

А.Н.Огурцов

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 3

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ  
И РАСТВОРЫ**

<http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/ogurtsov/ogurtsov.htm>

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных **агрегатных состояниях** — твердом, жидком и газообразном.

**Гомогенной** называется система, между частями которой нет поверхностей раздела, отделяющих части системы, различающиеся либо по физическому строению, либо по химическим свойствам. Свойства гомогенной системы монотонно изменяются в пространстве.

**Гетерогенной** называется система, части которой разграничены поверхностями, на которых происходит скачкообразное (немонотонное) изменение её свойств. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз.

**Фазой** называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и ограниченных от других частей поверхностью раздела.

Жидкие и твердые фазы называются **конденсированными**.

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Число фаз в системе обозначается  $\Phi$ .

**Фазовым** (или **гетерогенным**) **равновесием** называется равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз.

**Составляющими** веществами системы называются вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне её самостоятельно.

Например, в водном растворе хлорида натрия составляющими веществами являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ , а ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  составляющими веществами не являются.

**Если в равновесной системе протекают химические реакции**, то количества составляющих веществ **зависят друг от друга** и состав фаз определяется концентрациями **не всех, а только части веществ**.

**Компонентами** (или **независимыми компонентами**) системы называется минимальный набор составляющих веществ, однозначно определяющий состав системы.

Число компонентов в системе обозначается  $K$ .

По числу компонентов **различают** одно-, двух-, трех- и многокомпонентные системы.

**Если** в системе между составляющими веществами **нет** химического взаимодействия, то число компонентов **равно** числу составляющих веществ.

При наличии химического взаимодействия число независимых компонентов равняется общему числу составляющих веществ равновесной системы **минус** число уравнений, связывающих равновесные концентрации составляющих веществ.

**Например**, если в колбу ввести два газа —  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ , то в результате реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  образуется  $\text{HI}$  и в системе присутствуют три составляющие вещества. Но при достижении равновесия концентрации всех

трех составляющих связаны законом действующих масс  $K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}$ ,

следовательно, число независимых компонентов равно  $K = 3 - 1 = 2$ .

Если же в колбу ввести только один газ  $\text{HI}$ , то в результате реакции  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  в колбе снова образуется три составляющих вещества. Но

## ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2001.
2. Физическая химия / под. ред. К.С. Краснова — М.: Высшая школа, 2001.
3. Білий О.В. Фізична хімія. — К.: ЦУП, 2002.
4. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. — М.: Изд. МГУ, 1993.
5. Эткинс П. Физическая химия. — М.: Мир, 1980.
6. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978.
7. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. — Мир, 1976.
8. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. — М.: Экзамен, 2003.
9. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. — М.: Высшая школа, 1976.

растворителя извлекается растворенное вещество).

Пусть после второй экстракции в растворе осталось  $m_2$  вещества

$$K = \frac{c_2^{(2)}}{c_2^{(1)}} = \frac{\frac{m_1 - m_2}{V_2}}{\frac{m_2}{V_1}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow m_2 = m_1 \frac{V_1}{V_1 + KV_2} = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2$$

После  $n$  экстракций

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n$$

Если же провести одну экстракцию с помощью объема, равного  $nV_2$ , то масса вещества, которая останется в экстрагируемом растворе

$$m' = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KnV_2}$$

Например, считая  $V_1 = V_2$  и  $K = 9$  при  $n = 1$   $\frac{m'}{m_n} = 1$ , а при  $n = 4$

$\frac{m'}{m_n} = 270$ . Таким образом, отношение  $\frac{m'}{m_n}$  быстро увеличивается с

увеличением числа экстракций, следовательно  $n$ -кратное экстрагирование **более эффективно**, чем проведение одной экстракции тем же общим объемом экстрагента. Это объясняется тем, что при каждой новой экстракции исследуемый раствор приводится в контакт **со свежей порцией** экстрагента.

В химической технологии зачастую экстракцию проводят в **противоточных** экстракционных колоннах.

Экстрагируемый раствор, например, поднимается в вертикальной колонне снизу вверх, а экстрагент с большей плотностью мелкими каплями проходит через слой раствора сверху вниз.

Между экстрагентом и экстрагируемым раствором в каждом слое устанавливается состояние близкое к равновесному.

При этом в верхней части колонны капли свежего экстрагента, встречаясь с экстрагируемым раствором, извлекают из него последние остатки вещества.

А в нижней части колонны капли экстрагента встречаются со свежими порциями раствора и концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте достигает максимального значения.

теперь будут два уравнения связи — закон действующих масс (выражение для константы равновесия), и стехиометрическое соотношение  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  определяющее равенство концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ . Поэтому число независимых компонентов в данном случае равно  $K = 3 - 2 = 1$ .

Любая термодинамическая система обладает определенными свойствами.

**Параметрами состояния** системы называются термодинамические свойства, наименьшее количество которых необходимо для описания состояния данной системы.

[Кр418] В качестве параметров состояния обычно выбирают такие термодинамические свойства, которые **легко могут быть измерены**: температура, давление, концентрация.

Концентрация обычно выражается в массовых или молярных процентах или долях.

**Число термодинамических степеней свободы** или **вариантностью** системы называется число независимых термодинамических параметров состояния фаз равновесной системы, произвольное изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образования других фаз.

**Вариантность** системы обозначается  $C$ .

По числу термодинамических степеней свободы системы подразделяются на безвариантные (инвариантные)  $C = 0$ , одновариантные (моновариантные)  $C = 1$ , двухвариантные (би- или дивариантные)  $C = 2$ , трехвариантные  $C = 3$  и т.д.

## 2. УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ.

Любая закрытая система, находящаяся в равновесии при постоянном давлении и температуре характеризуется соотношением

$$dG_{p,T} = 0$$

Для системы переменного состава это условие равновесия, выраженное через химические потенциалы, имеет вид

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

Если при постоянных  $p$  и  $T$  из фазы ( $\alpha$ ) в фазу ( $\beta$ ) переходит  $dn_i$  молей  $i$ -го компонента, то изменения количества всех компонентов, кроме  $i$ -го равны нулю:

$$\sum_i \mu_i dn_i = \mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} + \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\beta)} = 0$$

Поскольку количество  $i$ -го компонента в фазе ( $\alpha$ ) уменьшается, а в фазе ( $\beta$ ) увеличивается, то

$$dn_i^{(\alpha)} = -dn_i^{(\beta)}$$

Отсюда следует

$$\mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\beta)}$$

и

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$$

**Условием равновесия в гетерогенной системе при постоянных  $p$  и  $T$  является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.**

При изменении внешних условий ( $p$  или  $T$ ) на бесконечно малую величину химические потенциалы компонента также изменятся на бесконечно малую величину и условие равновесия в этих новых условиях запишется в виде:

$$\mu_i^{(\alpha)} + d\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} + d\mu_i^{(\beta)}$$

или (с учетом предыдущего равенства)

$$d\mu_i^{(\alpha)} = d\mu_i^{(\beta)}$$

Таким образом, **условием равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов или равенство дифференциалов химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.**

Поскольку любой самопроизвольный процесс (при постоянных  $p$  и  $T$ ) должен сопровождаться понижением энергии Гиббса, то **условие самопроизвольного перехода**  $i$ -го компонента из фазы ( $\alpha$ ) в фазу ( $\beta$ ) выражается соотношениями

$$\mu_i^{(\alpha)} > \mu_i^{(\beta)}$$

$$d\mu_i^{(\alpha)} > d\mu_i^{(\beta)}$$

**Условие гетерогенного равновесия** между двумя конденсированными фазами ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ):  $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$  — может быть выражено **через парциальные фугитивности**  $f_i$  насыщенного пара ( $n$ ) компонента, находящегося в равновесии с соответствующей конденсированной фазой:  $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha,n)}$ ,

$$\mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta,n)}.$$

Из трех соотношений

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad \mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\alpha,n)} \quad \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\beta,n)}$$

следует

$$\mu_i^{(\alpha,n)} = \mu_i^{(\beta,n)}$$

Выражая химический потенциал через фугитивность  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i$ , получим

$$\mu_i^* + RT \ln f_i^{(\alpha)} = \mu_i^* + RT \ln f_i^{(\beta)}$$

или

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)}$$

Если парообразные фазы подчиняются законам **идеальных газов**, то парциальные фугитивности  $f_i$  можно заменить **парциальными давлениями**  $p_i$  и **условие гетерогенного равновесия** будет иметь вид

$$p_i^{(\alpha)} = p_i^{(\beta)}$$

**Условием фазового равновесия для данного компонента в гетерогенной системе может служить равенство парциальных давлений (фугитивностей) насыщенного пара этого компонента над всеми фазами.**

Соответственно, **условие самопроизвольного перехода**  $i$ -го компонента из фазы ( $\alpha$ ) в фазу ( $\beta$ ) может быть выражено как:

$$f_i^{(\alpha)} > f_i^{(\beta)} \quad \text{или для идеального пара} \quad p_i^{(\alpha)} > p_i^{(\beta)}$$

## 29. ЭКСТРАКЦИЯ.

В системе, состоящей из двух несмешивающихся (точнее говоря, практически несмешивающихся) растворителей, растворенное вещество определенным образом распределяется между ними.

При равновесии химический потенциал растворенного вещества (компонент 2) в обеих растворителях (1) и (2) одинаков:

$$\mu_2^{0(1)} + RT \ln a_2^{(1)} = \mu_2^{0(2)} + RT \ln a_2^{(2)}$$

где  $a_2^{(1)}$  и  $a_2^{(2)}$  — активности растворенного вещества (компонента 2) в двух несмешивающихся растворителях (1) и (2),  $\mu_2^{0(1)}$  и  $\mu_2^{0(2)}$  — стандартные химические потенциалы растворенного вещества в двух растворителях.

$$\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)} = RT \ln a_2^{(2)} - RT \ln a_2^{(1)}$$

$$\ln \frac{a_2^{(2)}}{a_2^{(1)}} = \frac{1}{RT} (\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)})$$

Обозначив  $K = \frac{a_2^{(2)}}{a_2^{(1)}}$ , запишем  $K = \exp\left(\frac{\mu_2^{0(1)} - \mu_2^{0(2)}}{RT}\right)$  — **закон Нернста-**

**Шилова:** третий компонент, добавляемый к системе из двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, распределяется между обеими слоями в определенном, постоянном при данной температуре соотношении.

$$\text{Далее запишем } K = \frac{a_2^{(2)}}{a_2^{(1)}} = \frac{\gamma_2^{(2)} c_2^{(2)}}{\gamma_2^{(1)} c_2^{(1)}} = K' \frac{\gamma_2^{(2)}}{\gamma_2^{(1)}}, \text{ где}$$

$K' = \frac{c_2^{(2)}}{c_2^{(1)}}$  — **формальный коэффициент распределения** — отношение

общей концентрации вещества в одной жидкой фазе к его концентрации во второй жидкой фазе в условиях равновесия.

**В разбавленных растворах** коэффициенты активности приближаются к единице и значения  $K$  и  $K'$  **практически одинаковы.**

**Экстракцией** называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (**экстрагента**), практически несмешивающегося с первым.

**Более эффективно** экстрагировать вещество **несколько раз** небольшими порциями экстрагента, **чем один раз** таким же общим количеством экстрагента.

