

Лекция №4 Фазовые равновесия растворов

Пусть в системе имеется Φ фаз, K компонент, P , T .
 Для каждой фазы $(K-1)$ пар-р всего $\Phi(K-1)+2$ пар-ра. При равновесии

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\Phi)}$$

Для каждого из компонентов существует $(\Phi-1)$ отр. условий, всего $K(\Phi-1)$ условие.

$$S = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi-1) = K - \Phi + 2.$$

Жидкость : пар $K=1$; $\Phi=2$; $S=1$.

3 фазы, 1 компонента – нет степеней свободы (тройная точка).

Вода: $T=0,01$ °C; $p=600$ Па.

$$S = K - \Phi + 2.$$

S – число степеней свободы.

Φ – число фаз.

K – число компонент.

Если раствор находится в равновесии с парами растворителя, то энергия Гиббса пара растворителя над раствором = химическому потенциалу растворителя в растворе.

$$G_1^0 + RT \cdot \ln(p_1) = \mu_1^0 + RT \cdot \ln(x_1) \quad (1)$$

$G = G^0 + RT \cdot \ln(p)$ – для пара; где G^0 – стандартное значение молярной энергии Гиббса растворителя, находящегося в виде пара. μ_1^0 – молярная энергия Гиббса чистого растворителя.

Для чистого растворителя, находящегося в равновесии с паром

$$G_1^0 + RT \cdot \ln(p_1^0) = \mu_1^0 \quad (2)$$

$$p_1 / p_1^0 = x_1.$$

Давление пара растворителя над раствором \sim молярной доле растворителя.

$$x_1 = 1 - x_2$$

$$(p_1^0 - p_1) / p_1^0 = x_2 \text{ – закон Рауля.}$$

Слева – относительное понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем.

Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором = молярной доле растворенного вещества.

Закон Рауля был выведен в предположении, что раствор является идеальным. Для реальных растворов

$$p_1 / p_1^0 = a_1 \quad \text{пар летучего растворителя и раствор летучего вещества.}$$

Теперь рассмотрим равновесие между газом и его раствором. Для компонента газовой фазы энергия Гиббса

$$G_2 = G_2^0 + RT \cdot \ln(p_2)$$

p_2 – парциальное давление рассматриваемого газа.

В растворе для того же компонента

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \cdot \ln(C_2)$$

При равновесии между газом и его раствором

$$C_2 / p_2 = \exp[(G_2^0 - \mu_2^0) / RT]$$

G_0 для ИГ не зависит от парциального давления газа, а μ_2^0 от концентрации, \Rightarrow справа – const.

$C_2 = K_r p_2$ – закон Генри; K_r – константа Генри.

Следствия из закона Генри:

1. давление газа $p \sim$ его концентрации C_r

$C_{\text{жидк.}}/C_{\text{газа}} = k'$ – отношение концентрации растворённого газа в жидкости к концентрации его над раствором при const T есть const.

2. объём растворённого газа не зависит от внешнего давления (с ростом $p_{\text{внеш.}}$ возрастает в одинаковое число раз и концентрация растворённого газа, и концентрация газа над раствором).

Закон Генри наблюдается только для разбавленных растворов и при малых давлениях, когда газы подчиняются законам ИГ.

При растворении смеси газов закон Генри справедлив для каждой части смеси: растворимость каждого газа в смеси \sim его парциальному давлению над раствором.

Осмотическое давление

В двух растворах, состоящих из одинаковых компонентов, но отличающихся составом, химические потенциалы обоих компонентов бывают разные.

Пусть

$$\begin{aligned} C_2^{(1)} > C_2^{(2)} &\leftarrow \text{раствор} \\ x_1^{(1)} < x_1^{(2)} &\leftarrow \text{растворённое вещество} \\ &\text{– молярные доли растворителя.} \end{aligned}$$

Из (8) и (9) предыдущей лекции

$$\mu_1^{(1)} < \mu_1^{(2)}; \mu_2^{(1)} > \mu_2^{(2)}$$

При контакте за счёт диффузии \leftarrow выравнивание концентраций.

dn_2 – число молей растворённого вещества, перешедшего во второй раствор.

dn_1 – число молей растворителя, перешедшего в первый раствор.

Тогда

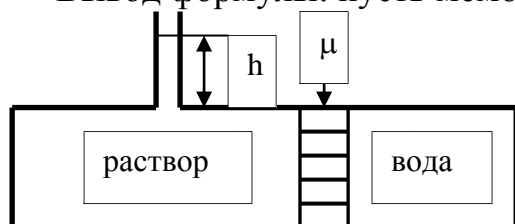
$$dZ_{\text{п}} = (\mu_2^{(2)} - \mu_2^{(1)})dn_2 + (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)})dn_1.$$

Самопроизвольный перенос диффузии сопровождается снижением энергии Гиббса, но процесс неравновесный и р-та не совершается. Однако можно заставить систему совершать работу.

