



## *Лекция №27*

# *Фазовые превращения в растворах*

- Термодинамическая классификация растворов
- Химический потенциал компонента в растворе
- Термодинамические функции смешения
- Равновесие между жидким раствором и паром. Законы Генри и Рауля
- Изменение температуры кипения растворителя
- Равновесие раствор-кристалл
- Фазовая диаграмма при кристаллизации жидкого раствора веществ, не образующих твердых растворов
- Фазовая диаграмма при кристаллизации жидкого раствора веществ, неограниченного смешивающихся в жидкой и твердой фазах

## 1. Некоторые понятия и определения.

Составляющие раствор вещества называют *компонентами*. Если содержание одного из компонентов в растворе значительно больше, чем суммарное содержание всех других компонентов, то этот компонент называется *растворителем*, а остальные — *растворенными веществами*.

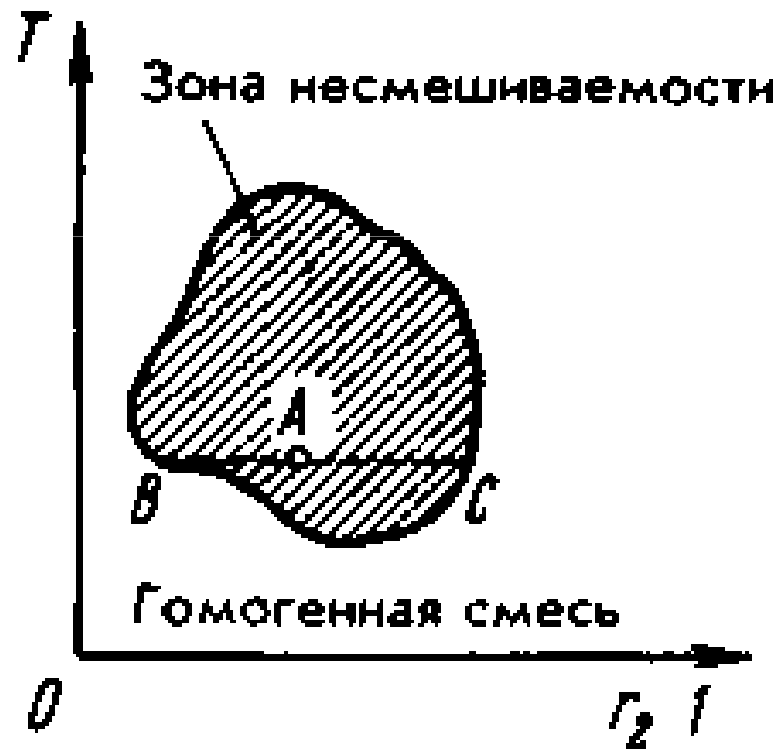


Рис. 1. Зона несмешиваемости веществ 1 и 2.

## 2. Термодинамическая классификация растворов.

Перестройка структуры приводит к тому, что зависимость термодинамических свойств растворов от состава становится весьма сложной и эти свойства, вообще говоря, не могут быть получены из термодинамических свойств компонентов по принципу аддитивности. Объем раствора отличается от суммы объемов чистых компонентов (чаще всего он уменьшается). Точно так же внутренняя энергия и энтальпия раствора отличаются от суммарной энергии и энтальпии компонентов, взятых при тех же внешних условиях (температуре или давлении), что и раствор. Изменение энергии и энтальпии проявляется в тепловом эффекте смешения, который приводит к охлаждению или (чаще) разогреванию раствора.

Поскольку смешение чистых веществ при образовании раствора является необратимым процессом, энтропия раствора выше, чем суммарная энтропия чистых компонентов.

Увеличение энтропии также зависит от индивидуальных особенностей молекулярного строения компонентов и раствора. Наиболее простыми свойствами во всем диапазоне концентраций обладают растворы веществ, молекулы которых близки по своим молекулярно-физическим свойствам. В подобных растворах молекулы каждого компонента находятся в условиях, мало отличающихся от условий, в которых они находятся в чистом компоненте. Поэтому их свойства не претерпевают сколько-нибудь значительных изменений. При образовании раствора из таких веществ тепловой эффект и изменение объема отсутствуют, а изменение энтропии выражается так же, как и при смешении идеальных газов.