Пусть  $m_0$  — исходная масса растворенного вещества (компонента 2) в исходном растворе,  $m_1$  — его масса, оставшаяся после первой экстракции.

$$K = \frac{c_2^{(2)}}{c_2^{(1)}} = \frac{\frac{m_0 - m_1}{V_2}}{\frac{m_1}{V_1}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KV_2}$$

где  $V_1$  — объем экстрагируемого (исходного) раствора,  $V_2$  — объем экстрагента (второго растворителя, с помощью которого из первого

$$\mu_1(x_1, \pi) = \mu_1^*$$

Возьмем полный дифференциал, учитывая  $d\mu_1^* = 0$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{\pi, T} dx_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \pi}\right)_{x_1, T} d\pi = 0$$

По аналогии (для  $dG = -SdT + Vdp$ ,  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ ) запишем парциальный молярный объем растворителя  $\bar{V}_1$  как

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \pi}\right)_{x_1, T} = \bar{V}_1$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{\pi, T} dx_1 + \bar{V}_1 d\pi = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\pi}{dx_1} = -\frac{1}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{\pi, T}$$

Для идеальных разбавленных растворов  $d\mu_1 = RT d \ln x_1$ ,  $p_1 = p_1^0 x_1$  (закон Рауля),  $\bar{V}_1 \approx V_1^0$  — молярный объем чистого растворителя, поэтому

$$d\pi = -\frac{RT}{V_1^0} d \ln x_1$$

или проинтегрировав от 0 до  $\pi$  и от 1 до  $x_1$

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \ln x_1$$

или

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \ln \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{RT}{V_1^0} \ln \frac{p_1^0}{p_1}$$

Предполагая  $x_2 \ll 1$  (сильно разбавленный раствор, откуда

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \frac{x_2^3}{2 \cdot 3} - \dots \approx -x_2,$$

получим (считая  $V = v_1 V_1^0$  — объемом раствора) **уравнение Вант-Гоффа**

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} x_2 = \frac{RT}{V_1^0} \frac{v_2}{v_1 + v_2} \approx \frac{RT}{V_1^0} \frac{v_2}{v_1} = RT \frac{v_2}{V} = RT c_2$$

где  $c_2 = \frac{v_2}{V}$  — молярность растворенного вещества.

Внешне уравнение Вант-Гоффа подобно уравнению состояния идеального газа, но это подобие случайно. Давление газа является результатом ударов молекул о стенки сосуда, а осмотическое давление разностью химпотенциалов при наличии полупроницаемой мембраны. Оно не зависит от природы растворенного вещества и от природы полупроницаемой мембраны.

Осмотическое давление (как и другие коллигативные свойства) пропорционально числу молекул всех веществ, растворенных в данном объеме раствора, и не зависит от природы растворенных веществ.

### 3. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА.

В равновесной системе связь между числами фаз, компонентов и термодинамических степеней свободы выражается правилом фаз Гиббса или **законом равновесия фаз**.

Пусть система состоит из  $\Phi$  фаз, каждая из которых содержит  $K$  компонентов.

Примем в качестве параметров, определяющих состояние системы, давление  $p$ , температуру  $T$  и концентрации всех компонентов.

Число параметров, одинаковых во всех фазах, равно **двум** ( $p$  и  $T$ ).

Для определения состава любой фазы, содержащей  $K$  компонентов, необходимо указать содержание ( $K - 1$ ) компонентов.

Для характеристики всех  $\Phi$  фаз необходимо  $\Phi(K - 1)$  переменных.

Тогда **общее число параметров**, определяющих состояние системы равно  $\Phi(K - 1) + 2$ .

В состоянии равновесия химический потенциал каждого компонента одинаков во всех фазах, поэтому мы можем записать  $K$  условий равновесия

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(\Phi)}, \text{ т.е. всего } (\Phi - 1) \text{ уравнений}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(\Phi)}, \text{ т.е. всего } (\Phi - 1) \text{ уравнений}$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)} = \mu_K^{(3)} = \dots = \mu_K^{(\Phi)}, \text{ т.е. всего } (\Phi - 1) \text{ уравнений}$$

**Общее число уравнений** для всех компонентов равно  $K(\Phi - 1)$ .

Таким образом, число термодинамических степеней свободы (вариантность) равно

$$C = \Phi(K - 1) + 2 - K(\Phi - 1) = K - \Phi + 2$$

**Правило фаз Гиббса:** в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только давление и температура, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два:

$$C = K - \Phi + 2$$

Правило фаз Гиббса является **основным законом фазового равновесия**.

Из него следует, что **вариантность** системы:

- растет с увеличением числа компонентов и
- уменьшается при росте числа фаз.

При  $C = 0$  (безвариантная система) в равновесии находится **максимальное** для данной системы число фаз

$$\Phi = K + 2.$$

В общем случае

$$\Phi \leq K + 2.$$

Если изменение давления **или** температуры **практически не влияют** на равновесие в системе (например, **небольшое изменение давления** не влияет на равновесие **в конденсированных системах**), то вариантность системы уменьшается на единицу и в этом случае правило фаз будет иметь вид

$$C = K - \Phi + 1$$

Если состояние системы определяется, кроме  $p$  и  $T$  **еще и другими внешними факторами** (например, электрическими, магнитными,

гравитационными полями), т.е. число внешних факторов  $n$  будет **больше двух**, то правило фаз Гиббса запишется в виде

$$C = K - \Phi + n$$

а число фаз

$$\Phi \leq K + n$$

#### 4. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ.

Для однокомпонентных систем правило фаз Гиббса имеет вид

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

т.е. в однокомпонентных системах одновременно **не могут сосуществовать более трех равновесных фаз**.

Различают стабильные и метастабильные фазы.

**Стабильной** называется фаза, обладающая в данной области температур и давлений наибольшей устойчивостью и не претерпевающая превращения в присутствии других фаз.

**Метастабильной** называется фаза, которая в данной области температур и давлений сама по себе устойчива, но становится неустойчивой в присутствии другой фазы того же вещества.

Например, переохлажденная вода является неустойчивой и кристаллизуется в присутствии кристалликов льда, перегретая вода испаряется в присутствии пара.

Различают **фазовые переходы первого и второго рода**.

**Фазовый переход первого рода** — это равновесный переход из одной фазы в другую, сопровождающийся **скачкообразным изменением первых производных** от энергии Гиббса —

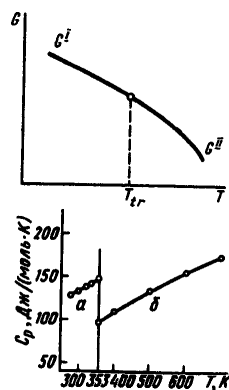
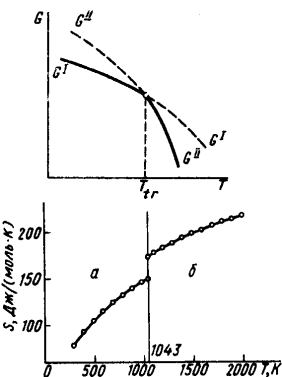
$$\text{энтропии } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ и объема } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Энергии Гиббса каждой из фаз имеют различные температурные зависимости и кривая  $G(T)$  претерпевает излом при температуре фазового перехода. Пример зависимости  $G(T)$  и  $S_{\text{ксл}}(T)$  приведены на рисунке.

**Фазовый переход второго рода** — это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, в котором **скачкообразно** изменяются **только вторые производные** от энергии Гиббса по температуре и давлению: теплоемкость  $C_p$ , коэффициент объемного расширения  $\alpha$ , сжимаемость  $\beta$

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad \alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \quad \beta = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$$

При фазовом переходе второго рода энергия Гиббса изменяется непрерывно с изменением термодинамических параметров. Пример зависимости  $G(T)$  и  $C_p^{\text{св}}(T)$  приведены на рисунке.



$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{к},1}} - \frac{1}{T_{\text{к}}} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \frac{\Delta T_{\text{к}}}{T_{\text{к}} \cdot T_{\text{к},1}}$$

Далее, совершенно аналогично предыдущему, предполагая  $x_2 \ll 1$ ,

$$T_3 \approx T_{3,1}, \ln x_1 \approx -x_2, x_2 \approx \frac{mM_1}{1000} \text{ получим}$$

$$\Delta T_{\text{к}} = \frac{RT_{\text{к}}^2}{\Delta H_{\text{исп}}} x_2 \approx \frac{RT_{\text{к}}^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \frac{M_1}{1000} m = K_{\text{к}} \cdot m$$

где  $K_{\text{к}} = \frac{RT_{\text{к}}^2}{\Delta H_{\text{исп}}} \frac{M_1}{1000}$  — **эбуллиоскопическая постоянная** — мольное

повышение температуры кипения раствора (повышение температуры 1М раствора). Для данного растворителя эбуллиоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества.

Метод исследования, основанный на измерении повышения температуры кипения растворов, называют **эбуллиоскопическим методом**.

Зная массу растворителя  $g_1$  и массу растворенного вещества  $g_2$  можно по измеренной  $\Delta T_{\text{к}}$  определить молекулярную массу растворенного вещества  $M_2$ :

$$M_2 = K_{\text{к}} \frac{1000}{\Delta T_{\text{к}}} \frac{g_2}{g_1}$$

Фактически **отклонение** от законов идеальных растворов для растворителя в неидеальных растворах наблюдается уже **при меньших**, чем 1М концентрациях.

Поэтому более правильно определять значение криоскопической и эбуллиоскопической постоянных как **предел**, к которому стремится отношение  $\frac{\Delta T_3}{m}$  или  $\frac{\Delta T_{\text{к}}}{m}$  при  $m \rightarrow 0$ :

$$K_3 = \lim_{m \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta T_3}{m} \right|, \quad K_{\text{к}} = \lim_{m \rightarrow 0} \left| \frac{\Delta T_{\text{к}}}{m} \right|.$$

#### 28. ОСМОС И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ.

**Осмозом** называется явление самопроизвольного проникновения растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной, через которую может поступать растворитель, но не может проходить растворенное вещество.

Химический потенциал растворителя в чистом растворителе **больше**, чем его химический потенциал в растворе, поэтому растворитель будет проходить через мембрану в раствор, что приведет к разбавлению раствора.

Проникновение растворителя в раствор и разбавление раствора можно предотвратить, если к раствору приложить **внешнее давление**.

**Осмотическим давлением**  $\pi$  называется давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратился осмос и в системе установилось равновесие — равенство химических потенциалов растворителя в растворе  $\mu_1$  и химического потенциала чистого растворителя  $\mu_1^*$ :

Зная массу растворителя  $g_1$  и массу растворенного вещества  $g_2$  можно по измеренной  $\Delta T_3$  определить молекулярную массу растворенного вещества  $M_2$ .

$$v_1 = \frac{g_1}{M_1}, \quad v_2 = \frac{g_2}{M_2}, \quad \Rightarrow \quad x_2 \approx \frac{v_2}{v_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}; \quad \Delta T_3 = K_3 \cdot m \quad \Rightarrow \quad m = \frac{\Delta T_3}{K_3}$$

$$m = \frac{x_2 1000}{M_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta T_3}{K_3} = \frac{1000 g_2 M_1}{M_2 g_1 M_2} \quad \Rightarrow \quad M_2 = K_3 \frac{1000 g_2}{\Delta T_3 g_1}$$

## 27. ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ.

**Повышением температуры кипения**  $\Delta T_k$  называется разница между температурами кипения раствора  $T_k$  и растворителя  $T_{k,1}$ .

$$\Delta T_k = T_k - T_{k,1}$$

Совершенно аналогично предыдущему запишем условие равновесия жидкого раствора нелетучего вещества с его паром

$$\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}$$

Химический потенциал растворителя в растворе (подчиняющемся закону Рауля)

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln x_1$$

где  $\mu_{\text{ж}}^*$  — химический потенциал жидкого чистого растворителя,  $x_1$  — молярная доля растворителя в насыщенном жидком растворе. Следовательно

$$\mu_{\text{п}} = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln x_1 \quad \text{или} \quad \mu_{\text{ж}}^* - \mu_{\text{п}} = -RT \ln x_1$$

Разность химических потенциалов чистого вещества в жидком и парообразном состояниях — изменение химического потенциала вещества при испарении — это есть **молярная энергия Гиббса испарения** чистого растворителя.

Подставляя последнее выражение в уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

получаем **уравнение Шредера**

$$-RT \ln x_1 = \Delta H_{\text{исп}} + T \left( \frac{\partial}{\partial T} (-RT \ln x_1) \right)_p = \Delta H_{\text{исп}} - RT \ln x_1 - RT^2 \left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p$$

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  — энтальпия испарения растворителя.

