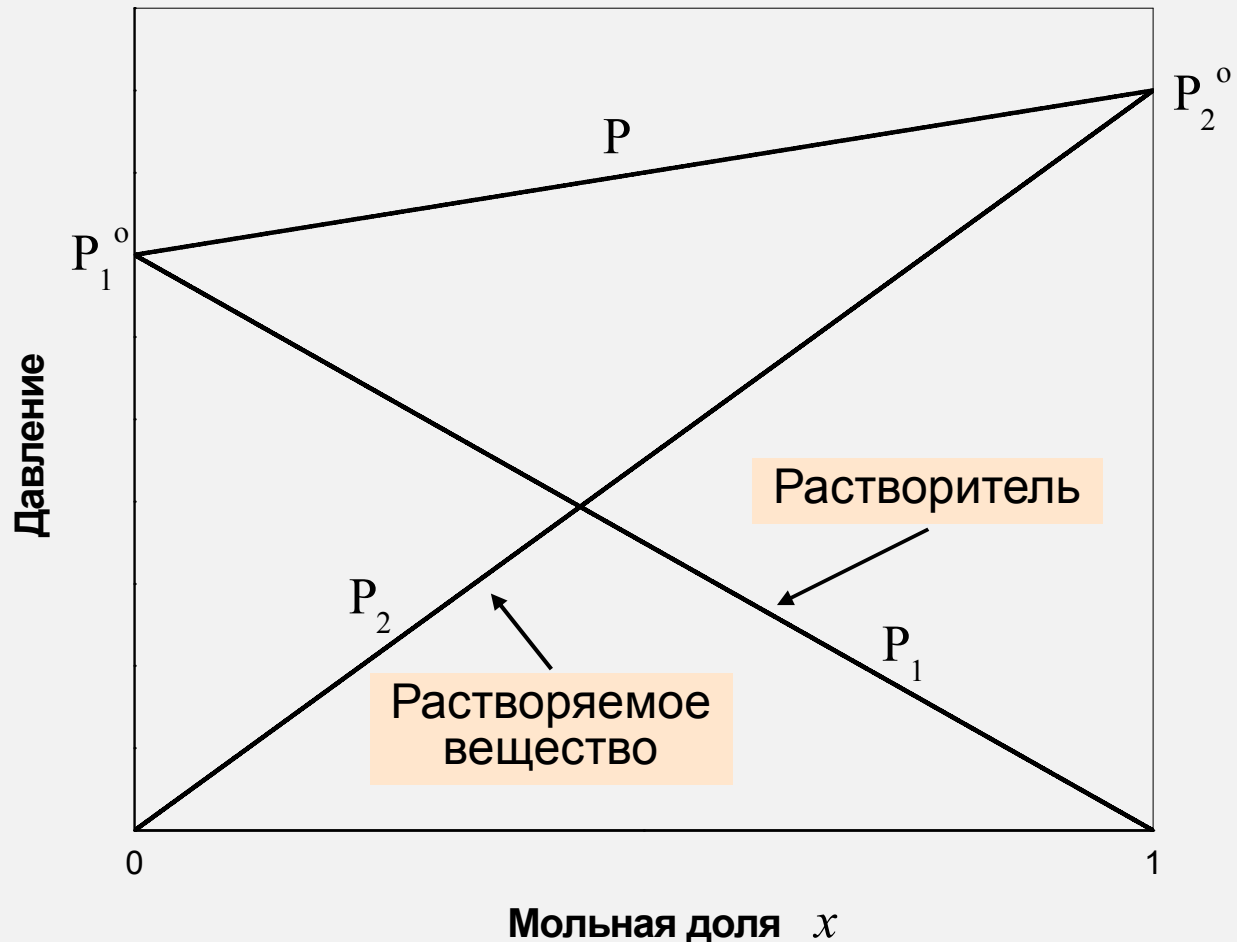
Альтернативная формулировка

$$\frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = x$$

Относительное понижение
парциального давления
растворителя в паре равно мольной
доле растворенного вещества

Давление пара над идеальным раствором

Парциальные и полное давление



Химические потенциалы компонентов идеального раствора

$$P = P_1 + P_2$$

Закон Дальтона

$$P_i = y_i P$$

$$\mu_i^{(\text{раствор})} = \mu_i^{(\text{пар})}$$

Одно из условий равновесия

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \bar{n}'}$$

Пар

P_1, P_2

y_1, y_2

Раствор

x_1, x_2

$$G^{(p)} = n_1 \mu_1^{(p)} + n_2 \mu_2^{(p)}$$

$$P_i = P_i^\circ x_i$$

Закон Рауля

$$\mu_i^{\text{ид.р-р.}}(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i$$

Химические потенциалы в паре

$$\mu_i^{\text{ид.р-р.}}(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$$

$$G^{(p)} = n_1 \underbrace{(\mu_1^\circ + RT \ln P_1^\circ)}_{\text{Химический потенциал чистого растворителя}} + n_2 \underbrace{(\mu_2^\circ + RT \ln P_2^\circ)}_{\text{Химический потенциал чистого растворенного вещества}} + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

Химический потенциал чистого растворителя

Химический потенциал чистого растворенного вещества

Химические потенциалы компонентов реального раствора. Активности.

Вид формулы для химических потенциалов сохраняется, но **концентрации** заменяются на **активности**

$$\mu_i^{(p)}(T, P, \vec{x}^{(p)}) = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \quad \text{или} \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Коэффициент активности

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

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\otimes}$$

Активность можно интерпретировать как отношение парциального давления компонента в паре **над раствором** к его давлению **над чистым жидким веществом**

$$\mu_i^{(p)}(T, P, \vec{x}^{(p)}) = \mu_i^{(ж)\otimes}(T, P^\otimes) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\otimes}$$

Более общая и подробная запись формулы

Функции смешения. Избыточные величины.