Вследствие простоты термодинамических свойств и закономерностей, которым подчиняются такого рода растворы, они получили название *идеальных*. Большинство веществ образуют неидеальные растворы, однако если концентрация растворенных веществ в растворителе невелика, то свойства таких разбавленных растворов оказываются близки к свойствам идеальных растворов. Предельным случаем разбавленного раствора является бесконечно разбавленный раствор. В разбавленных растворах молекулы растворенного вещества разобщены молекулами растворителя, поэтому особенности их взаимодействия между собой не проявляются в заметной степени. Только для идеальных (и разбавленных) растворов удалось создать начала количественной теории, дающей возможность определить 3 не-которые свойства растворов по известной их концентрации.

### 3. Химический потенциал компонента в растворе.

Идеальными называют растворы, для которых химический потенциал каждого из компонентов выражается через его молярную долю так же, как и химический потенциал составляющей смеси идеальных газов, для которой химический потенциал пропорционален логарифму ее молярной доли:

$$\mu_{i\text{в р}} = \mu_{ir}^{\otimes} + RT \ln r_i \quad (1)$$

Зависимость химического потенциала составляющей смеси идеальных газов от давления и температуры смеси и от содержания данного компонента можно записать в виде

$$\mu_{i\text{ в д. р}} = \mu_i^+(T) + RT \ln p_i = \mu_i^+(T) + RT \ln p + RT \ln r_i \quad (2)$$

Для жидких и твердых веществ при не слишком высоких давлениях ( $p < 10$  МПа) парциальный молярный объем можно считать убывающим пропорционально давлению:

$$V_i = [V_i(T, 0)](1 - \alpha_i p) \quad (3)$$

Здесь  $V_i(T, 0)$  — парциальный молярный объем  $i$ -го компонента в растворе при температуре  $T$  и давлении  $p \rightarrow 0$ ;  $\alpha_i = -\frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial p} \right)_T$  — коэффициент изотермической

сжимаемости, который в первом приближении можно считать не зависящим от давления.

Используя уравнение (11.11), запишем для чистого вещества ( $r_i = 1, r_j = 0$ )

$$\left( \frac{\partial \mu_i^\otimes}{\partial} \right)_T = \bar{V}_i = [\bar{V}_i(T, 0)](1 - \alpha_i p)$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\mu_i^\otimes(T, p) = \mu_i^+(T) + p[\bar{V}_i(T, 0)](1 - 1/2 \alpha_i p) \quad (4)$$

Таким образом, химический потенциал компонента в идеальном жидком или твердом растворе выражается соотношением

$$\mu_{i \text{ уд}} = \mu_i^+(T) + p [V_i(T, 0)](1 - 1/2 \alpha_i p) + RT \ln r_i \quad (5)$$

Обозначив активность  $i$ -го компонента через  $a_i$ , запишем выражение для химического потенциала компонента в реальном растворе:

$$\mu_i = \mu_i^\otimes(T, p) + RT \ln a_i \quad (6)$$

Используя коэффициент активности  $\gamma_i = a_i / r_i$  представим уравнение (6) в виде

$$\mu_i = \mu_i^\otimes(T, p) + RT \ln(\gamma_i r_i) \quad (7)$$

## 4. Термодинамические функции смешения.

В идеальном растворе, когда  $\gamma_i = 1$ , химический потенциал смешения

$$\mu_{i \text{ уд}}^m = RT \ln r_i$$

Согласно соотношению  $\sum n_i dZ_i = 0$  парциальная молярная энтальпия смешения  $i$ -го компонента

$$\overline{H}_i = -T^2 \left( \frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T} \right)_{p, n_j} = -T^2 \left( \frac{\partial \frac{\mu_i^\otimes}{T}}{\partial T} \right)_{p, n_j} - RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} \quad (8)$$

$$\overline{H}_i^\otimes = -T^2 \left( \frac{\partial \frac{\mu_i^\otimes}{T}}{\partial T} \right)_{p, n_j}$$

$$\overline{H}_i^m = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} \quad (9)$$

Полную теплоту смешения на 1 кмоль раствора, состоящего из  $K$  компонентов, подсчитывают как сумму

$$Q_m = \overline{H}^m = \sum_{i=1}^K \overline{H}_i^m r_i \quad (10)$$

Парциальный молярный объем  $V_i^m$  смешения находят по соотношению  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \bar{V}_i$  с использованием уравнения (7):