Интегрируем уравнение Шредера, считая  $\Delta H_{\text{исп}} = \text{const}$ ,

$$\int_1^{x_1} \frac{\partial \ln x}{\partial T} dx = \int_{T_k}^{T_{k,1}} \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} dT$$

При фазовых переходах второго рода непрерывно изменяются и первые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению, т.е. энтропия и объем.

**Примеры** фазовых переходов **первого рода** — фазовые переходы между жидкими, твердыми и газообразными фазами вещества и аллотропические превращения: переход одной твердой фазы в другую.

**Примеры** фазовых переходов **второго рода** — переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, переход ферромагнетиков в парамагнитное состояние, переход металлов из обычного в сверхпроводящее состояние.

## 5. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА.

Рассмотрим фазовый переход первого рода в однокомпонентной системе.

Химический потенциал (из расчета на **один моль**) чистого вещества в обеих фазах

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)} dT + V^{(1)} dp$$

$$d\mu^{(2)} = -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp$$

где  $S^{(1)}, S^{(2)}, V^{(1)}, V^{(2)}$  — **молярные** энтропии и объемы вещества в соответствующих фазах.

Из условия равновесия  $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$  получаем

$$-S^{(1)} dT + V^{(1)} dp = -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp$$

$$S^{(2)} dT - S^{(1)} dT = V^{(2)} dp - V^{(1)} dp$$

$$(S^{(2)} - S^{(1)}) dT = (V^{(2)} - V^{(1)}) dp$$

$$\frac{\Delta S_{\text{ф.п.}}}{\Delta V_{\text{ф.п.}}} = \frac{dp}{dT}$$

Таким образом, изменения **давления и температуры** при фазовом переходе зависят друг от друга.

Для обратимых изотермических переходов  $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$ , где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  —

теплота фазового перехода,  $T$  — температура фазового перехода. Отсюда получаем **уравнение Клапейрона-Клаузиуса**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V} \quad \text{или} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H_{\text{ф.п.}}}$$

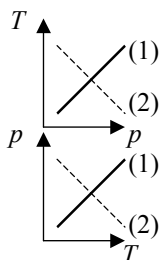
## 6. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для перехода ( $\tau \rightarrow \text{ж}$ )

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}} (V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})}{\Delta H_{\text{пл.}}}$$

Так как плавление является процессом эндотермическим ( $\Delta H_{\text{пл.}} > 0$ ), то знак производной определяется только знаком изменения молярного объема при плавлении.

- (1) Если плавление сопровождается **увеличением** молярного объема ( $V_{ж} > V_{т}$ ,  $\Delta V > 0$ ), то  $dT/dp > 0$  — температура плавления вещества с повышением внешнего давления увеличивается. Это характерно для большинства веществ.
- (2) Если плавление сопровождается **уменьшением** молярного объема ( $V_{ж} < V_{т}$ ,  $\Delta V < 0$ ), то  $dT/dp < 0$  — температура плавления вещества с повышением внешнего давления уменьшается. Таким свойством обладает только небольшое число веществ, например, вода, висмут, галлий.



## 7. ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Для равновесия пар–жидкость уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{исп}(V_{п} - V_{ж})}{\Delta H_{исп}}$$

где  $\Delta H_{исп}$  — молярная теплота испарения, удобно представить в другом виде.

При температурах достаточно далеких от критической  $V_{п} \gg V_{ж}$ .

(Например, при 273 К для воды  $V_{п} = 22400 \text{ см}^3$ ,  $V_{ж} = 18 \text{ см}^3$ .)

В этом случае  $\Delta V = V_{п} - V_{ж} \approx V_{п}$ .

Для идеального газа  $V_{п} = \frac{RT}{p}$ , откуда  $\frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{p\Delta H_{исп}}$  или  $\frac{dp}{dT} \frac{1}{p} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2}$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2}$$

Все сомножители в правой части положительны, поэтому  $\frac{d \ln p}{dT} > 0$ , т.е. с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью **всегда увеличивается**.

В **небольшом температурном интервале** можно принять, что  $\Delta H_{исп} = const$ . Тогда при интегрировании

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H_{исп}}{R} \int \frac{dT}{T^2} \text{ получим линейную зависимость}$$

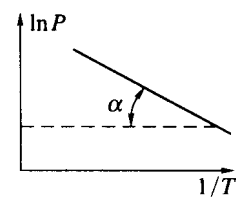
$\ln p$  от  $1/T$

$$\ln p = C - \frac{\Delta H_{исп}}{R} \frac{1}{T}$$

где  $C$  — константа интегрирования.

По тангенсу угла наклона прямой на графике можно определить теплоту испарения (сублимации):  $tg \alpha = -\frac{\Delta H_{исп}}{R}$ .

Для двух температур  $\ln p_1 = C - \frac{\Delta H_{исп}}{R} \frac{1}{T_1}$  и  $\ln p_2 = C - \frac{\Delta H_{исп}}{R} \frac{1}{T_2}$ .



$$RT \ln x_1 = \Delta H_{пл} + T \left( \frac{\partial}{\partial T} (RT \ln x_1) \right)_p = \Delta H_{пл} + RT \ln x_1 + RT^2 \left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p$$

**Уравнение Шредера**

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

где  $\Delta H_{пл}$  — энтальпия плавления растворителя.

Интегрируем уравнение Шредера, считая  $\Delta H_{пл} = const$ ,

$$\int_1^{x_1} \frac{\partial \ln x}{\partial T} dx = - \int_{T_3}^{T_{3,1}} \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} dT$$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left( \frac{1}{T_{3,1}} - \frac{1}{T_3} \right) = -\frac{\Delta H_{пл}}{R} \frac{\Delta T_3}{T_3 \cdot T_{3,1}}$$

Предполагая  $x_2 \ll 1$  (сильно разбавленный раствор) и считая  $T_3 \approx T_{3,1}$ , можем представить левую часть как

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \frac{x_2^3}{2 \cdot 3} - \dots \approx -x_2$$

а правую

$$\frac{\Delta H_{пл}}{R} \frac{\Delta T_3}{T_3 \cdot T_{3,1}} = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \frac{\Delta T_3}{T_3^2}$$

Откуда понижение температуры замерзания от мольной доли растворенного вещества имеет вид

$$\Delta T_3 = \frac{RT_3^2}{\Delta H_{пл}} x_2$$

Приближенно считаем число молей раствора равным числу молей растворителя, тогда  $m + \frac{1000}{M_1} \approx \frac{1000}{M_1}$  ( $m$  — моляльность раствора — количество молей растворенного вещества приходящихся на 1000 г растворителя,  $M_1$  — молярная масса растворителя) и мольная доля растворенного вещества равна  $x_2 = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_1}} \approx \frac{mM_1}{1000}$ . Поэтому

$$\Delta T_3 = \frac{RT_3^2}{\Delta H_{пл}} \frac{M_1}{1000} m = K_3 \cdot m$$

где  $K_3 = \frac{RT_3^2}{\Delta H_{пл}} \frac{M_1}{1000}$  — **криоскопическая постоянная** — мольное понижение

температуры замерзания раствора (понижение температуры замерзания 1M раствора). Для данного растворителя криоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества.

Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры затвердевания растворов, называют **криоскопическим методом**.

**Нелетучими** считают такие вещества, давление пара которых ничтожно мало по сравнению с давлением пара растворителя.

К коллигативным свойствам относятся:

- понижение давления пара растворителя над раствором,
- повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем,
- понижение температуры замерзания растворов,
- осмотическое давление.

Первое из этих свойств мы уже рассмотрели для случая, когда растворенное вещество является летучим (закон Рауля, согласно которому относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества)

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

Если растворенное вещество нелетучее, то  $p_2 \ll p_1$  и общее давление пара над раствором равно давлению пара растворителя  $p = p_1 = p_1^0 x_1$ .

Тогда относительное понижение давления пара растворителя

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p}{p_1^0} = x_2$$

Таким образом, относительное понижение давления пара не зависит от свойств растворенного вещества.

## 26. Понижение температуры замерзания растворов.

**Понижением температуры замерзания**  $\Delta T_3$  называется разница между температурами замерзания растворителя  $T_{3,1}$  и раствора  $T_3$ .

$$\Delta T_3 = T_{3,1} - T_3$$

При температуре замерзания (или плавления) растворитель в растворе находится в равновесии с чистым твердым растворителем

$$\mu_{\text{тв}} = \mu_{\text{ж}}$$

Химический потенциал растворителя в растворе (подчиняющемся закону Рауля)

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln x_1$$

где  $\mu_{\text{ж}}^*$  — химический потенциал жидкого чистого растворителя,  $x_1$  — мольная доля растворителя в насыщенном жидком растворе. Следовательно

$$\mu_{\text{тв}} = \mu_{\text{ж}}^* + RT \ln x_1 \quad \text{или} \quad \mu_{\text{тв}} - \mu_{\text{ж}}^* = RT \ln x_1$$

Разность химических потенциалов чистого вещества в твердом и жидком состояниях — изменение химического потенциала вещества при плавлении — это есть **мольная энергия Гиббса плавления** растворителя.

Подставляя последнее выражение в уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

получаем

Вычитая почленно, получим  $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

По этому уравнению, зная теплоту фазового перехода и давление насыщенного пара при некоторой температуре  $T_1$ , можно оценить давление пара при другой не очень далеко отстоящей температуре  $T_2$ .

Можно также рассчитать теплоту испарения или возгонки, зная давления пара при двух разных температурах.

Напомним, что эта формула справедлива **только в пределах** того (**узкого**) температурного интервала, когда можно считать  $\Delta H_{\text{исп}} = \text{const}$ .

## 8. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.

Состояние однокомпонентной системы вполне определяется **двумя** независимыми параметрами, например  $p$  и  $T$ , а  $V = V(p, T)$ .

**Диаграммой состояния** (или **фазовой диаграммой**) называется диаграмма, представляющая зависимость состояний системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий.

В общем случае это **трехмерная** диаграмма в координатах  $p, T, V$ . Пример такой диаграммы состояния  $\text{CO}_2$  приведен на рисунке.

Однако трехмерные диаграммы **мало удобны** для практического применения.

На практике чаще используют **плоскую фазовую диаграмму**, представляющую собой проекцию пространственной диаграммы на одну из плоскостей  $(p, T)$ ,  $(p, V)$  или  $(V, T)$ .

На плоской диаграмме состояния каждой фазе соответствует определенный участок плоскости, представляющий собой совокупность так называемых **фигуративных точек**, изображающих состояния равновесной системы.

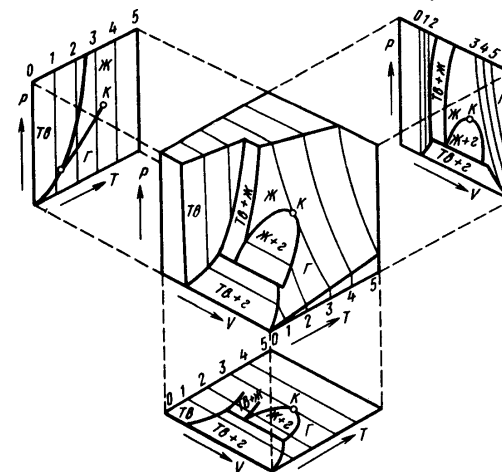
Для определенности будем рассматривать  $(p, T)$ -диаграммы состояния.

Правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы:

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

поэтому, **в однокомпонентной системе не может одновременно присутствовать более трех фаз.**

Если в однокомпонентной системе **только одна фаза**, то  $C = 2$  и система имеет 2 степени свободы (является бивариантной) — можно произвольно (в некоторых пределах) произвольно изменять два параметра



состояния (и давление и температуру) сохраняя то же фазовое состояние (не выходя за пределы данной фазы).