Изменение любого **ЭКСТЕНСИВНОГО** свойства при образовании раствора из **ЧИСТЫХ** веществ. Начальное и конечное состояние рассматривается при одинаковых T и P

$$\Delta_{\text{mix}} Y = Y^{(p)} - \sum Y_i^{\otimes} = \sum_{i=1}^K n_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^K n_i Y_{im}^{\circ} = \sum_{i=1}^K n_i (\bar{Y}_i - Y_{im}^{\circ})$$

Эту величину можно назвать
функцией образования
раствора из чистых веществ

Избыточная функция смешения

$$Y^{\text{ex}} \equiv \Delta_{\text{mix}} Y_m^{\text{ex}} = \Delta_{\text{mix}} Y_m - \Delta_{\text{mix}} Y_m^{\text{ид.}}$$

Разность между эффектами смешения
реального и идеального раствора

Энергия Гиббса и энтропия смешения

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = \sum_{i=1}^K \frac{n_i}{n} (\mu_i - \mu_i^\circ) = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln a_i = RT \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i + RT \sum_{i=1}^K x_i \ln \gamma_i$$

Поскольку процесс растворения самопроизвольный, то он должен сопровождаться уменьшением энергии Гиббса при $T, P = \text{const}$

Пример: идеальный бинарный раствор

$$\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид.}} = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$



$$\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{ид.}} = RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] < 0$$

Энергия Гиббса смешения

$$\Delta_{\text{mix}} S_m^{\text{ид.}} = -R [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] > 0$$

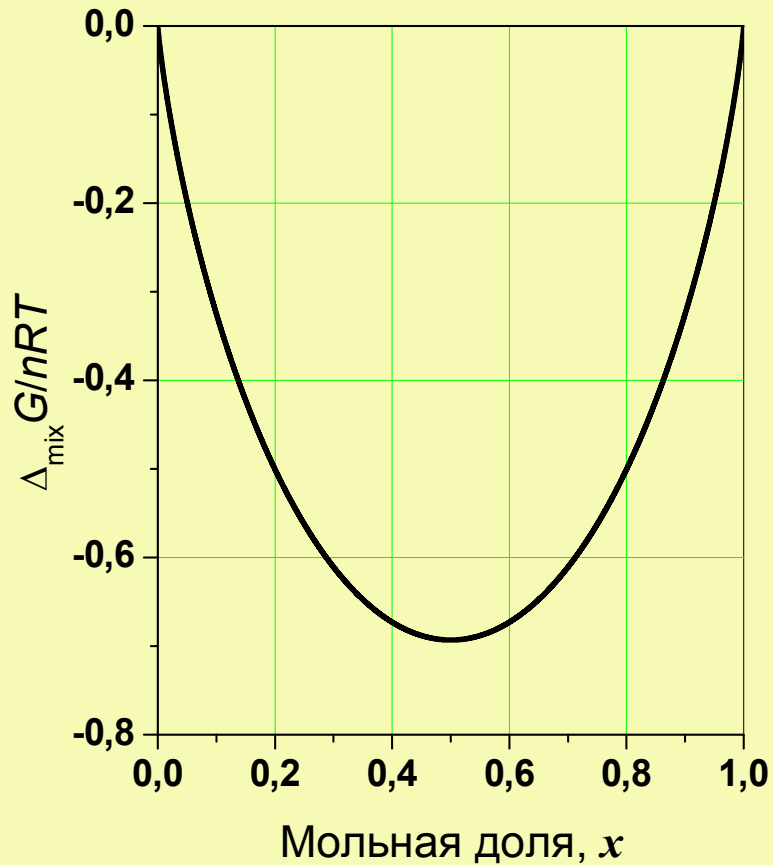
Энтропия смешения

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

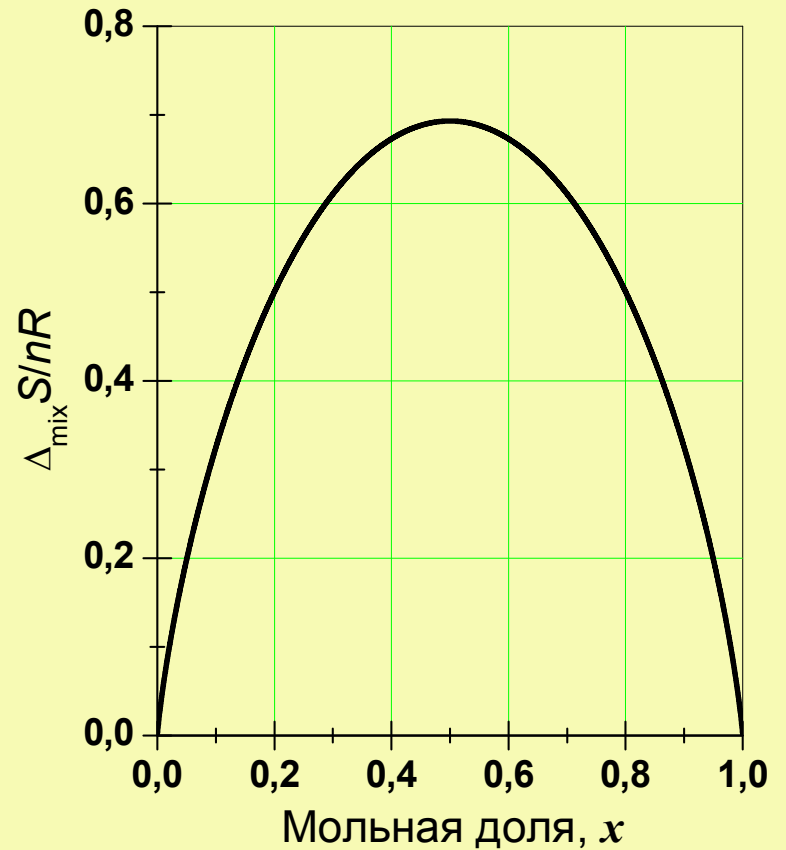
Напоминание

Идеальный раствор

Энергия Гиббса



Энтропия



$$\Delta_{\text{mix}} H_m^{\text{ид.}} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta_{\text{mix}} H = -\frac{\Delta_{\text{mix}} G}{T}$$

Термодинамическая классификация растворов

Идеальный раствор

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

Регулярный
(истинный) раствор

$$\Delta_{\text{mix}} S^{\text{ex}} = 0, \quad \Delta_{\text{mix}} H^{\text{ex}} \neq 0$$

Атермальный
раствор

$$\Delta_{\text{mix}} S^{\text{ex}} \neq 0, \quad \Delta_{\text{mix}} H^{\text{ex}} = 0$$