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i^\otimes}{\partial p} + RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, n_j}$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения является стандартным объемом (парциальным молярным объемом чистого вещества  $\bar{V}_i^\otimes = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j}$  второе — парциальным молярным объемом смешения

$$\bar{V}_i^m = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} \quad (11)$$

$$\bar{V} = \sum r_i \bar{V}_i = \sum r_i (\bar{V}_i^\otimes + \bar{V}_i^m) = \sum r_i \left(\bar{V}_i^\otimes + RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} \quad (12)$$

$$\bar{S}_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_j} = -\left(\frac{\partial \mu_i^\otimes}{\partial T}\right)_{p, n_j} + \left(-RT \ln \gamma_i r_i - RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_j} \quad (13)$$

$$\bar{S}_i = -R \ln \gamma_i r_i - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_j}$$

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^K \bar{S}_i r_i$$

## 5. Равновесие между жидким раствором и паром. Законы Генри и Рауля.

В двухкомпонентной системе потенциал каждого компонента в каждой из фаз зависит не только от давления и температуры, но и от состава фаз, т.е. от содержания компонентов. Таким образом, условия фазового равновесия для двухкомпонентной двухфазной системы следующие:

$$\begin{aligned}\mu_1'(T, p, r_1') &= \mu_1''(T, p, r_1'') \\ \mu_2'(T, p, r_2') &= \mu_2''(T, p, r_2'')\end{aligned}\quad (16)$$

Здесь один штрих означает конденсированную (жидкую или твердую), а два штриха — паровую фазу. Потенциал каждого из компонентов выражен в уравнениях (16) в зависимости только от содержания данного компонента в каждой из фаз, так как в двухкомпонентной системе состав фазы полностью определен, если известно содержание одного из компонентов. Это значит, что наряду с условиями (16) всегда выполняются условия

$$\begin{aligned}r_1' + r_1'' &= 1 \\ r_2' + r_2'' &= 1\end{aligned}\quad (17)$$

**Давление пара над идеальными растворами.** Приравнявая в соответствии с уравнением (16) значения химических потенциалов каждого  $i$ -го компонента в растворе и в паре, получаем

$$\mu_{ir}^\circ + RT \ln r_i' = \mu_{ir}^+(T) + RT \ln p_i''.\quad (18) \quad 8$$

Соотношение (18) позволяет выразить зависимость парциального давления компонента в паре, а следовательно, молярную долю компонента в паре, поскольку для идеального газа справедливо уравнение, от содержания компонента в растворе:

$$\ln p_i'' = \frac{\mu_{ir}^o(T, p) - \mu_{ir}^+(T)}{RT} + \ln r_i'$$

$$p_i'' = k_i r_i' \quad (19)$$

$$k_i = \exp\left[\frac{\mu_i^o(T, p) - \mu_i^+(T)}{RT}\right] = f(T, p) \quad (20)$$

Таким образом, парциальное давление пара компонента над идеальным раствором пропорционально молярной доле компонента в растворе:

$$p_i' = p_i^o r_i' \quad (21)$$

Выражая общее давление пара как сумму парциальных давлений и используя уравнение (17), получаем, что общее давление пара двойного раствора линейно зависит от молярной доли компонентов:

$$p = p_1'' + p_2'' = p_1^o r_1' + p_2^o r_2' = p_1^o (1 - r_2') + p_2^o r_2'$$

$$p = p_1^o - (p_2^o - p_1^o) r_2' \quad (22)$$

$$p = p_2^o - (p_2^o - p_1^o) r_1' \quad (23)$$

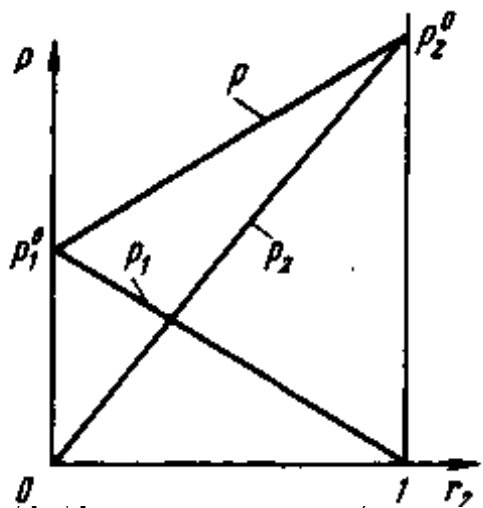


Рис. 2. Зависимость общего и парциального давлений пара, находящихся в равновесии с идеальным раствором при постоянной температуре от состава жидкой фазы.