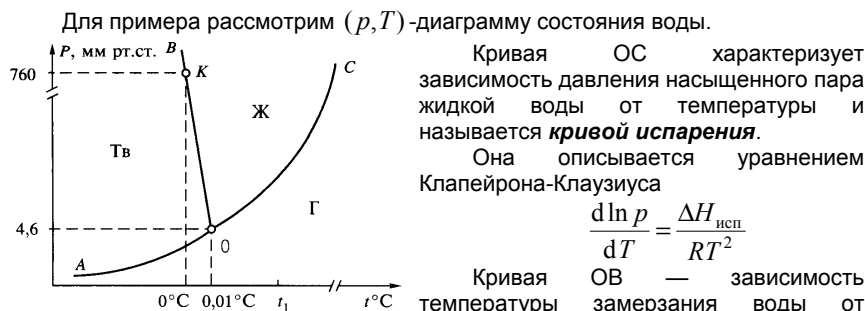
Таким образом данной фазе на  $(p, T)$ -фазовой диаграмме будет соответствовать участок плоскости.

Если множество  $(p, T)$  точек описывает **равновесие двух фаз**, то  $C = 1$  (система становится моновариантной). При этом произвольно может изменяться только один параметр, например  $T$ , а второй параметр будет зависеть от первого, будет являться его функцией  $p = p(T)$ .

Кривая  $p = p(T)$  на фазовой диаграмме определяет границу сосуществования (равновесия) двух фаз.

И, наконец, **равновесие трех фаз** ( $\Phi = 3$ ) приводит к  $C = 0$  — система становится безвариантной (инвариантной), ее состояние определяется единственной точкой на  $(p, T)$ -фазовой диаграмме, которая называется **тройной точкой**. Изменение любого параметра выводит систему из такого состояния.

### 9. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВОДЫ.



Она описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}}(V_{\text{ж}} - V_{\text{т}})}{\Delta H_{\text{пл}}}$$

Кривая АО — зависимость давления насыщенного пара льда от температуры — называется **кривой возгонки**.

Тройная точка О выражает условия одновременного равновесия между тремя фазами при  $p = 6,1$  гПа (4,6 Торр),  $T = 273,1576$  К (0,0076 С).

При атмосферном давлении (точка К) лед тает при температуре более низкой, чем в тройной точке, поскольку при плавлении воды  $\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{т}} < 0$  и наклон кривой плавления отрицателен.

Если к системе в тройной точке **подводить теплоту**, то она будет расходоваться на плавление льда, но ни температура, ни давление пара не будут изменяться до тех пор, пока в системе сосуществуют три фазы.

Когда весь лед растает, то в системе **останутся две равновесные фазы**, система станет одновариантной и процесс пойдет в соответствии с кривой ОС.

Охлаждение системы в тройной точке вызовет образование льда, и до тех пор, пока вся вода не кристаллизуется, температура и давление будут

$$X = \sum_i x_i \bar{X}_i, \quad \sum_i x_i d\bar{X}_i = 0 \quad (p, T = \text{const})$$

Для **бинарного** раствора

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0$$

т.е. **изобарно-изотермическое изменение** состава раствора приводит к изменению обеих парциальных мольных величин, эти изменения **взаимосвязаны** — они изменяются в **противоположных** направлениях — например, увеличение потенциала одного компонента может происходить **только за счет** уменьшения потенциала другого компонента.

В общем случае свойство раствора представляет собой **неаддитивную** величину, поскольку коэффициенты  $X_1$  и  $X_2$  изменяются от состава. Для изменения свойства раствора  $\Delta X$  можно записать

$$\Delta X = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2$$

где  $\Delta \bar{X}_1$  — изменение парциального молярного свойства растворителя,  $\Delta \bar{X}_2$  — изменение парциального молярного свойства растворенного вещества.

Уравнение Гиббса–Дюгема для химического потенциала **бинарного** раствора

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

Если раствор находится в равновесии с паром, то

$$\mu_{i,\text{раствор}} = \mu_{i,\text{пар}} = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

Тогда

$$d \ln f_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2$$

а если пар можно рассматривать как смесь идеальных газов, то получим **уравнение Дюгема–Маргулиса**

$$d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2$$

Подставляя в уравнение Гиббса–Дюгема выражение для химического потенциала компонента раствора

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

где  $\mu_i^*$  — химический потенциал индивидуального  $i$ -го вещества в жидком состоянии,  $a_i = \gamma_i x_i$  — активность компонента ( $\gamma_i$  — коэффициент активности), получим (с учетом  $dx_1 = -dx_2$ )

$$x_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial x_1} \right)_{p,T} = x_2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} \right)_{p,T}$$

— уравнение, дающее возможность рассчитать зависимость активности одного из компонентов от состава раствора, если эта зависимость экспериментально измерена для другого компонента.

### 25. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.

**Коллигативными свойствами** называются свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества **нелетучего** растворенного вещества, **но не от природы** растворенного вещества.

раствора) термодинамическое свойство  $X_{\text{общ}}$  (например, энергия Гиббса  $G_{\text{общ}}$ , энтальпия  $H_{\text{общ}}$ , энтропия  $S_{\text{общ}}$ , объем  $V_{\text{общ}}$ , теплоемкость  $C_{p,\text{общ}}$  и др.) зависит от числа молей  $n_1$  растворителя, числа молей  $n_2$  растворенного вещества, давления  $p$  и температуры  $T$ :

$$X_{\text{общ}} = f(T, p, n_1, n_2)$$

При постоянстве  $p$  и  $T$

$$dX_{\text{общ}} = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2 = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (*)$$

где  $\bar{X}_i$  — **парциальная молярная величина** (или свойство)  $i$ -го компонента в растворе — изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля  $i$ -го компонента к **большому** количеству раствора при постоянстве давления и температуры (вклад одного моля  $i$ -го компонента в данное термодинамическое свойство раствора).

**Большое количество раствора** указывается для того, чтобы добавление одного моля  $i$ -го компонента практически не изменяло состава раствора.

Парциальные молярные величины зависят от состава раствора, но не от его количества.

**Практическое значение парциальных молярных величин** состоит в том, что между ними сохраняются по форме **те же термодинамические соотношения**, что и между обычными термодинамическими величинами.

При помощи парциальных молярных величин можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики для чистого вещества.

Интегрирование уравнения для  $dX_{\text{общ}}$  **в условиях постоянства состава** раствора (**постоянства парциальных величин**) дает

$$X_{\text{общ}} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2$$

**Постоянная интегрирования** при этом равна нулю т.к. при  $n_1 = 0$  и  $n_2 = 0$  свойство раствора  $X_{\text{общ}}$  тоже равно нулю.

Дифференцируем уравнение  $X_{\text{общ}} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2$ :

$$dX_{\text{общ}} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 \quad (**)$$

Сравнивая (\*) и (\*\*) получаем

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (')$$

Разделив обе части уравнений  $X_{\text{общ}} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2$  и  $n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0$  на  $n_1 + n_2$  выразим их через молярные доли растворителя  $x_1$  и растворенного вещества  $x_2$

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2, \quad x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0$$

где  $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ,  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ ,  $X = \frac{X_{\text{общ}}}{n_1 + n_2}$  — свойство одного моля раствора.

Для раствора из  $i$  компонентов проводим суммирование по всем  $i$  компонентам и получаем **уравнения Гиббса–Дюгема** в общем виде

оставаться постоянными.

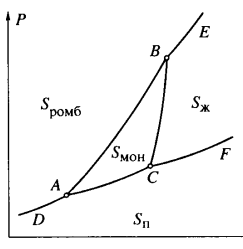
Когда вся вода превратится в лед, в системе **останутся две** равновесные фазы (пар и лед), система также станет одновариантной и процесс охлаждения пойдет по кривой ОА.

## 10. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СЕРЫ

Твердая сера может существовать в двух кристаллических модификациях — ромбической и моноклинной. Ромбическая сера при нагревании выше 95,4 С превращается в моноклинную. Это пример энантиотропного перехода.

**Энантиотропным** превращением (фазовым переходом) называется полиморфное превращение, при котором данная кристаллическая модификация при изменении внешних условий (например температуры) обратимо переходит в другую модификацию и при восстановлении прежних условий превращается в первоначальную фазу.

**Монотропным** превращением называется полиморфное превращение, при котором самопроизвольный переход от модификации устойчивой при низких температурах к модификации устойчивой при более высоких температурах возможен, а обратный самопроизвольный переход неосуществим. Пример монотропного превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  переход в бензофеноне  $(C_6H_5)_2CO$ .



Таким образом, у серы 4 фазы — две твердые, жидкая и газообразная, которым соответствуют **четыре области** на диаграмме состояния (см. рисунок).

Эти области разделяются шестью кривыми, соответствующими шести видам фазовых равновесий:

DA: ромбическая—пар; AB: ромбическая—моноклинная;

BE: ромбическая—жидкость; BC: моноклинная—жидкость;

CF: жидкость—пар; AC: моноклинная—пар.

В каждой из этих четырех областей  $\Phi = 1$ ,  $C = 3 - 1 = 2$  — система бивариантна.

На каждой из шести линий  $\Phi = 2$ ,  $C = 3 - 2 = 1$  — система моновариантна.

Имеются три тройные точки (A, B, C), в которых  $\Phi = 3$ ,  $C = 3 - 3 = 0$  — система инвариантна.

## 11. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Метод физико-химического анализа основан на изучении функциональной зависимости физических свойств системы от факторов, определяющих ее равновесие.

Особенно широко используется изучение зависимости физических свойств системы (тепловых, объемных, электрических, магнитных и пр.) от **состава** системы.

Для двухкомпонентных систем такие зависимости изображают в виде **диаграмм состояния**: (свойство—состав).

Одним из наиболее распространенных методов физико-химического анализа является **термический анализ**, при котором экспериментально определяются температуры, при которых в системе изменяется число фаз, в зависимости от состава системы.

На рисунке показан способ построения диаграммы плавкости (б) при помощи термического анализа — по кривым охлаждения (а).

**Для двухкомпонентных конденсированных систем** при постоянном давлении  $p = const$

$$K = 2, \quad C = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi.$$

Поэтому, число равновесных фаз не может быть больше  $\Phi = 3$  (при  $C = 0$ ), а вариантность системы не может быть больше  $C = 2$  (при  $\Phi = 1$ ).

В качестве этих двух независимых переменных обычно используют температуру и состав фаз.

**Основными типами диаграмм состояния являются** диаграммы:

- с эвтектикой,
- с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями,
- с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазе.

## 12. СИСТЕМЫ С ЭВТЕКТИКОЙ

Рассмотрим диаграмму состояния с эвтектикой на примере расплава компонент А и В, которые в твердом виде **не образуют** химическое соединение или твердый раствор.

Точки  $T_A$ ,  $T_B$  — **температуры плавления** чистых компонентов.

**Линии ликвидуса** — кривые  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$  — **кривые равновесия** расплава с кристаллами веществ А и В — характеризуют их **растворимость** в расплаве при данной температуре.