A-A

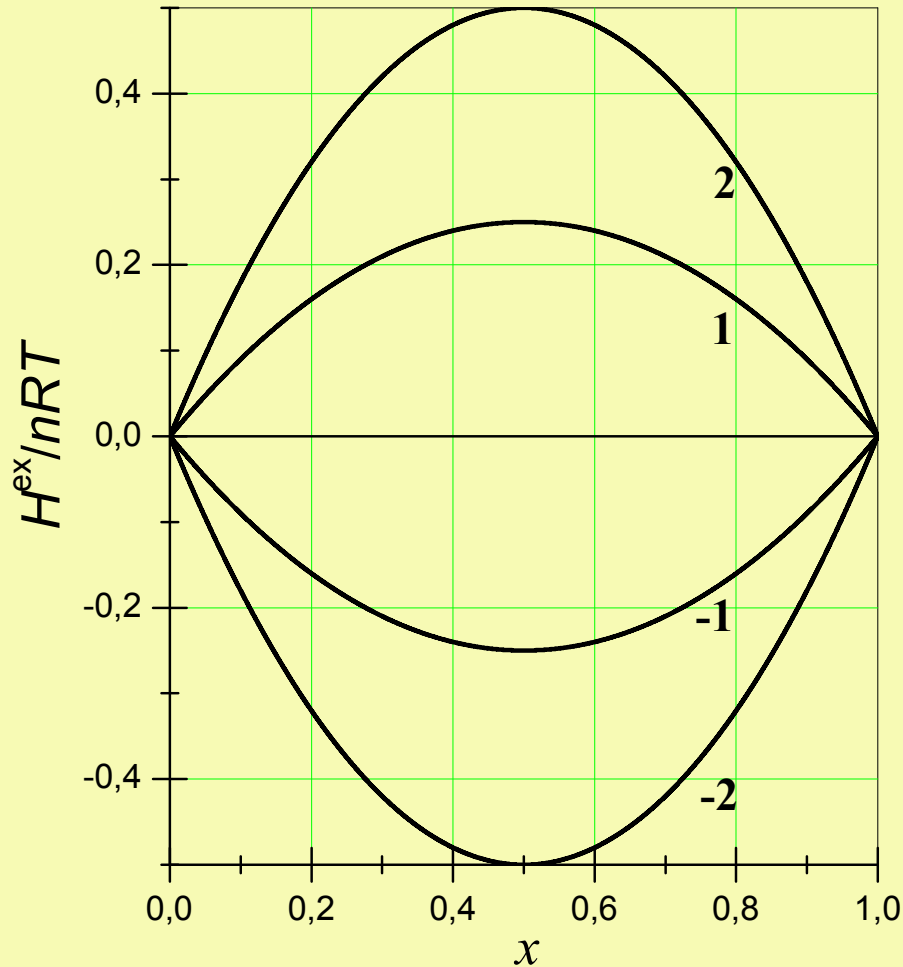
B-B

A-B

Парные взаимодействия
в растворе

Важнейшее значение в парных взаимодействиях имеют различия в межмолекулярных силах и молекулярные объемы частиц

Регулярные растворы



$$H^{\text{ex}} = n\beta RTx_1x_2 = \\ = n\beta RTx(1-x)$$

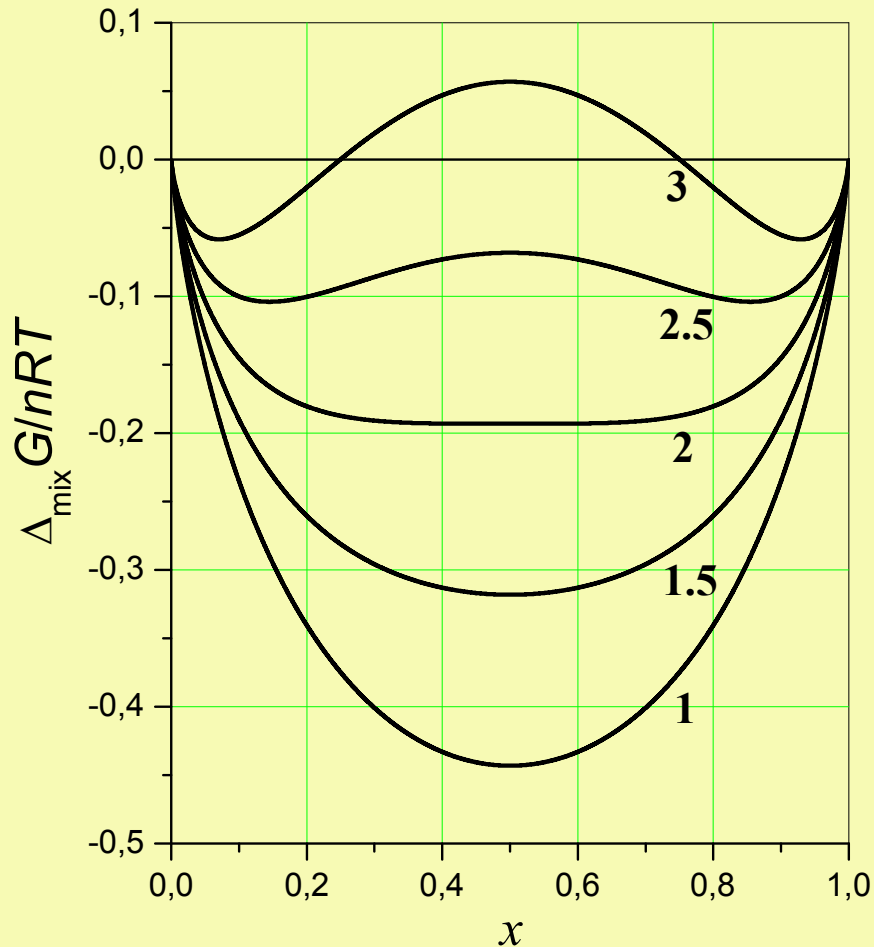
$$\beta = \frac{w}{RT}$$

Параметр, характеризующий энергию парных взаимодействий в растворе

$$H^{\text{ex}} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^{\text{ex}}}{T} \right) \right]_P$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца (термодинамическое соотношение)