Пусть имеем мембрану, проницаемую только для 1 компонента (полупроницаемую). Практически проницаемую для растворителя (вода).

Рассмотрим раствор, отгороженный п/п мембраной, по другую сторону которой находится вода. В растворе $\mu_{\text{воды}}$ ниже, чем в воде, поэтому вода начнёт поступать в раствор. Возникнет давление на мембрану со стороны раствора. Разность давлений раствора и растворителя на п/п мембрану называется осмотическим давлением.

Вывод формулы: пусть мембрана имеет вид поршня



$$\delta W' = \Pi \cdot S \cdot dl = \Pi \cdot dV$$

Π – осмотическое давление; S – сечение поршня.

$$dV_{\Pi} = \bar{V}_1 \cdot dn_1$$

dn_1 – количество поступивших в раствор молей воды.

V_1 – парц. молярн. V воды в растворе (в разбавленном растворе \approx молярному объёму воды).

$$dG_{\Pi} = RT \cdot \ln(x_1) \cdot dn_1 = RT \cdot \ln(1 - x_2) \cdot dn_1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dG_{\Pi} = (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) \cdot dn_i \\ \mu_1 = \mu_1^{(0)} + RT \cdot \ln(x_1) \end{array} \right\} \text{ из этих формул } \}$$

В разбавленном растворе $x_2 \ll 1$, $\Rightarrow \ln(1 - x_2) \approx -x_2$.

$$\Pi \cdot V_1 \cdot dn_1 = RT \cdot x_2 \cdot dn_1$$

$\Pi = x_2 \cdot RT / V_1$ – осмотическое давление.

В разбавленном растворе можно пренебречь V , заним. раствор веществом.

$$V_1 \cong V_{\Pi} / n_1; x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \cong n_2 / n_1.$$

$\Pi = n_2 / n_1 \cdot n_1 / V_{\Pi} \cdot RT = n_2 / V_{\Pi} \cdot RT$ – осмотическое давление.

(См. рис.) Если поместить раствор в камеру с трубкой, то под действием осмотического давления раствор будет подниматься в трубке, пока гидростатическое давление не уравнивает осмотическое давление. Зная о. д., можно определить число молей вещества, \Rightarrow молярную массу вещества.

Пример. Чему равно осмотическое давление раствора при концентрации растворённого вещества 1 моль/л?

$$\Pi = 1/10^3 \cdot 8,31 \cdot 300 = 2,49 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

Давление, создаваемое водяным столбом $h = 1$ м.

$$p = \rho g h = 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,81 \cdot 1 = 0,981 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

Т. о. осмотическое давление раствора 1 моль/л \approx давлению водяного столба $h = 250$ м.

Пример. Пусть имеется водный раствор вещества с неизвестной молярной массой, содержащей 10 г вещества в литре. Осмотическое давление уравнивается столбом жидкости $h = 9,5$ см. Пусть $\rho_{\text{раствора}} = \rho_{\text{воды}} = 1000 \text{ кг/м}^3$.

$$\Pi = 1000 \cdot 9,81 \cdot 0,095 = 932 \text{ Па.}$$

Теперь поделим осмотическое давление на давление, создаваемое раствором 1 моля вещества

$932 / 2,49 \cdot 10^6 = 3,74 \cdot 10^{-4} \Rightarrow$ в 10 г вещества содержится $3,7 \cdot 10^{-4}$ моль этого вещества.

$$M_r = 10 / 3,74 \cdot 10^{-4} = 26700.$$

За счёт осмотического давления вода поднимается от корней деревьев к кроне.

Клетка полупроницаема (проницает д. воды и плохо – д. солей); поэтому давление внутри клетки должно быть \approx внешнему давлению (изотопическая среда).

Повышение температуры кипения растворов

По закону Рауля давление над раствором $<$, чем давление над чистым растворителем.

Любая жидкость кипит при температуре, при которой давление её насыщенного пара становится равным внешнему давлению. ($p_0 = 760$ мм. рт. ст.). Если такое давление достигается для чистого растворителя при T_k , то для раствора будет $T > T_k$. $\Delta T = T - T_k$ – повышение температуры кипения раствора. Растёт с ростом концентрации раствора.

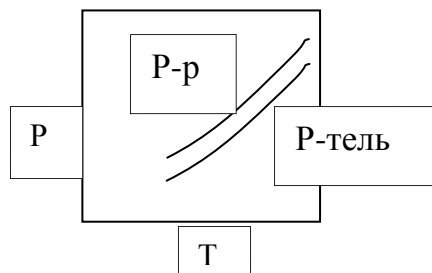
Уравнение Клайперона-Клаузиуса

$$dp/dT = \lambda / [T(V_2 - V_1)]$$

V_2 и V_1 – объём 1 моля пара и жидкости.