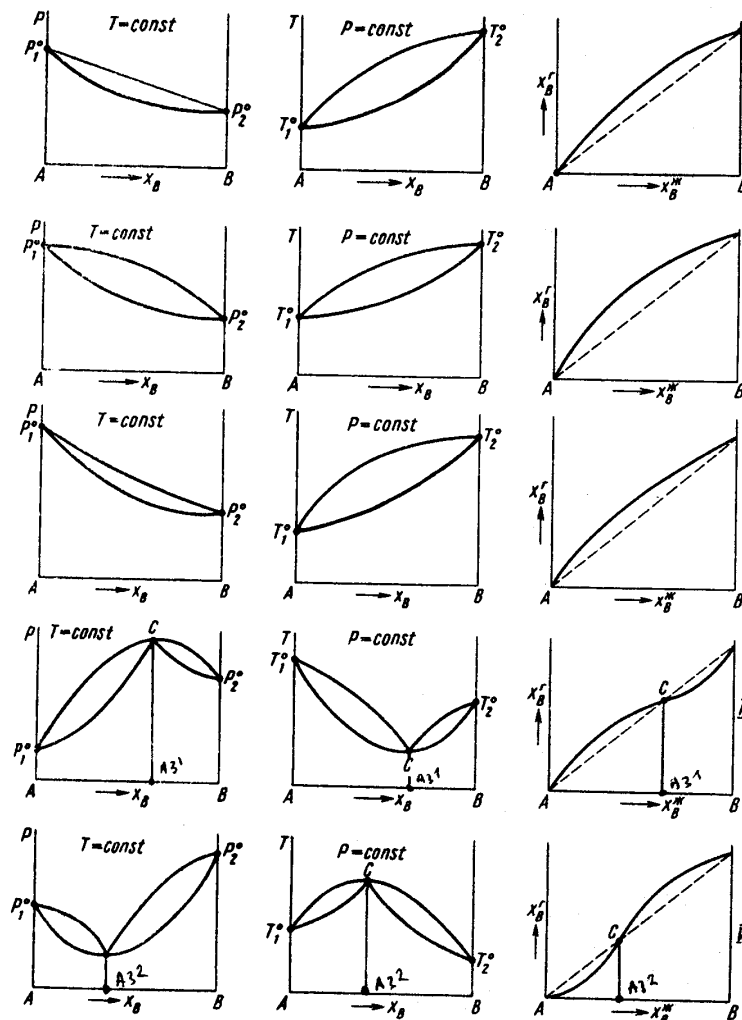
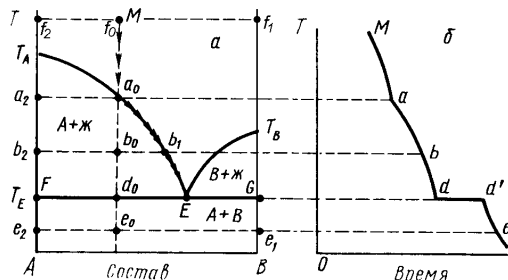
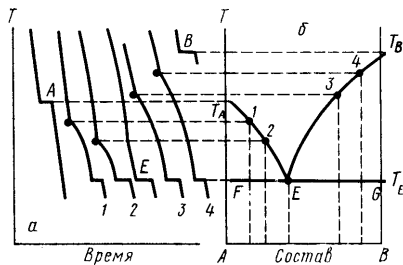
Точка Е — **эвтектическая точка** — температура (**эвтектическая температура**) и состав расплава (**эвтектический расплав**), который одновременно находится в равновесии с кристаллами А и В.

**Твердой эвтектикой** называется смесь кристаллов веществ А и В, которая одновременно выпадает при температуре  $T_E$ .

**Линия солидуса** (эвтектическая прямая) — изотерма  $FG$ . Ниже этой прямой жидкая фаза отсутствует.

**Четыре участка:**

- 1) выше  $T_AET_B$  — одна фаза (гомогенная система) — расплав  $\Phi = 1$ ,  $C = 3 - \Phi = 2$  — двухвариантная система, в которой можно изменять температуру и состав, не меняя числа фаз,
- 2) участок  $T_AEF$  — две фазы (гетерогенная система) — твердая (кристаллы А) и расплав  $\Phi = 2$ ,  $C = 3 - \Phi = 1$  — одновариантная система, в которой изменение температуры однозначно сопровождается изменением состава



Диаграммы состояния для различного типа растворов представлены на рисунке: I — **идеальный** раствор, II (III) — **реальный** раствор с **незначительным** положительным (отрицательным) отклонением от идеальности (нет экстремума), IV (V) — **реальный** раствор **со значительным** положительным (отрицательным) отклонением от идеальности (есть экстремум).

## 24. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ.

Чтобы установить зависимость равновесных свойств растворов от состава и свойств компонентов, пользуются **парциальными молярными величинами**.

Для двухкомпонентного раствора, состоящего из (1) растворителя и (2) растворенного вещества, его **экстенсивное** (зависящее от количества

### 23. НЕИДЕАЛЬНЫЕ ЛЕТУЧИЕ ЖИДКИЕ СМЕСИ. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ.

Для идеальных растворов, в которых энергии взаимодействия между молекулами одного сорта ( $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ) и молекулами разных ( $E_{AB}$ ) сортов одинаковы ( $E_{AA} = E_{AB} = E_{BB}$ ), выполняется закон Рауля.

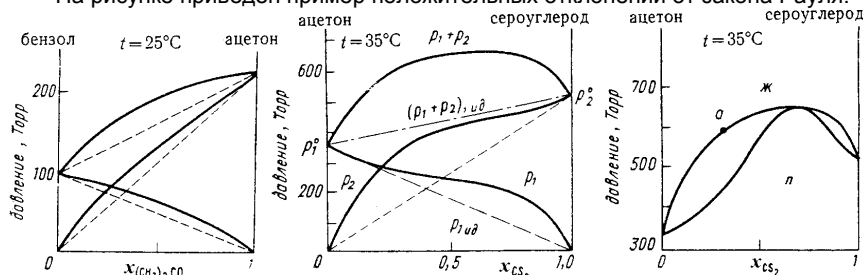
В большинстве реальных ситуаций это равенство не выполняется и имеет место **отклонение от закона Рауля**.

Если энергия взаимодействия между молекулами  $E_{AA} > E_{AB}$  и  $E_{BB} > E_{AB}$ , то требуется меньшая затрата для **перевода в пар** молекул  $B$ , окруженных молекулами  $A$ , или молекул  $A$ , окруженных молекулами  $B$ . Поэтому парциальные давления пара компонентов и общее давление пара **больше**, чем в идеальном растворе — **положительные отклонения** от закона Рауля.

И наоборот, если  $E_{AA} < E_{AB}$  и  $E_{BB} < E_{AB}$ , то требуется меньшая затрата для **перевода в пар** молекул данного компонента, окруженных молекулами другого компонента. Парциальные давления компонентов и общее давление пара над раствором меньше, чем в идеальном растворе — **отрицательное отклонение** от закона Рауля.

При образовании **идеальных** растворов теплота смешения равна **нулю**. При **положительных** отклонениях наблюдается **поглощение** тепла, при **отрицательных** — **выделение**.

На рисунке приведен пример положительных отклонений от закона Рауля.



При **значительных отклонениях** на кривой зависимости давления пара над раствором от состава появляется **экстремум**:

— **максимум** при **положительных** отклонениях,

— **минимум** при **отрицательных** отклонениях,

т.е. давление пара становится большим (или соответственно меньше), чем

давления  $p_1^0$ ,  $p_2^0$  каждого из компонентов.

**Второй закон Коновалова:** экстремальные точки на кривой {общее давление пара — состав раствора} (или на кривой {температура кипения — состав раствора}) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Жидкая летучая смесь такого состава называется **азеотропом**.

Азеотропную смесь путем перегонки разделить нельзя.

Например, фракционная перегонка смеси в точке  $a$  приведет к концентрированию в остатке ацетона, а в конденсате — азеотропной смеси. При кипении раствора, состав которого находится правее состава, соответствующего максимуму, фракционная перегонка приводит к выделению сероуглерода и азеотропной смеси.

расплава (вдоль линии ликвидуса  $T_A E$ ),

3) аналогичный участок  $T_B E G$ ,

4) участок  $A F G B$  — твердая смесь кристаллов А и В.

Рассмотрим охлаждение расплава, заданного фигуративной точкой М.

На отрезке ( $M a_0$ ) система однофазная и расплав охлаждается **не меняя состава**. Отношение масс компонентов соответствует отношению отрезков

$$\frac{m_{ж}(A)}{m_{ж}(B)} = \frac{f_1 - f_0}{f_0 - f_2}$$

Иначе эту пропорцию можно переписать в виде **правила рычага**

$$m_{ж}(A) \cdot (f_0 - f_2) = m_{ж}(B) \cdot (f_1 - f_0)$$

Таким образом, **соотношение масс компонентов** в фигуративной точке М (или  $f_0$ ) **формально** описывается **уравнением для рычага в механике**, если отрезок ( $f_2 f_1$ ) отождествить с рычагом с опорой в точке  $f_0$ , а массы  $m_{ж}(A)$  и  $m_{ж}(B)$  — с грузами на концах рычага.

В точке  $a_0$  **начинается** выпадение кристаллов типа А, система становится гетерогенной (двухфазной). Расплав начинает обедняться компонентом А.

При дальнейшем охлаждении система находится в гетерофазной области фазовой диаграммы  $T_A E F$ , продолжается выпадение кристаллов типа А, расплав все более обедняется компонентом А, а относительное содержание компонента В увеличивается.

Состав фаз в точке  $b_0$  определяем, построив горизонтальную линию (изотерму)  $b_2 b_1$ , которая называется **коннода**.

**Точки пересечения конноды** с линиями фазовой диаграммы определяют **температуру и состав фаз**: точка  $b_2$  — состав твердой фазы (чистые кристаллы А), точка  $b_1$  — состав расплава.

Массы кристаллов А ( $m_{ТВ}(A)$ ) и расплава ( $m_{ж}(A+B)$ ) определяют по **правилу рычага**:

$$m_{ж}(A+B) \cdot (b_1 - b_0) = m_{ТВ}(A) \cdot (b_0 - b_2)$$

и уравнению материального баланса

$$m = m_{ж}(A+B) + m_{ТВ}(A)$$

При охлаждении до эвтектической температуры  $T_E$  система достигает фигуративной точки  $d_0$ , при этом состав расплава становится эвтектическим (точка  $E$ ).

После выпадения первых кристаллов В (в точке  $d_0$ ) данная **двухкомпонентная** система становится **трехфазной** {1) жидкий расплав, 2) твердая фаза А и 3) твердая фаза В} **безвариантной** — до тех пор, пока в системе присутствуют три фазы, в ней (при охлаждении и выпадении кристаллов А и В) будут **сохраняться**: температура — эвтектическая  $T_E$ , и состав расплава — эвтектический состав ( $A_E : B_E$ ) в точке  $E$ .

Когда процесс кристаллизации в точке  $d_0$  закончится, система станет

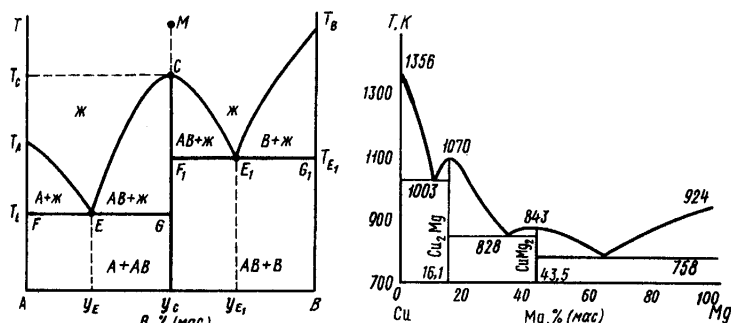
двухфазной (две твердые фазы) и температура системы может понижаться.

Застывший расплав состоит из сравнительно **крупных** кристаллов типа А, которые выпадали в интервале температур между точками  $a_0$  и  $d_0$ , и **мелкокристаллической смеси** кристаллов А и В имеющей эвтектический состав (твердая эвтектическая смесь.)

**Путем кристаллизации** называется линия  $Ma_0b_1E$ , показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава (точка М) до исчезновения жидкой фазы (точка Е).

### 13. КОНГРУЭНТНО И ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИМИСЯ ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Плавление называется **конгруэнтным** (от латинского слова *congruentis* — совпадающий), если состав жидкости совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась, т.е. твердое химическое соединение плавится **без разложения**.



Рассмотрим для простоты химическое соединение АВ (хотя в общем случае состав химического соединения можно записать  $A_mB_n$ ).

Если химическое соединение плавится конгруэнтно, то на диаграмме состояния кривая ликвидуса имеет **максимум С**.

Диаграмма состояния представляет собой **сочетание двух диаграмм состояния** двух систем А–АВ и АВ–В с эвтектиками Е и  $E_1$ .

Охлаждение системы из фигуративной точки М (соединение АВ) — один компонент АВ, одна жидкая фаза,  $C=1-1+1=1$  — одновариантное охлаждение вдоль МС.

**В точке С** начинается кристаллизация — из расплава выпадают кристаллы АВ твердого химического соединения постоянного состава — образуется одна твердая фаза. Всего фаз становится две, поэтому  $C=1-2+1=0$  **система безвариантна** — кристаллизация происходит при постоянной температуре  $T_C$  до тех пор, пока не исчезнет жидкая фаза.