Отклонения от идеальности -1



$$\beta = \frac{w}{RT}$$

Параметр, характеризующий энергию парных взаимодействий в растворе

$$G_m^{\text{ex}}(T, x) = (1-x)x(g_0 + g_1x + g_2x^2 + \dots),$$

где

$$g_n = g_{n0} + g_{n1}T + g_{n2}T^{-2} + \dots$$

Модель температурно-концентрационной зависимости **избыточной** энергии Гиббса растворения

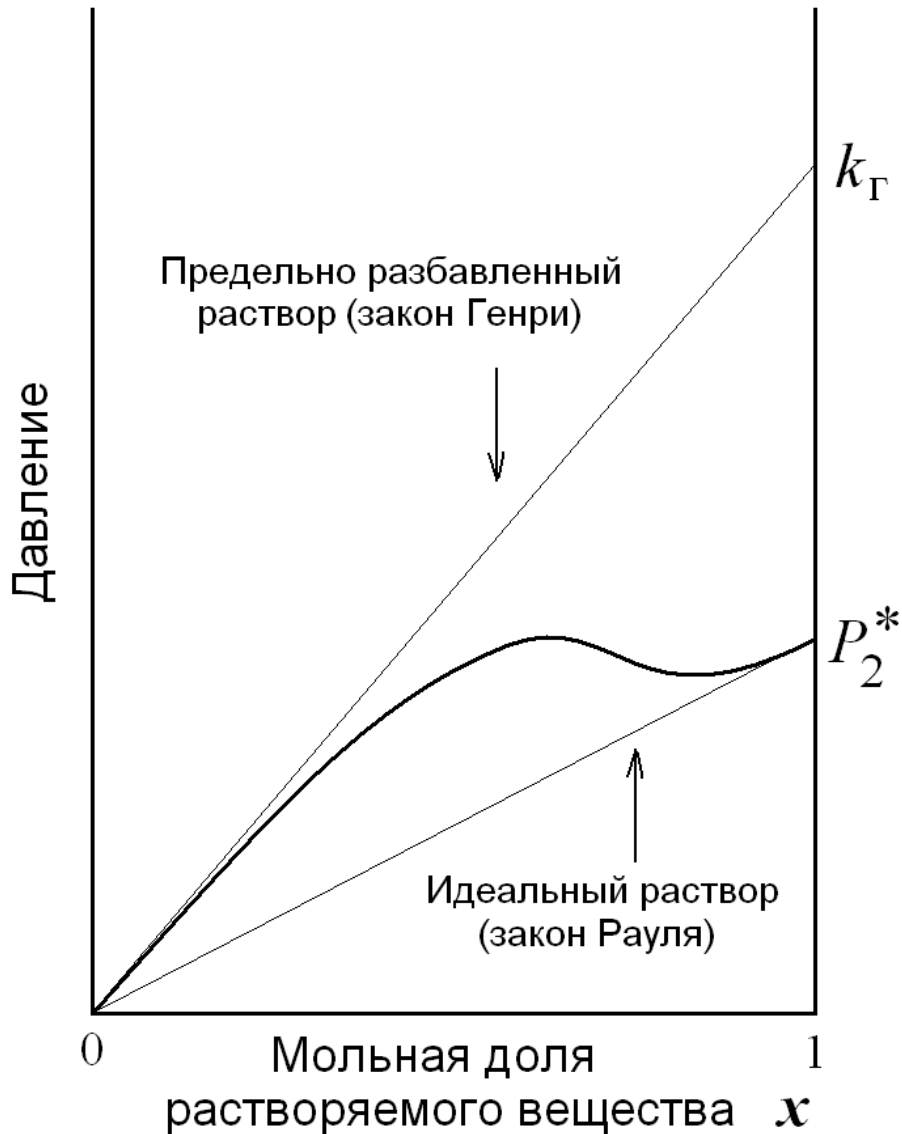
$g_n = 0$ идеальный

$g_{00} \neq 0$ регулярный

$g_{01} \neq 0$ атермальный

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H = nRT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + \beta x(1-x)]$$

Предельно разбавленные растворы. Закон Генри.



Давление пара, которое **было бы**, если бы поведение растворяемого вещества подчинялось закону Генри во всем диапазоне концентрации