**Давление пара над идеальными разбавленными растворами.** Химические потенциалы растворителя в жидкой и паровой фазах выражаются соответственно уравнениями (1) и (2), и парциальное давление пара растворителя пропорционально его молярной доле в жидкой фазе:

$$p_1'' = p_1^{\circ} r_1' \quad (24)$$

Можно лишь утверждать, что парциальное давление пара растворенных веществ над идеальным разбавленным раствором пропорционально их молярной доле в растворе (закон Генри):

$$p_j'' = k_j r_j' \quad (25)$$

Записав в уравнении (24) молярную долю растворителя через молярную долю растворенных веществ, получим

$$p_1'' = p_1^{\circ} (1 - \sum r_j)$$

$$\frac{p_1^o - p_1''}{p_1^o} = \sum r_j \quad (26)$$

Уравнение (26) выражает закон Рауля для разбавленных растворов: *относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя не зависит от химической природы растворенных веществ и пропорционально молярной доле растворенных веществ в жидкой фазе раствора.*

*Давление пара над неидеальными растворами.*

$$(T, p) + RT \ln(\gamma_i' r_i') = \mu_i^+(T) + RT \ln p_i'' \quad (27)$$

$$p_i'' = \left\{ \exp \left[ \frac{\mu_{ir}^o(T, p) - \mu_{ir}^+(T)}{RT} \right] \right\} \gamma_i' r_i' = k_i \gamma_i' r_i'$$

С учетом сказанного парциальные давления компонентов в паровой фазе двухкомпонентного раствора записываются через молярные доли компонентов в жидкой фазе и через коэффициенты активности или активности компонентов в виде

$$p_1'' = p_1^o \gamma_1 r_1' = p_1^o a_1'$$

$$p_2'' = p_2^o \gamma_2 r_2' = p_2^o a_2'$$

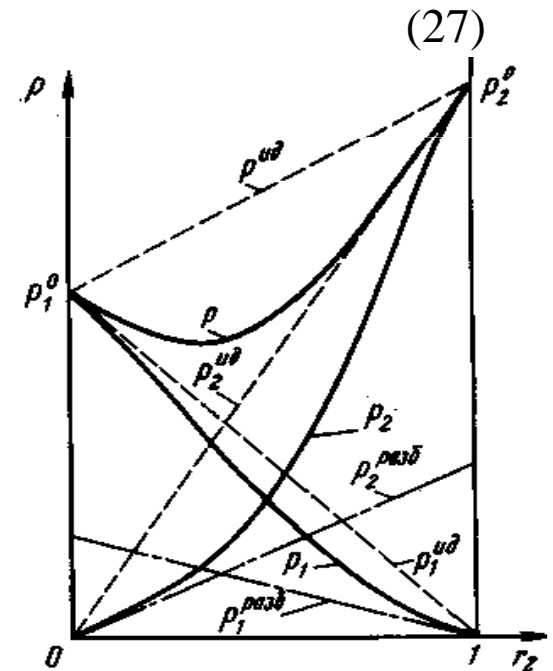


Рис. 3. Зависимость общего и парциального давлений пара, находящихся в равновесии с неидеальным раствором при постоянной температуре от состава жидкой фазы.

## 6. Изменение температуры кипения растворителя.

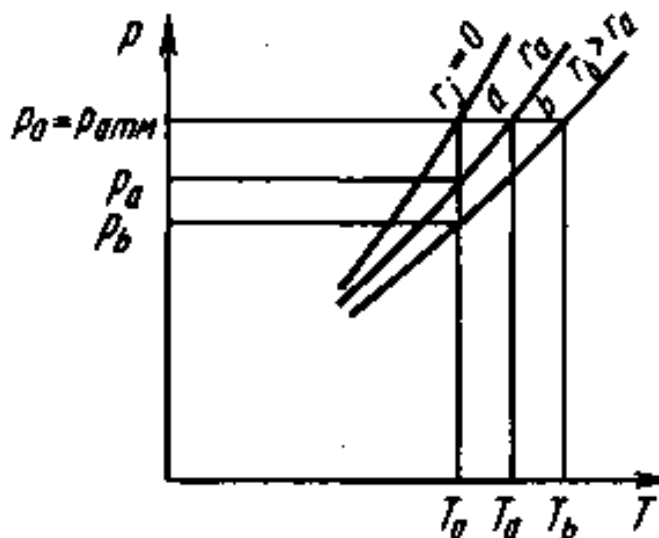


Рис. 4. Понижение давления пара и повышение температуры кипения разбавленных растворов.