Заменяем d на Δ

$$\Delta p / \Delta T_k = \lambda / (T_k \cdot \Delta V)$$



$$\Delta p = p_0 - p;$$

$$\Delta T_k = T - T_k$$

p_0 – давление пара над растворителем, кипящем при T_k .

p – давление пара над раствором, кипящем при T .

ΔV – разность $V_{\text{пара}} - V_{\text{жидкости}}$.

Если пренебречь $V_{\text{жидкости}}$ и пар \rightarrow ИГ, то

$$\Delta V = V_{\text{п}} = RT / p_0$$

$$(p_0 - p) / \Delta T_k = \lambda \cdot p_0 / (RT_k^2)$$

$$(p_0 - p) / p_0 = \lambda \cdot \Delta T_k / (RT_k^2)$$

λ – мольная теплота испарения при температуре T_k .

$$(p_1^0 - p_1) / p_1^0 = x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = C_2 = x_2 \cdot \rho \cdot 1000 / M_1 = C_2 M_1 / (1000 \cdot \rho)$$

$\lambda = l \cdot M_1$, l – теплота испарения 1г растворителя.

$$\Delta T_k \Rightarrow RT_k^2 \cdot M_1 C_2 \cdot p_0 / (\lambda \cdot 1000 \cdot \rho) = RT_k^2 \cdot C_2 / (1000 \cdot l \cdot \rho)$$

$$\Delta T_k = E_k \cdot C$$

Рост температуры кипения \sim концентрации раствора. E_k – мольное повышение температуры раствора, или эбуллиоскопическая const растворителя, численно равная ΔT_k с $C = 1$. Характерна для данного растворителя и не зависит от природы растворённого вещества.

Понижение температуры при замерзании растворов.

Растворимость твёрдых веществ в жидкостях

Также связано с понижением давления пара раствором.

Уравнение Клайперона-Клаузиуса

$$d \ln(p) / dT = \lambda / (RT^2)$$

Для растворителя в твёрдом и жидком состоянии

$$d \ln(p_{(т)}) / dT = \sigma / (RT^2)$$

$$d \ln[p^0(\text{ж})]/dT = \lambda/(RT^2)$$

$p(\text{т})$ – давление пара твёрдого растворителя при данных условиях.

$p(\text{ж})$ – давление пара этого же вещества в расплавленном и переохлаждённом состоянии при той же температуре.

σ – мольная теплота сублимации.

λ – мольная теплота испарения.

$$d \ln(p(\text{т})/p^0(\text{ж}))/dT = L/(RT^2)$$

$L = (\sigma - \lambda)$ – теплота плавления.

При температуре затвердевания раствора $p(\text{т}) =$ парциальному давлению растворителя над раствором (условие равновесия).

$$d \ln(p/p^0(\text{ж}))/dT = L/(RT^2)$$

По закону Рауля $p/p_0 = x_1$ – мольная доля растворителя.

$$d \ln(x_1)/dT = L/(RT^2) \text{ – уравнение Шрёдера.}$$

Зависимость температуры затвердевания расплавленного раствора от состава и изменение растворимости с температурой.

Проинтегрируем:

$$\ln(x_1) = -L \cdot \Delta T / (RT^2).$$

$$\ln(x_1) = -L / R \cdot (1/T_{\text{тв}} - 1/T).$$

Для разбавленных растворов.

$$\ln(x_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2;$$

$$x_2 = L \cdot \Delta T / (RT^2).$$

$$\Delta T = T - T_{\text{тв}};$$

$T_{\text{тв}}$ – температура кипения твёрдого вещества.

$$\Delta T = RT^2 \cdot x_2 / L = v_2 / (v_1 + v_2) \cdot RT^2 / L$$

$$\Delta T = n_2 / (n_1 + n_2) \cdot RT^2 / L$$

$$n_2 \ll n_1$$

Если имеем g граммов растворённого вещества и G граммов растворителя с мол. весами M_1 и M_2 , то

$$v_2 = g/M_1; v_1 = G/M_2$$

$$\Delta T = RT^2/L \cdot gM_2/(GM_1)$$

Введём удельную теплоту плавления растворителя l :

$$L = l \cdot M_2$$

$$\Delta T = RT^2/l \cdot g/(GM_1)$$

Пример. Если взято 1000 г растворителя:

$$\Delta T = RT^2/1000 \cdot l \cdot g/M_1 = K_3 \cdot g/M_1, \text{ где } K_3 \text{ – криоскопическая const.}$$

Если из раствора кристаллизуется не чистый растворитель, а смешанные кристаллы растворителя и растворённого вещества (твёрдый раствор), то температура кристаллизации твёрдого раствора может быть больше (меньше) температуры затвердевания чистого растворителя.