Давление насыщенного пара чистого растворяемого вещества

$$P_2 = k_H x$$

Константа Генри

Отклонения от идеальности -2

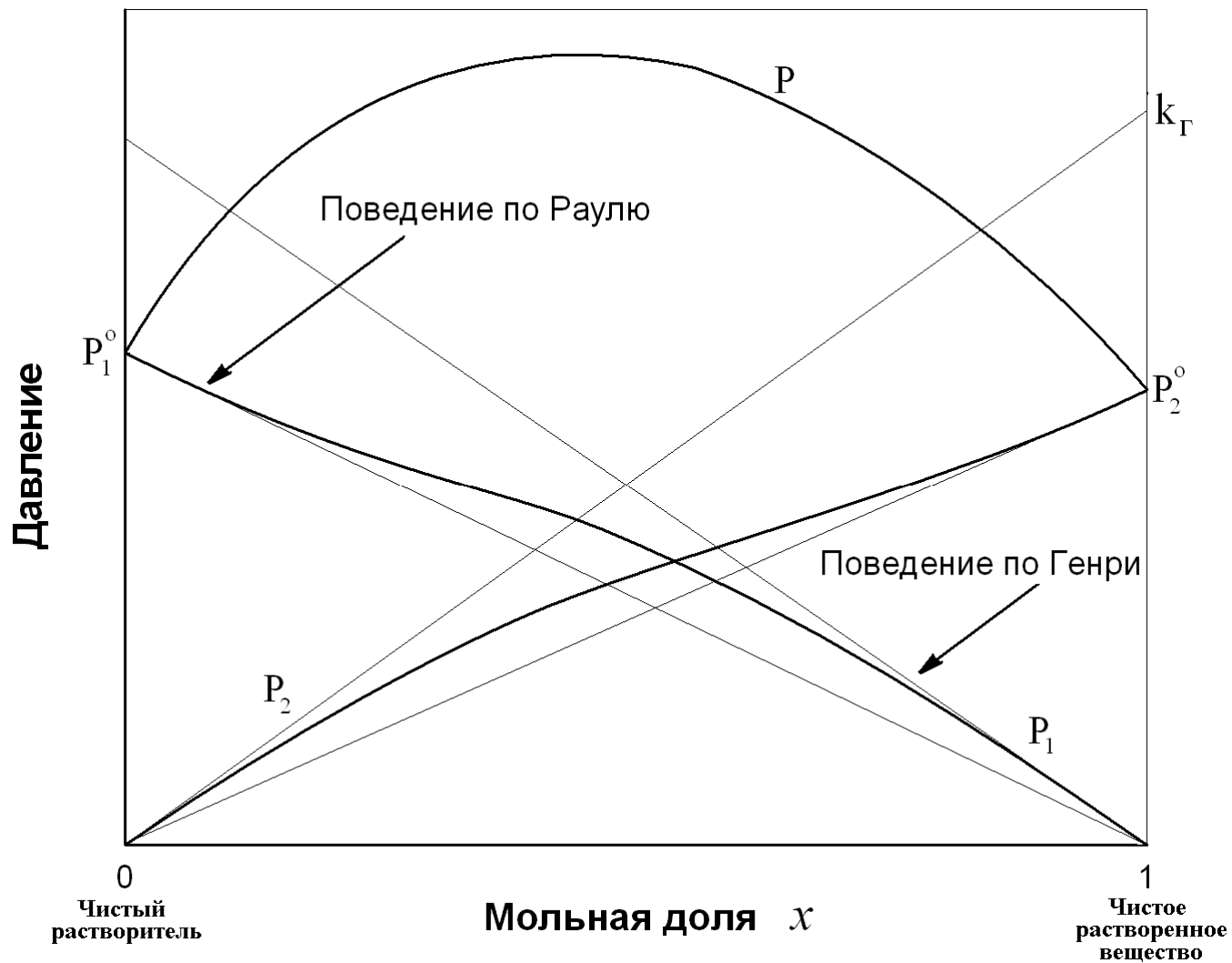
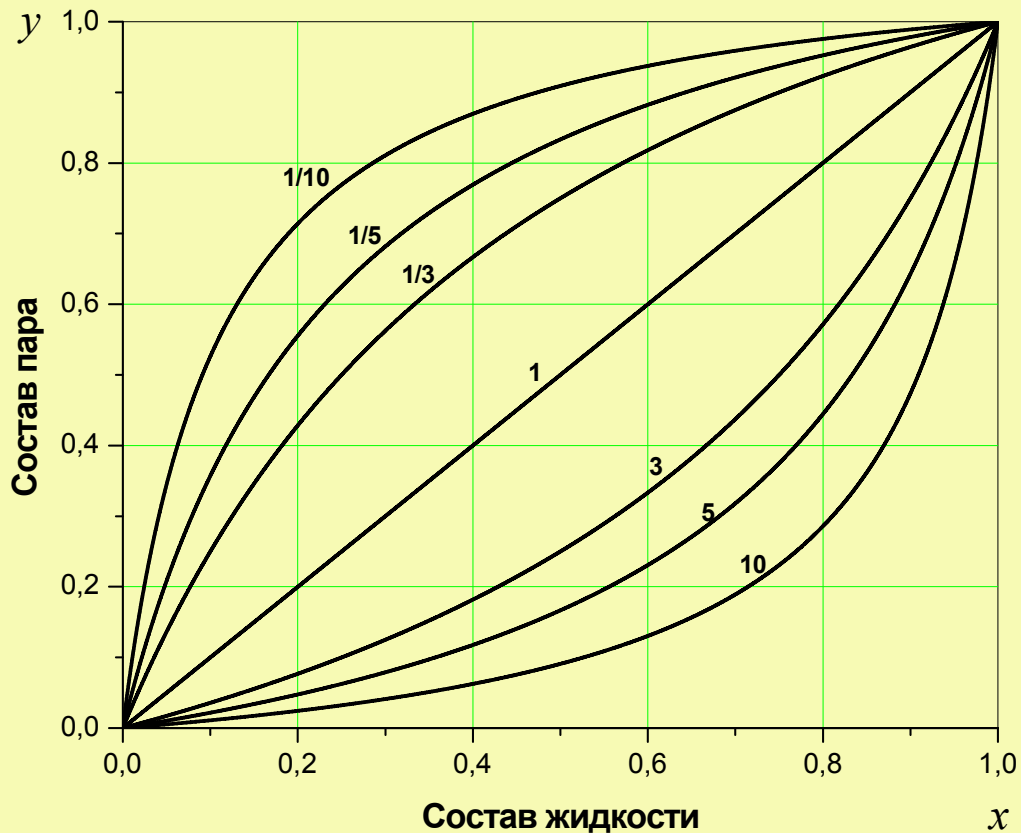


Диаграмма «состав пара - состав жидкости»