На основе закона Рауля можно показать, что в случае равновесия идеального (разбавленного) раствора с паром низкого давления повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества (если только это вещество не изменяется химически при растворении, например не диссоциирует):

$$\Delta T_{\text{кип}} = \theta \sum r_j \quad (29)$$

В этом выражении коэффициент пропорциональности  $\theta$  называется эбуллиоскопической постоянной.

## 7. Кривые кипения и конденсации двойных растворов. Законы Коновалова.

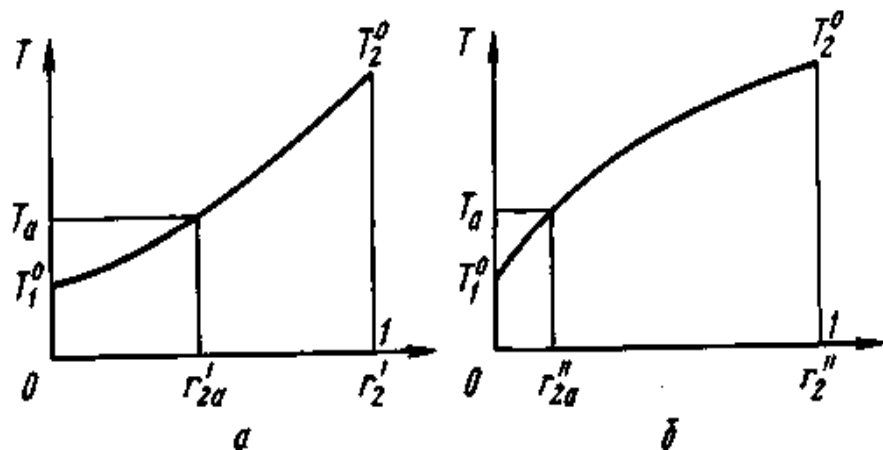


Рис. 5. Изменение равновесной температуры от состава жидкой (а) и паровой (б) фаз двойного раствора.

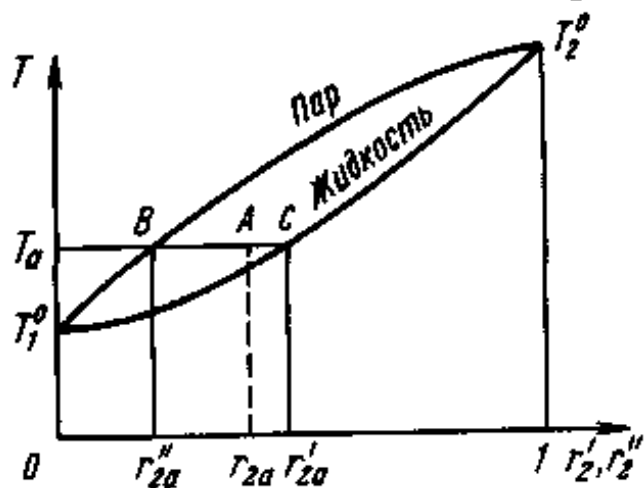


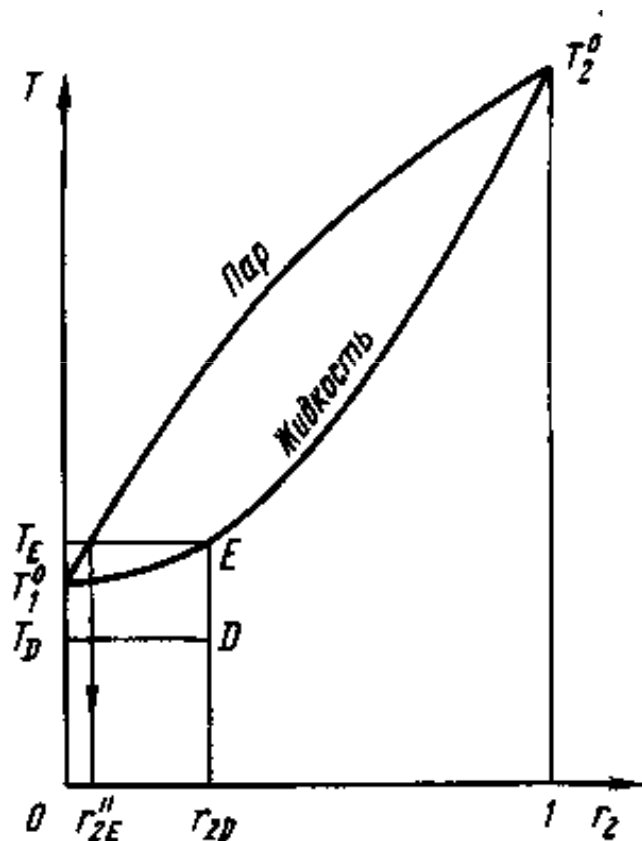
Рис. 6. Фазовая диаграмма состав-температура двойного раствора при постоянном давлении.