После этого система снова становится одновариантной и охлаждение продолжается вдоль  $CF_1Gy_C$ .

На рисунке приведен пример — диаграмма состояния системы магний-медь с двумя конгруэнтно плавящимися соединениями  $CuMg_2$  и  $Cu_2Mg$ . Диаграмма состояния представляет собой объединение трех диаграмм

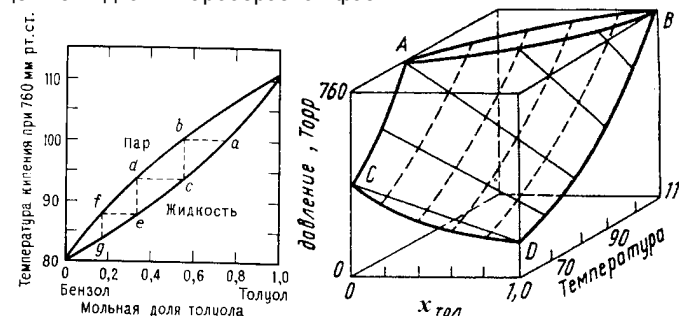
находящихся в равновесии при данном давлении.

При изотермическом расширении из фигуративной точки  $m$  в точке  $c$  (состав жидкости  $x_m$ ) система становится двухфазной, жидкость начинает испаряться.

Равновесный пар богаче более летучим компонентом (бензолом) (состав пара  $x_d$ ). Если этот пар сконденсировать и затем повторять частичное испарение, то с каждым испарением будет получаться пар все более обогащенный летучим компонентом, а жидкость, наоборот, будет очищаться от более летучего компонента. Такой процесс называется **изотермической перегонкой**.

На практике удобнее проводить перегонку при постоянном давлении, например 1 атм.

Более летучая жидкость имеет более низкую температуру кипения и  $T-x$  диаграмма имеет вид **двоковыпуклой линзы** или **сигары**. Фигуративные точки, расположенные внутри "сигары" соответствуют гетерогенной системе, состоящей из жидкой и парообразной фаз.



Соотношение между  $p-x$  и  $T-x$  диаграммами видно из объемной  $p-T-x$  диаграммы. Кривая  $BD$  на правой грани представляет зависимость давления пара от температуры для толуола. Кривая  $AC$  на левой грани дает аналогичную зависимость для бензола. Верхняя поверхность со сплошными линиями показывает давление пара в зависимости от температуры и состава жидкости, нижняя с пунктирными линиями — состав равновесного пара при выбранных  $p, T$ .

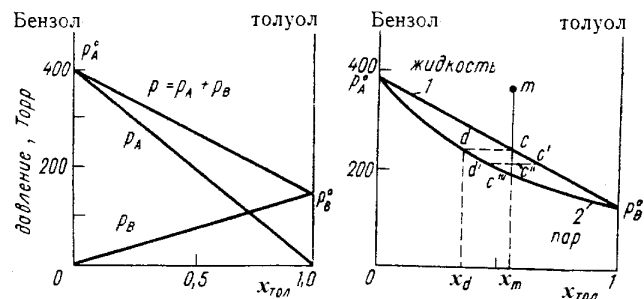
**Метод** разделения смесей посредством **ректификации** основан на различиях в составах раствора и равновесного с ним пара.

Частичное испарение раствора в точке  $a$  даст пар  $b$ , обогащенный более летучим компонентом. Если теперь пар отделить от жидкости и конденсировать его  $c$ , а затем вновь частично испарить  $d$ , то пар еще более обогатится летучим компонентом. Повторяя такие операции  $a-b-c-d-e-f-g$  можно в конце получить практически чистый летучий компонент.

Аналогично, проводя циклы отделения жидкости от пара и частично испаря жидкость, можно получить практически чистый менее летучий (толуол) компонент.

Такой способ называется **простой перегонкой**.

В ректификационных колоннах жидкий конденсат последующих стадий присоединяется к жидким фракциям предыдущих стадий, обеспечивая большой выигрыш в количестве получаемого чистого вещества.



Отношение парциальных давлений растворителя и растворенного вещества

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0 x_1}{p_2^0 x_2}$$

С учетом

$$x_1^{\text{пар}} = \frac{p_1}{p_1 + p_2}, \quad x_2^{\text{пар}} = \frac{p_2}{p_1 + p_2}$$

где  $p_1 + p_2 = p$  — общее давление пара, получим соотношение, связывающее составы идеального жидкого раствора и равновесного с ней пара

$$\frac{x_1^{\text{пар}}}{x_2^{\text{пар}}} = \frac{p_1^0 x_1^{\text{ж}}}{p_2^0 x_2^{\text{ж}}}$$

Таким образом, в идеальных системах **составы жидкости и равновесного с ней пара одинаковы**, только **если одинаковы давления** насыщенного пара над чистыми компонентами  $p_1^0 = p_2^0$ .

Если, к примеру,  $p_1^0 > p_2^0$ , то  $\frac{x_1^{\text{пар}}}{x_2^{\text{пар}}} > \frac{x_1^{\text{ж}}}{x_2^{\text{ж}}}$ , т.е. пар обогащен более летучим

компонентом.

**Первый закон Коновалова:** пар над смесью двух летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре (или понижает температуру кипения смеси при данном давлении).

## 22. ПЕРЕГОНКА ЛЕТУЧИХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ.

**Летучим жидким веществом** называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара (например, бензин, керосин, ацетон и др.). **Летучими смесями** называют растворы, в которых оба компонента — летучие жидкости.

Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи перегонки.

На рисунке представлены зависимости общего давления пара от состава жидкости (кривая 1) и пара (кривая 2) для системы бензол–толуол. Поскольку более летучим является бензол (компонент 1),  $p_1^0 > p_2^0$ , то все точки кривой 2 пара **смещены влево** от линии 1 (пар обогащен более летучим бензолом).

Выше линии 1 — область жидкого раствора. Ниже кривой 2 — область пара. Концы коннод  $dc$  и  $d'c'$  дают составы жидкой и паровой фаз,

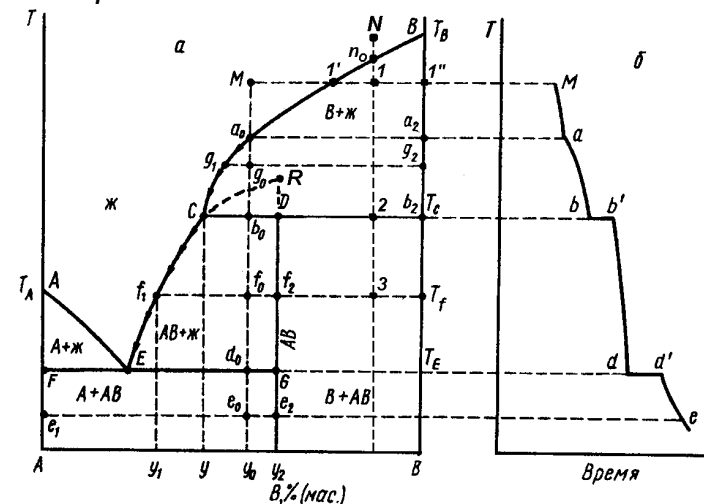
состояний с эвтектикой для трех систем:  $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mg} - \text{CuMg}_2$  и  $\text{CuMg}_2 - \text{Mg}$ .

Плавление называется **инконгруэнтным** (от латинского слова *incongruentis* — несопадающий), если состав жидкости не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась.

Такие химические соединения являются **неустойчивыми** и **разлагаются при более низких температурах**, чем температура плавления одного из компонентов.

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение АВ устойчиво только ниже температуры  $T_C$ .

При образовании химического соединения максимум, отвечающий температуре плавления этого соединения (фигуративная точка R) **не реализуется** и попадает в область, находящуюся **ниже линии ликвидуса** одного из компонентов (в данном примере — компонента В). Такой максимум называется **скрытым**.



При превышении температуры над  $T_C$  химическое соединение распадается и образуются две фазы: кристаллы компонента В и расплав состава у (точка С).

Точка С называется **переходной** или **перитектической** точкой (или **перитектикой**), температура  $T_C$  — **перитектической температурой**.

Охлаждение расплава состава М — однофазная двухкомпонентная система  $C=2-1+1=2$  — бивариантно.

В точке  $a_0$  на линии ликвидуса начинается выпадение кристаллов В, система становится двухфазной, охлаждение — одновариантным вдоль линии ликвидуса компонента В  $Ba_0C$ . Состав фаз при температуре  $g_2$  определяем строя конноду  $g_1g_2$ : твердая фаза — кристаллы В (точка  $g_2$ ), жидкая фаза — расплав состава  $g_1$ . Соотношение масс твердой и жидкой фазы определяется правилом рычага

$$m_{TB}(B) \cdot (g_2 - g_0) = m_{Ж}(A + B) \cdot (g_0 - g_1)$$

В точке  $b_0$  при температуре  $T_C$  начинается **кристаллизация соединения** АВ состава  $y_2$  — система двухкомпонентна и трехфазна (расплав + кристаллы В + кристаллы АВ) и поэтому  $C=2-3+1=0$  безвариантна — температура  $T_C$ , состав  $y$  расплава (точка С) и состав  $y_2$  химического соединения АВ не могут изменяться.

Поэтому, чтобы поддерживать состав  $y$  расплава при кристаллизации АВ необходимо растворение образовавшихся ранее кристаллов В (чтобы поддерживать неизменным содержание В в расплаве).

В отличие от эвтектической точки (где одновременно выпадали две твердые фазы), **в перитектической точке одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется.**

**На кривой охлаждения** при перитектической температуре наблюдается **горизонтальный участок  $bb'$** .

После того, как все кристаллы В растворятся, система становится двухфазной, а значит и одновариантной. При охлаждении продолжается выпадение АВ, расплав обедняется компонентом В, и состав расплава при охлаждении определяется линией ликвидуса соединения СЕ. При температуре  $T_f$  соотношение масс твердой и жидкой фаз определяется правилом рычага

$$m_{TB}(AB) \cdot (f_2 - f_0) = m_{Ж}(A + B) \cdot (f_0 - f_1)$$

Дальнейшее охлаждение описывается диаграммой состояния системы А – АВ с эвтектикой.

**Путь кристаллизации** — линия  $Ma_0CE$ .

При охлаждении расплава из фигуративной точки  $N$  так же как и в предыдущем случае, в точке  $n_0$  начинается выпадение кристаллов В и система из двухвариантной становится одновариантной. Состав расплава при всех температурах в гетерофазной области  $T_B - T_C$  определяется линией ликвидуса ВС.

Перед достижением перитектической температуры соотношение масс кристаллов В и расплава

$$m_{TB}(B) \cdot (b_2 - 2) = m_{Ж}(A + B) \cdot (2 - C)$$

В перитектической точке начинается выпадение соединения АВ, система становится трехфазной и безвариантной. Температура сохраняется постоянной до тех пор, пока весь расплав не превратится в кристаллы АВ. Поскольку состав кристаллов АВ отличается от состава расплава (точка С), то для завершения кристаллизации часть кристаллов В должны расплавиться.

По окончании кристаллизации в системе остается смесь двух твердых фаз — кристаллы химического соединения АВ и оставшиеся "неиспользованными" кристаллы В — которая затем охлаждается.

**Путь кристаллизации** — линия  $Nn_0C$ .

#### 14. СИСТЕМЫ С ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ, КОМПОНЕНТЫ КОТОРЫХ НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫ

**Изоморфными компонентами** называются кристаллические вещества, аналогичные по химическому составу и по структуре, способные образовывать кристаллы смешанного состава.

**Растворимость измеряется** концентрацией растворенного вещества в его насыщенном растворе.

Растворимость **газов** в жидкостях зависит от температуры и давления.

Растворимость **жидких и твердых** веществ зависит практически только от температуры.