Идеальный раствор



$$P = P_1 + P_2 = P_1^\circ + (P_2^\circ - P_1^\circ)x$$

$$P_2 = P_2^\circ x$$

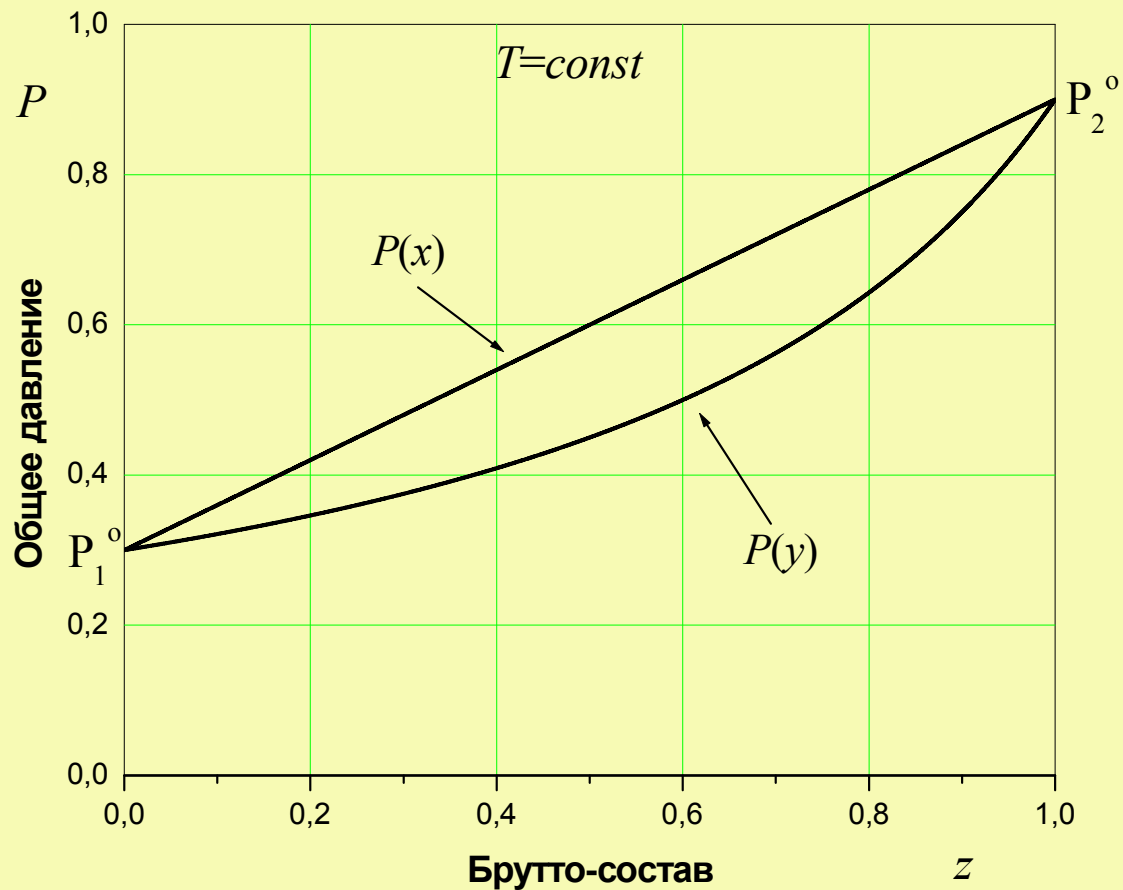
$$P_2 = yP$$

$$y(x) = \frac{x}{r + (1-r)x}$$

$$r = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ}$$

Диаграмма «давление пара - состав жидкости»