На рис.5 видно, что каждому составу жидкости при данном давлении соответствует определенная температура кипения и, наоборот, каждому значению температуры (между температурами кипения чистых жидкостей) соответствует определенный равновесный состав жидкости, выражаемый соотношением  $r_1' + r_2' = 1$ .

Для каждой температуры  $T_a$  с помощью этой диаграммы можно найти состав пара ( $r_{2a}''$  и  $r_{1a}'' = 1 - r_{2a}''$ ) и состав жидкости ( $r_{2a}'$  и  $r_{1a}' = 1 - r_{2a}'$ ).

$$r_{2a} = \frac{n_{2a}' + n_{2a}''}{n_{2a}' + n_{2a}'' + n_{1a}' + n_{1a}''} = \frac{r_{2a}' n_a' + r_{2a}'' n_a''}{n_a' + n_a''} \quad (30)$$

$$\frac{n_a'}{n_a''} = \frac{r_{2a}'' - r_{2a}}{r_{2a} - r_{2a}'} = \frac{AB}{AC}$$



Процесс получения из раствора данного состава двух фракций — паровой, более богатой низкокипящим компонентом (которая может быть отведена и затем сконденсирована), и жидкой, более богатой высококипящим компонентом, называется *перегонкой* или *дистилляцией*.

Рис. 7. Процесс дистилляции двойного раствора при постоянном давлении.

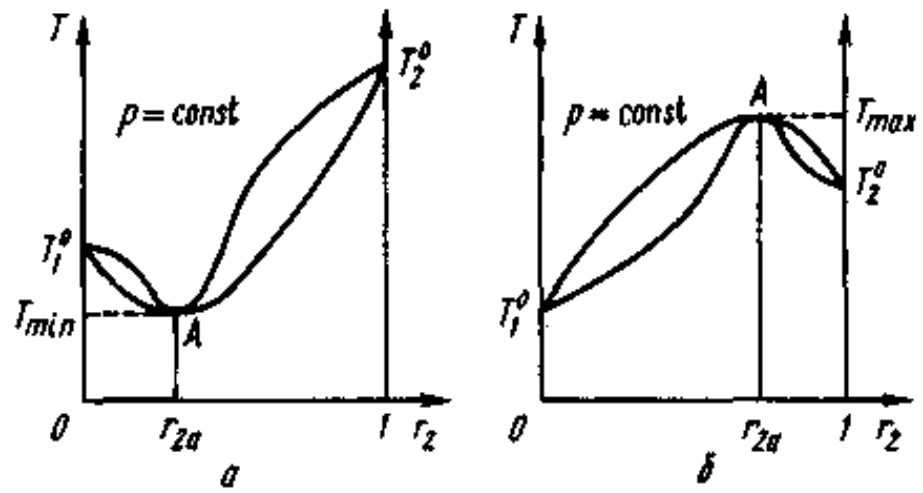


Рис.8. Фазовые диаграммы состав-температура двойного раствора с минимальной (а) и максимальной (б) температурой кипения.

## 8. Равновесие раствор-кристалл.

$$\Delta T = \theta_{KP} \sum r_j \quad (31)$$

Коэффициент пропорциональности  $\theta_{KP}$  называется *криоскопической постоянной*.