#### 20. РАСТВОРЫ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ. ЗАКОН ГЕНРИ

Зависимость растворимости газа от его парциального давления над поверхностью предельно разбавленного раствора ( $T = const$ ) выражается **законом Генри**:

$$x_2 = \frac{1}{K_{\Gamma}} p_2 \quad \text{или} \quad p_2 = K_{\Gamma} x_2$$

(где  $K_{\Gamma}$  — константа Генри) — **парциальное давление растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества в этом растворе.**

Отклонения от закона Генри наблюдаются при наличии **химических взаимодействий** газа с растворителем и **при высоких давлениях.**

Растворимость смеси идеальных газов подчиняется закону Дальтона: растворимость отдельных компонентов газовой смеси пропорциональна их парциальному давлению и практически не зависит от присутствия других газовых компонентов.

#### 21. ЗАКОН РАУЛЯ

Опыт показывает, что при растворении в данном растворителе какого-нибудь вещества равновесное давление пара растворителя понижается.

Количественную связь между понижением давления пара и составом раствора открыл в 1887 г. Ф.Рауль.

Закон Рауля: **равновесное парциальное давление пара растворителя над идеальным раствором пропорционально молярной доле растворителя в растворе**

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

где  $p_1^0$  — давление пара чистого растворителя при данной температуре.

**Для бинарного раствора**

$$\frac{p_1}{p_1^0} = x_1, \quad 1 - \frac{p_1}{p_1^0} = 1 - x_1, \quad \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

Если оба компонента **идеального** раствора летучи, то закон Рауля выполняется для каждого из компонентов

$$p_1 = p_1^0 x_1, \quad p_2 = p_2^0 x_2$$

Общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0 (1 - x_2) + p_2^0 x_2 = p_1^0 - (p_1^0 - p_2^0) x_2$$

то есть общее давление пара **линейно зависит от состава раствора.**

На рисунке показана такая зависимость для растворов бензола и толуола.

В жидкостях и жидких растворах **вокруг данной молекулы** сохраняется так называемый **ближний порядок** в расположении молекул, который имеет статистический характер, — данная молекула окружена другими молекулами, находящимися в среднем во времени, на некоторых преимущественных расстояниях от нее.

Для более удаленных молекул эти преимущественные расстояния постепенно исчезают — дальний порядок, который характерен для кристаллов, в жидкостях отсутствует.

В процессе растворения, например, ионного кристаллического вещества в воде вследствие электростатического взаимодействия происходит сближение дипольных молекул воды с растворившимися ионами.

Происходит **уплотнение** растворителя вокруг ионов и образование вокруг каждого растворенного иона слоя тесно связанных с ионом молекул растворителя. Потенциальная энергия при этом уменьшается и выделяется теплота.

Такой процесс взаимодействия между молекулами растворителя и растворяющегося вещества называется **сольватацией**.

Если растворителем служит вода, то сольватацию называют **гидратацией**.

Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляют собой **сольватную оболочку**.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав.

**Состав раствора выражают:**

1) **либо** как количество растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству раствора:

**массовая доля**  $w_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i}$ , где  $g_i$  — количество  $i$ -го вещества в граммах.

**молярная доля**  $x_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}$ , где  $v_i$  — число молей  $i$ -го вещества.

**молярность**  $c_i = \frac{v_i}{V}$ , где  $v_i$  — число молей  $i$ -го вещества **в одном литре** ( $10^{-3} \text{ м}^3$ ) **раствора**.

2) **либо** как количество растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству растворителя:

**моляльность**  $m_i = \frac{v_i}{g_1} \cdot 1000$  — количество молей  $i$ -го растворенного вещества приходящихся **на 1000 г растворителя**.

Обычно **растворитель обозначают индексом "1"**.

Для бинарных растворов для пересчета концентраций используют следующие соотношения (индекс 2 относится к растворенному веществу):

$$m = \frac{1000 \cdot c}{1000 \cdot \rho - c \cdot M_2} \quad x_i = \frac{m_i}{m_i + \frac{1000}{M_1}}$$

где  $\rho$  — плотность раствора,  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента.

**Растворимость** называется способность вещества образовывать с другими веществами растворы.

Кристаллические фазы переменного состава, образованные двумя или более изоморфными компонентами называются **изоморфными смесями**

Основным признаком изоморфных веществ является способность их атомов или ионов к **взаимному замещению** с образованием **твердых растворов**.

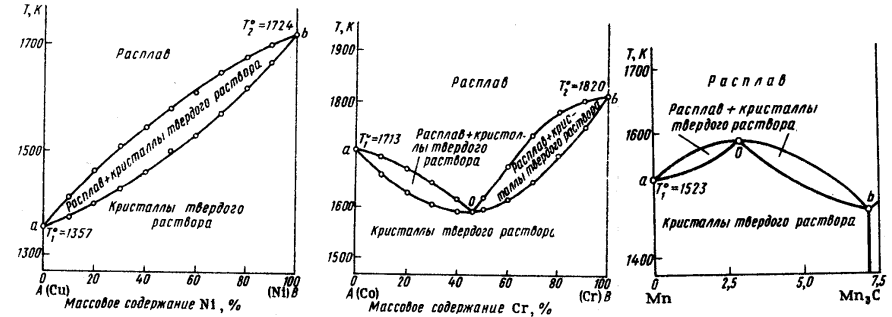
**В твердых растворах замещения** тип решетки и число атомов сохраняются, но изменяются ее объем и плотность.

Частицы двух изоморфных компонентов замещают друг друга в узлах кристаллической решетки совершенно **хаотично**.

Кроме твердых растворов **замещения** существуют твердые растворы **внедрения**.

**В твердых растворах внедрения** частицы одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента.

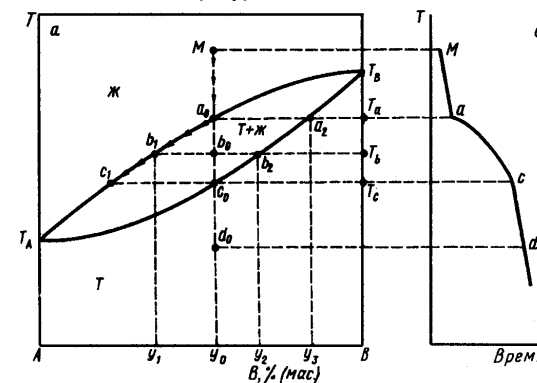
**Для систем с неограниченной растворимостью** компонентов как в жидком, так и в твердом состояниях известны **три типа диаграмм плавкости**.



Характерной особенностью диаграмм плавкости таких систем является **отсутствие эвтектик**.

На этих диаграммах **верхние кривые — линии ликвидуса**, **нижние кривые — линии солидуса**.

На примере системы первого типа рассмотрим охлаждение расплава, обозначенного фигуративной точкой М.



При температуре  $T_a$  в точку  $a_0$  из расплава (состава  $y_0$ ) начинают выпадать кристаллы твердого раствора (состава  $y_3$ ).

В гетерогенной области  $T_c < T < T_a$  сосуществования расплава и кристаллов твердого раствора  $C=2-2+1$  система **одновариантна**.

**Состав фаз** определяется пересечением конноды, например,  $b_1 b_2$  с линией

ликвидуса (точка  $b_1$ ) — состав расплава, а состав твердого раствора — с линией солидуса (точка  $b_2$ ).

Соотношение масс компонентов определяется по **правилу рычага**

$$m_{\text{расплава}}(y_0 - y_1) = m_{\text{твердого раствора}}(y_2 - y_1)$$

и **общего материального баланса** ( $m_0$  — масса всей системы)

$$m_0 = m_{\text{расплава}} + m_{\text{твердого раствора}}$$

Действительно, материальный баланс **компонента В** можно описать уравнением

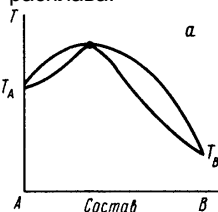
$$m_0 \frac{y_0}{100} = m_{\text{расплава}} \frac{y_1}{100} + m_{\text{твердого раствора}} \frac{y_2}{100}$$

Исключая  $m_0$  из последних двух уравнений получаем соотношение

$$\frac{m_{\text{твердого раствора}}}{m_{\text{расплава}}} = \frac{(y_0 - y_1)}{(y_2 - y_1)}$$

которое идентично правилу рычага.

**Полное затверждение** расплава произойдет при температуре  $T_c$ , при этом состав  $y_0$  твердого раствора (точка  $c_0$ ) идентичен составу  $y_0$  исходного расплава.

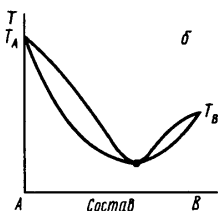


Так как на диаграмме состояния **нет точек**, в которых в равновесии находятся **три фазы** (инвариантное состояние системы), то на кривой охлаждения (см. рисунок) **нет горизонтальных участков**.

**Путь кристаллизации** — линия  $Ma_0b_1c_1$ .

**В двух других типах** диаграмм плавкости **либо** линии ликвидуса и солидуса имеют **максимум** (температура начала кристаллизации твердого раствора повышается при добавлении одного компонента к другому, пример, система  $Mn - C$ ), **либо** они имеют **минимум** (температура начала кристаллизации понижается при добавлении одного компонента к другому, пример, система  $Co - Cr$ ).

**В экстремальной точке** составы жидкого и твердого растворов **совпадают**.



### 15. ЗОННАЯ ПЛАВКА

Тот факт, что при данной температуре  $T_b$  расплав содержит больше компонента А, чем твердый раствор используют в **методе глубокой очистки индивидуального вещества** (В) от примесей (А), который называется **зонная плавка**.

В реальной **неравновесной** ситуации достаточно быстрого охлаждения загрязненной жидкости состава  $y_0$  первый, самый "чистый", кристаллический осадок будет иметь состав  $y_3$ .

Если температура понизится до  $T_b$ , то осадок будет иметь состав  $y_2$ , а расплав будет еще более "загрязнен" компонентом А.

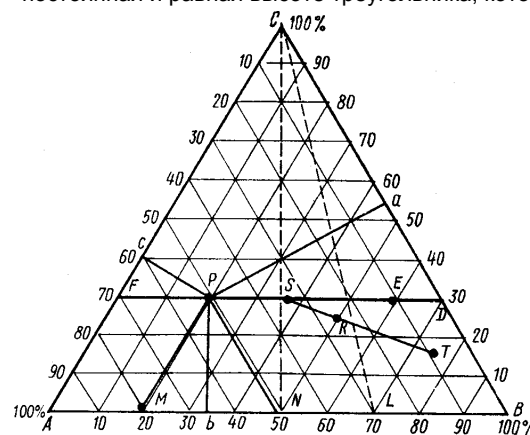
Последний осадок при кристаллизации будет относительно наиболее "грязным" (состав  $y_0$ ), при этом расплав наиболее "обогащен" нежелательным компонентом А.

**По способу Гиббса** из данной точки на каждую из сторон треугольника опускаются перпендикуляры. Сумма длин перпендикуляров есть величина постоянная и равная высоте треугольника, которую принимают за 100%.

Например, точка Р соответствует составу  $A=50\%$ ,  $i=20\%$ ,  $C=30\%$ .

**По способу Розебума** через данную точку проводят прямые, параллельные двум сторонам треугольника. При этом третья сторона треугольника разбивается на три отрезка, по длине которых судят о составе трехкомпонентной системы в данной точке. Длину стороны равностороннего треугольника принимают за 100%.

Например, для точки Р отрезки  $AM$ ,  $MN$ ,  $NB$  на



стороне  $AB$  дают соответственно содержание компонентов В, С и А, равное 20, 30 и 50%.

Все точки на любой прямой, проходящей **через одну из вершин** треугольника отвечают постоянному соотношению содержания компонентов, характеризуемых двумя другими вершинами треугольника.

Например, прямая  $CN$  отвечает одинаковому содержанию компонентов А и В, а прямая  $CL$  — соотношению компонентов А и В, равному 3:7.

Все точки прямой, проходящей **параллельно одной из сторон** треугольника отвечают постоянному содержанию компонента, характеризуемого вершиной треугольника против этой стороны.

Например, точки  $P, E$ , расположенные на прямой  $FD$ , параллельной основанию  $AB$ , соответствуют одному и тому же содержанию компонента С, равному 30%.