Идеальный раствор



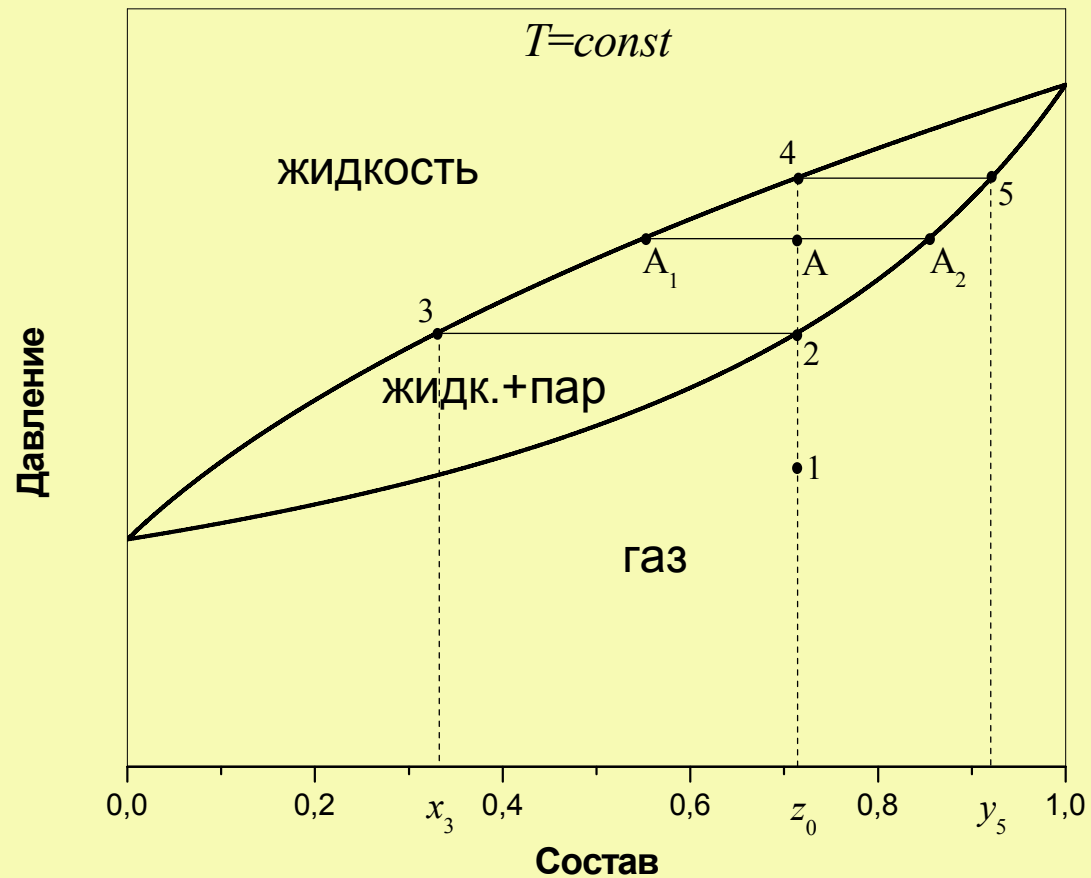
$$r = \frac{1}{3}$$

$$P(x) = P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)x$$

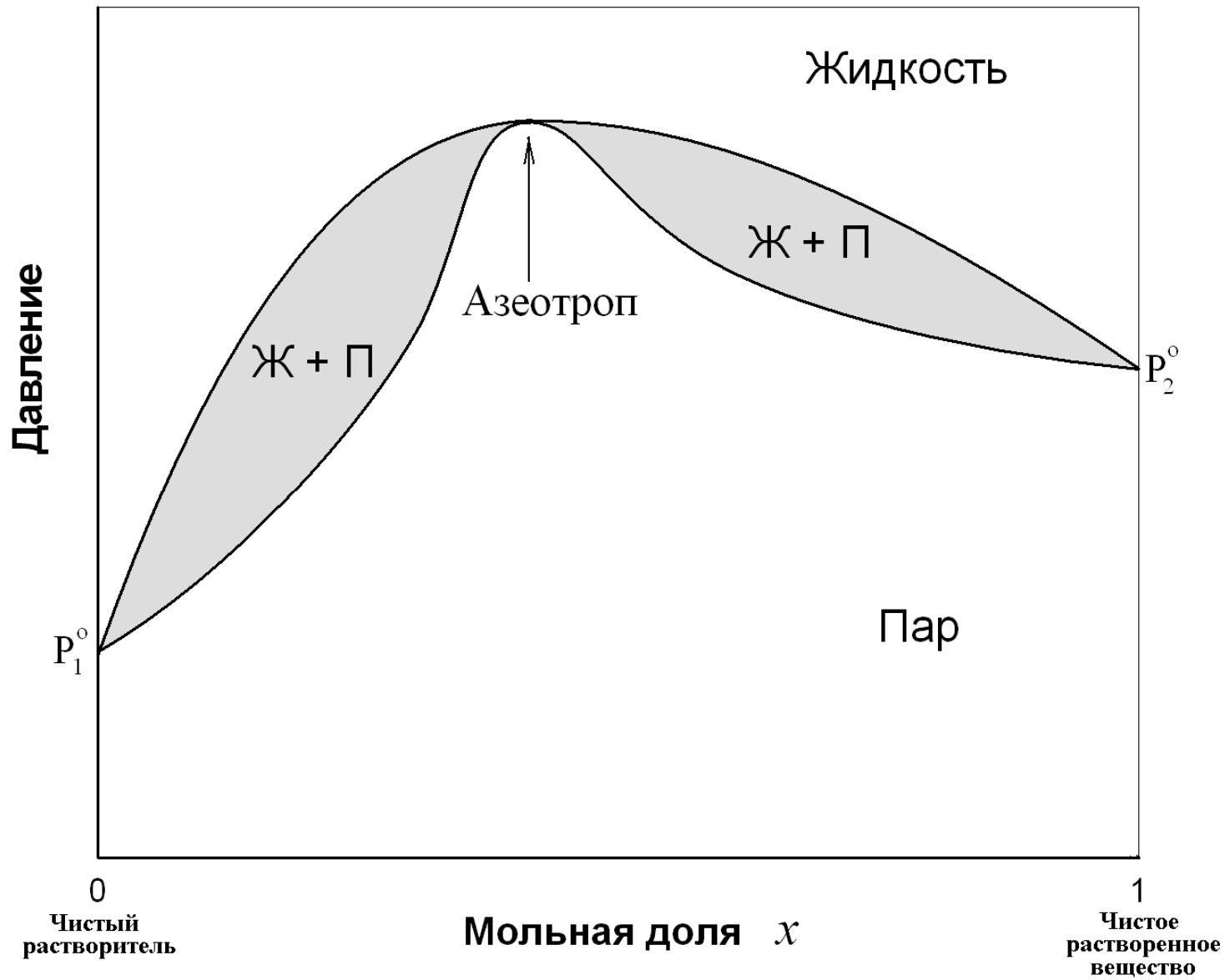
$$P(y) = \frac{P_1^0}{1 - (1 - r)y}$$

Диаграмма «давление пара - состав жидкости»

Реальный раствор



Законы Коновалова. Азеотропные растворы.



Коллигативные свойства - 1

КС возникают как результат **влияния растворяемого вещества (РВ)** на химический потенциал **растворителя** при условии, что раствор слабый (концентрация РВ мала). В этом случае данное влияние **не зависит от химической природы РВ**, а всецело определяется его концентрацией.

К данной группе явлений относятся:

1. **Повышение** точки **кипения** жидкости
2. **Понижение** точки **замерзания** жидкости
3. Осмос

$$\ln(1-x) \approx -x$$

при $x \ll 1$

Для справки

фаза α	фаза β
$\chi^{(\alpha)}$	$\chi^{(\beta)}$
растворитель	

Химический потенциал растворителя

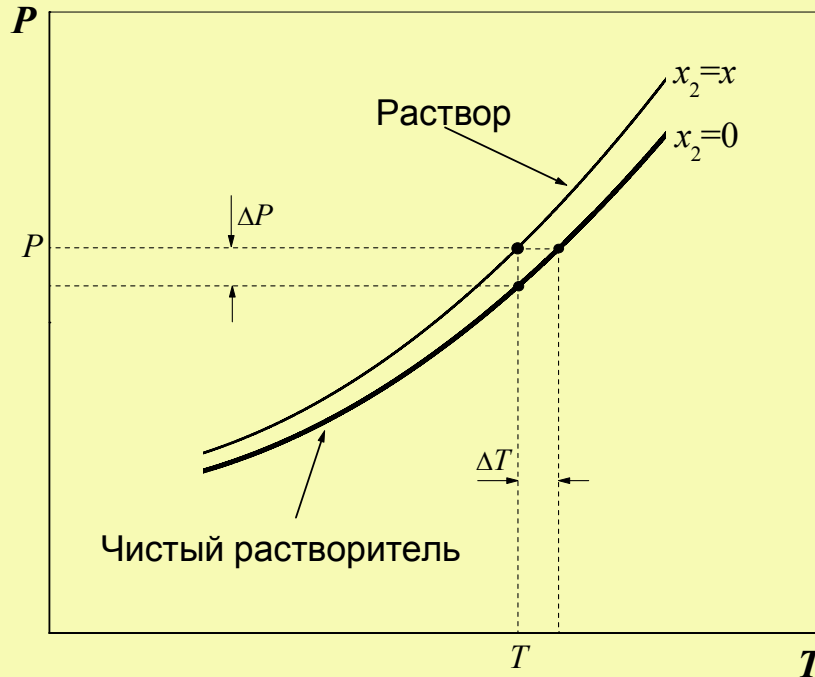
$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(1-x) \approx \mu_1^\circ - RTx$$

Химический потенциал РВ

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x$$

Коллигативные свойства - 2

Условие равновесия по отношению к растворителю



$$\mu_1^{(\alpha)\otimes}(T, P) - RTx^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)\otimes}(T, P) - RTx^{(\beta)}$$

$$\mu_1^{(\alpha)\otimes}(T_0, P_0) = \mu_1^{(\beta)\otimes}(T_0, P_0) \quad \leftarrow \text{Для чистого растворителя}$$