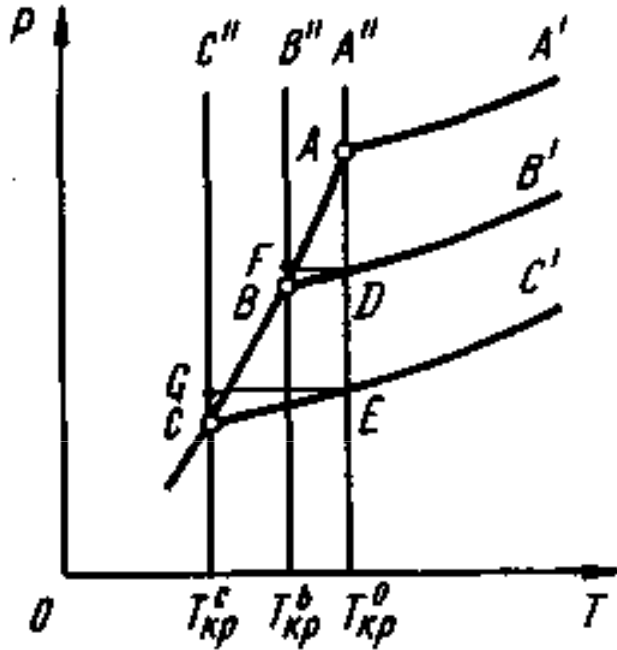


Рис. 9. Понижение давления пара и температуры кристаллизации растворителя в разбавленных растворах.

$$\frac{T_{KP}^o - T_{KP}^b}{T_{KP}^o - T_{KP}^c} = \frac{\Delta T_{KP}^b}{\Delta T_{KP}^c} = \frac{FD}{GE} = \frac{AD}{AE} = \frac{\Delta p_b''}{\Delta p_c''} = \frac{\sum r_{jb}}{\sum r_{jc}}$$

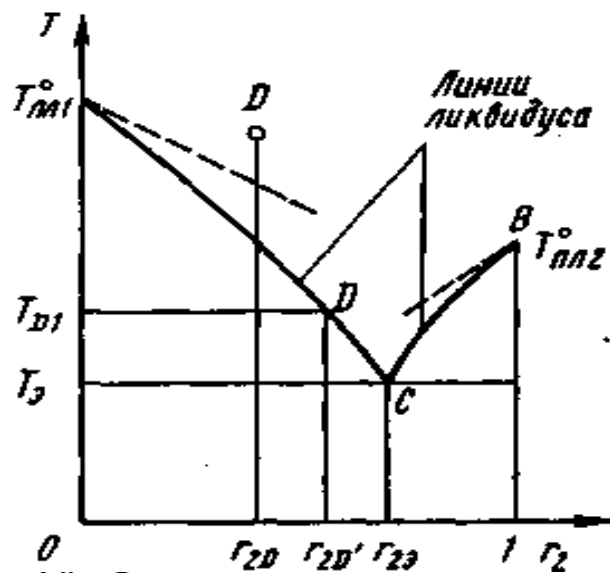


Рис. 10. Фазовая диаграмма при кристаллизации жидкого раствора веществ, не образующих твердых растворов.

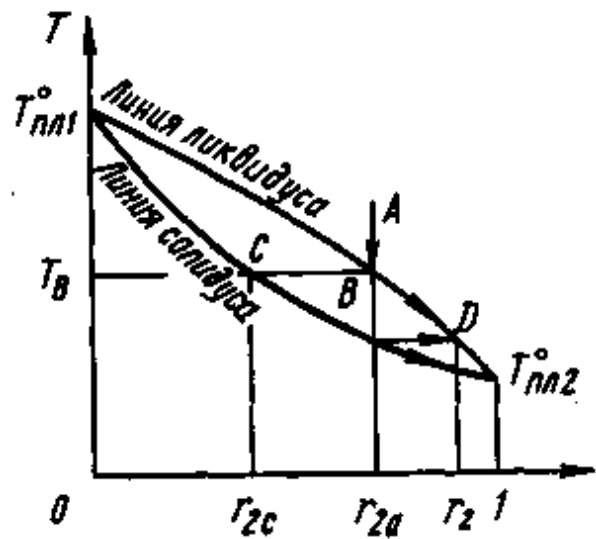


Рис. 11. Фазовая диаграмма при кристаллизации жидкого раствора веществ, неограниченно смешивающихся в жидкой и твердой фазах.

## Контрольные вопросы

- Термодинамическая классификация растворов
- Химический потенциал компонента в растворе
- Термодинамические функции смешения
- Равновесие между жидким раствором и паром. Законы Генри и Рауля
- Изменение температуры кипения растворителя
- Равновесие раствор-кристалл
- Фазовая диаграмма при кристаллизации жидкого раствора веществ, не образующих твердых растворов
- Фазовая диаграмма при кристаллизации жидкого раствора веществ, неограниченно смешивающихся в жидкой и твердой фазах