### 19. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ

**Истинным раствором** называется однофазная гомогенная система, образованная не менее чем двумя компонентами.

Растворы могут быть в **трех** агрегатных состояниях: **газообразном** (смесь газов), **твердом** (твердые растворы) и **жидком**.

С точки зрения термодинамики **все компоненты раствора равновалентны**.

Однако **на практике**, рассматривая жидкие растворы, используют понятия растворитель и растворенной вещество.

**Растворителем** называют жидкий компонент раствора, который имеется в избытке по сравнению с другими компонентами.

**Растворенными веществами** называют остальные компоненты раствора, которые находятся в растворе в меньших количествах. Растворяемые вещества могут быть в твердом, жидком и газообразном состояниях.

От химических соединений растворы отличаются тем, что их состав в определенных границах может изменяться непрерывно.

ростом температуры **взаимная растворимость** анилина в воде и воды в анилине **увеличивается**.

Когда оба слоя становятся одинаковыми по составу, кривые расслоения сходятся в **критической точке В** (при  $T_K = 440,6 \text{ K}$  — критической температуре).

**Верхней критической температурой** растворимости  $T_K$  называется температура, выше которой жидкости неограниченно смешиваются друг с другом.

Конноды  $a_1a_2$  и  $b_1b_2$  указывают составы равновесных **сопряженных** слоев.

Вне области  $ABC$  система однофазна и **бивариантна**.

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через **минимум** (например, в системе вода — триэтиламин ( $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ), то температура  $T_K$  называется **нижней критической температурой растворимости**.

Существуют системы (например, вода — никотин  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ) обладающие и верхней и нижней критическими температурами растворимости (см. рисунок).

Существование критических температур объясняет принцип подвижного равновесия Ле Шателье – Брауна.

Если взаимное растворение фаз сопровождается **поглощением теплоты**, то с повышением температуры **растворимость увеличивается** — существует **верхняя** критическая температура растворимости.

Если растворение сопровождается **выделением теплоты**, то с повышением температуры **растворимость уменьшается** — существует **нижняя** критическая температура растворимости.

Если при изменении температуры **теплота растворения меняет знак**, то это приводит к появлению **верхней и нижней** критических температур растворимости.

Критическую точку растворимости на кривой расслаивания определяют используя **правило прямолинейного диаметра Алексева**: *середины коннод, соединяющих фигуративные точки сопряженных растворов, лежат на прямой линии, проходящей через верхнюю или нижнюю критическую точку растворимости*.

### 18. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В трехкомпонентной системе переменными величинами являются давление, температура и две концентрации — **четыре** степени свободы.

Обычно исследование трехкомпонентных систем ведут при постоянном давлении.

Тогда трехмерную фазовую диаграмму строят в виде **прямой трехгранной призмы**, основанием которой служит треугольник состава, а по высоте откладывается температура.

При постоянной температуре фазовая диаграмма представляет собой сечение этой трехгранной призмы.

**Вершины** равностороннего треугольника соответствуют **чистым** веществам А, В, С. Все точки, расположенные внутри треугольника соответствуют составам трехкомпонентных систем.

Треугольные диаграммы строят по **методу Гиббса** или по **методу Розебума**.

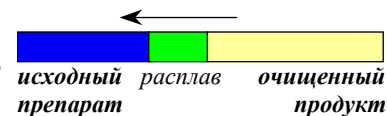
Если теперь каким либо образом **пространственно разделить** области, где начинается кристаллизация (наиболее чистый от компонента А твердый раствор) от области, где завершается кристаллизация (относительно более "грязный" твердый раствор), то можно тем самым "перемещать" примесь, очищая твердый раствор.

**Практически** зонную плавку проводят следующим образом.

Предварительно хорошо очищенное вещество помещают в **горизонтальную кювету**, вдоль которой перемещают (в нашем примере **справа налево**) нагреватель (горелку), который нагревает узкую зону образца выше температуры плавления очищаемой смеси.

При этом участок, в котором твердая смесь расплавлена, постепенно перемещается от одного конца кюветы к другому (вдоль стрелки, справа налево).

Примеси, которые содержатся в исходном веществе, **сосредотачиваются** в расплаве и **собираются** в том **конце кюветы**, который кристаллизуется последним (в нашем примере в левом конце кюветы).



**Многokrатное прохождение** зоны расплава от одного конца образца к другому (справа налево) собирает примесь в зоне у левого края кюветы, которая является "свалкой" примесей — после её затвердевания загрязненное твердое вещество можно просто удалить.

Таким способом удается достичь чистоты материалов, когда 1 атом примеси приходится на  $10^9$  (миллиард) атомов вещества [Э1-332] (что соответствует одной крупинке соли в 5 тоннах сахара).

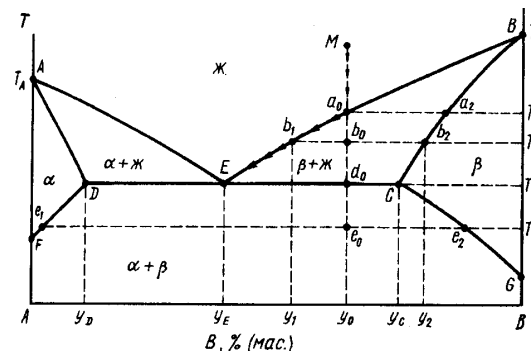
### 16. СИСТЕМЫ С ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ, КОМПОНЕНТЫ КОТОРЫХ ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫ

Различают диаграммы состояния с ограниченной растворимостью 1-го и 2-го типа.

**Диаграммы состояния 1-го типа** описывают системы с двумя твердыми растворами, которые устойчивы при всех температурах.

**Диаграммы состояния 2-го типа** описывают системы, в которых один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры, а выше её он распадается.

**Диаграмма состояния 1-го типа.**



**Линии ликвидуса** AE и EB — изображают состав расплавов (Ж), которые находятся в равновесии с твердыми растворами ( $\alpha$  и  $\beta$ ).

**Линии солидуса** AD и BC — указывают состав твердых растворов ( $\alpha$  и  $\beta$ ), которые находятся в равновесии с соответствующими расплавами (Ж).

Область ADF соответствует твердому

раствору  $\alpha$ , область  $BCG$  — твердому раствору  $\beta$ .

При охлаждении расплава из фигуративной точки  $M$  в интервале температур  $T_a - T_E$  система двухфазна и двухкомпонентна, а следовательно,  $C=2-2+1$  **одновариантна**.

Например, в фигуративной точке  $b_0$  в равновесии находятся расплав состава  $y_1$  (точка  $b_1$ ), и твердый раствор  $\beta$  состава  $y_2$  (точка  $b_2$ ).

При температуре  $T_E$  в фигуративной точке  $d_0$  в равновесии находятся **три фазы**: 1) расплав состава  $y_E$  (точка  $E$ ), 2) твердый раствор  $\beta$  состава  $y_C$  (точка  $C$ ), и 3) начинается кристаллизация второго твердого раствора  $\alpha$  состава  $y_D$  (точка  $D$ ).

Число степеней свободы при этом  $C=2-3+1=0$  — система **безвариантна** — все условия будут неизменны до тех пор, пока в равновесии находятся **три фазы**.

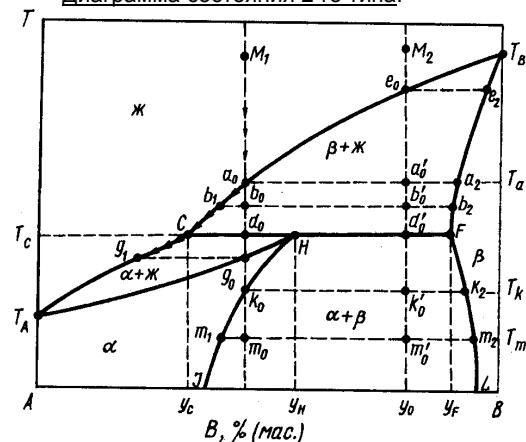
После окончания кристаллизации расплава в системе **остаются две фазы** — твердые растворы  $\alpha$  и  $\beta$  — и температура может понижаться.

Состав твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  определяется кривыми  $DF$  и  $CG$ .

Например, в фигуративной точке  $e_0$  при температуре  $T_e$  в равновесии находятся твердый раствор  $\alpha$  состава  $e_1$  и твердый раствор  $\beta$  состава  $e_2$ .

**Путь кристаллизации** — линия  $Ma_0E$ .

Диаграмма состояния 2-го типа.



Твердый раствор  $\alpha$  неустойчив выше  $T_C$ , поэтому выше  $T_C$  в системе могут присутствовать только расплав (Ж) и устойчивый твердый раствор  $\beta$ .

При охлаждении системы из точки  $M_1$  в точке  $a_0$  из расплава начинают выпадать кристаллы твердого раствора  $\beta$ .

Образуются **две фазы** и система становится **моновариантной**.

Состав расплава изменяется по кривой  $a_0C$ , а состав твердого раствора  $\beta$  — по кривой  $a_2F$ .

При температуре  $T_C$  (и ниже) твердый  $\alpha$  раствор становится устойчивым и при температуре  $T_C$  из расплава начинают выпадать кристаллы твердого раствора  $\alpha$  состава  $y_H$  (точка  $H$ ) — образуется третья фаза.

При охлаждении **трехфазной системы** (число степеней свободы равно нулю  $C=2-3+1=0$  — безвариантная система) температура  $T_C$  и состав фаз  $y_C, y_H, y_F$  должны оставаться **постоянными** (точки  $C, H, F$ ).

Для поддержания постоянного состава  $y_C$  расплава в процессе

кристаллизации твердого раствора  $\alpha$  (состав  $y_H$ ) ранее выпавшие кристаллы твердого раствора  $\beta$  должны растворяться.

После окончания растворения кристаллов твердого раствора  $\beta$  система становится **двухфазной**, а значит и **моновариантной**. Состав расплава изменяется по кривой  $Cg_1$ , а твердого раствора  $\alpha$  — по кривой  $Hg_0$ .

В точке  $g_0$  весь расплав закристаллизуется и на отрезке  $g_0k_0$  в системе присутствует только одна фаза — твердый раствор  $\alpha$ .

Прямая  $CF$  — перитектическая прямая.

Температура  $T_C$  — перитектическая температура.

Любая фигуративная точка в области  $IHFL$  характеризует сосуществование двух равновесных твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$ .

С понижением температуры состав этих растворов меняется по кривым  $HI$  и  $FL$ .

Если охлаждать расплав из фигуративной точки  $M_2$ , то при температуре  $T_C$  (точка  $d'_0$ , три фазы, система безвариантна)  $\beta$ -кристаллы переплавляются в  $\alpha$ -кристаллы, но жидкая фаза исчезнет раньше, чем растворятся кристаллы  $\beta$ . Ниже точки  $d_0$  система состоит из двух равновесных твердых растворов состав которых определяется кривыми  $HI$  и  $FL$ .

### 17. СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В зависимости от характера растворимости жидкие системы разделяют на

- 1) **неограниченно** взаимно растворимые (вода — этиловый спирт  $C_2H_5OH$ ),
- 2) практически взаимно **нерастворимые** (вода — ртуть),
- 3) **ограниченно** взаимно растворимые (вода — анилин  $C_6H_5NH_2$ , вода — фенол  $C_6H_5OH$ , вода — триэтиламин  $(C_2H_5)_3N$ , вода — никотин  $C_{10}H_{14}N_2$  и др.)

Если жидкости ограниченно взаимно растворимы, то в некотором интервале температур они образуют **две жидких фазы (два слоя)**.

Фазовые диаграммы, показывающие зависимость состава слоев жидкости от температуры системы называются **диаграммами взаимной растворимости**.

На рисунке приведена диаграмма состояния системы вода — анилин  $C_6H_5NH_2$ .

Внутри области  $ABC$  сосуществуют две жидкие фазы,  $C=2-2+1=1$  система **одновариантна**.

**Кривыми расслаивания** называются кривые, показывающие зависимость состава жидких слоев от температуры — кривые  $AB$  и  $BC$  — состав водного и анилинового слоев.

В данном случае с