Разлагаем в ряд, пользуясь малостью ΔP и ΔT

$$\begin{aligned} \mu_1^{(\alpha)\otimes}(T_0, P_0) + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)\otimes}}{\partial T_0} \right)_{P_0} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\alpha)\otimes}}{\partial P_0} \right)_{T_0} \Delta P - RTx^{(\alpha)} &= \\ = \mu_1^{(\beta)\otimes}(T_0, P_0) + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\beta)\otimes}}{\partial T_0} \right)_{P_0} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_1^{(\beta)\otimes}}{\partial P_0} \right)_{T_0} \Delta P - RTx^{(\beta)} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S_m$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_P = V_m$$

$$-S_{1m}^{(\alpha)\otimes} \Delta T + V_{1m}^{(\alpha)\otimes} \Delta P - RTx^{(\alpha)} = -S_{1m}^{(\beta)\otimes} \Delta T + V_{1m}^{(\beta)\otimes} \Delta P - RTx^{(\beta)}$$

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = T \Delta S_{\text{ф.п.}} = Q_{\text{ф.п.}}$$

$$\frac{Q_{\text{м,ф.п.}}}{T_0} \Delta T + (V_{1m}^{(\alpha)\otimes} - V_{1m}^{(\beta)\otimes}) \Delta P = RT(x^{(\alpha)} - x^{(\beta)})$$

Обозначения:

$$T - T_0 = \Delta T$$

$$P - P_0 = \Delta P$$

⊗
знак чистого вещества

Понижение температуры замерзания. Криоскопия.

kryos (греч.) - холод, мороз, лед

Частный случай 1:

1. Одна из фаз - **чистый твердый растворитель**, другая **слабый жидкий раствор**. Тогда фазовый переход - **плавление**.
2. $\Delta P = 0$. Тогда ΔT - изменение температуры фазового перехода при давлении P_0 в результате растворения, т.е. **понижение точки замерзания**.

$$\Delta T = -\frac{RT_0 T}{Q_{\text{м,пл.}}} x \cong -\frac{RT_0^2}{Q_{\text{м,пл.}}} x \xrightarrow{\lambda_{\text{пл.}} = Q_{\text{м,пл.}} / M_1} \Delta T = -\frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{пл.}}} m = -K m = -K \frac{w_2}{M_2 w_1}$$

w_1, w_2 - ВЕСОВЫЕ
КОЛИЧЕСТВА
КОМПОНЕНТОВ

Вводим моляльность
 m вместо молярной
доли x и **удельную
теплоту плавления**
чистого растворителя

**Криоскопическая
константа**

Повышение температуры кипения. Эбуллиоскопия.

Ebullire (лат.) - выкипать

Частный случай 2:

1. Одна из фаз - **чистый пар растворителя**, другая **слабый жидкий раствор**. Тогда фазовый переход - **испарение**.
2. $\Delta P = 0$. Тогда ΔT - изменение температуры фазового перехода при давлении P_0 в результате растворения, т.е. **повышение точки кипения**.

$$\Delta T = \frac{RT_0 T}{Q_{\text{м, исп.}}} x \cong \frac{RT_0^2}{Q_{\text{м, исп.}}} x$$

$$\lambda_{\text{исп.}} = Q_{\text{м, исп.}} / M_1$$



$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\lambda_{\text{исп.}}} m = Em = E \frac{w_2}{M_2 w_1}$$

w_1, w_2 - **весовые количества компонентов**

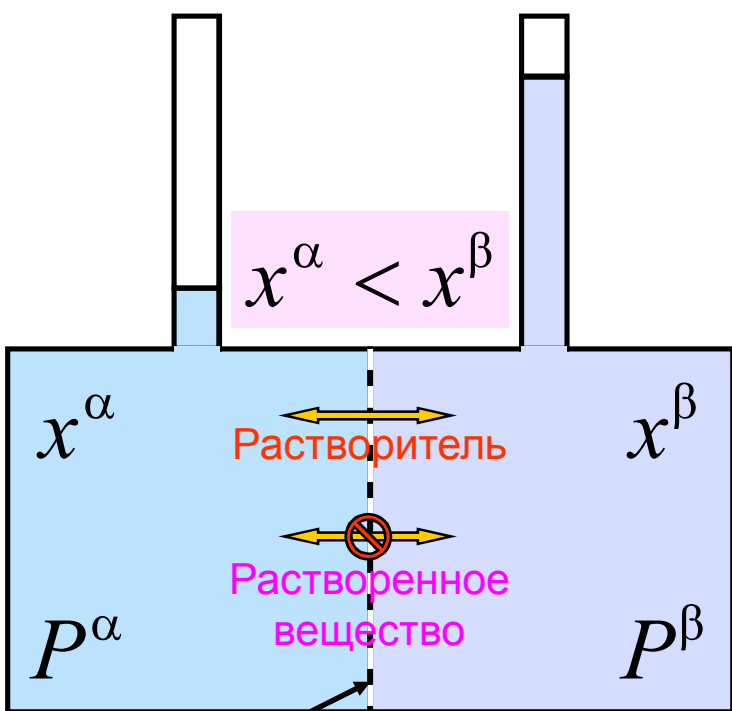
Вводим моляльность m вместо молярной доли x и **удельную теплоту испарения** чистого растворителя

Эбуллиоскопическая константа

ОСМОС

ōsmos (греч.)
- толчок,
давление

Явление осмоса состоит в установлении разности давлений между частями раствора одного и того же вещества, которые разделены перегородкой, **проницаемой только для растворителя**



Полупроницаемая мембрана

Условие равновесия

$$\mu_1^\otimes(T, P^{(\alpha)}) - RTx^{(\alpha)} = \mu_1^\otimes(T, P^{(\beta)}) - RTx^{(\beta)}$$

Вещество **понижает** химический потенциал растворителя

Разность давлений **компенсирует** понижение

$$\begin{aligned}\mu_1^\otimes(T, P^{(\beta)}) &= \mu_1^\otimes(T, P^{(\alpha)}) + \left(\frac{\partial \mu_1^\otimes}{\partial P} \right)_T \pi = \\ &= \mu_1^\otimes(T, P^{(\alpha)}) + V_{1m}^\otimes \pi\end{aligned}$$

$$\pi = P^{(\beta)} - P^{(\alpha)}$$

Осмотическое давление

$$\pi = \frac{RT}{V_{1m}^\otimes} (x^{(\beta)} - x^{(\alpha)})$$

Формула Вант-Гоффа

$$\pi = \frac{RT}{V_{1m}} x = \frac{RT}{V_1} n_1 x \cong RTc$$

В случае чистого растворителя в одной из частей