

## Лекція 10

### ДВУХКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ. РОЗЧИНИ

На системи, що складаються з двох компонентів, поширюється той же принцип мінімальної енергії Гіббса - існує та фаза, у якій найменша енергія Гіббса, яка припадає на один моль молекул компонента, тобто найменший хімічний потенціал.

Якщо в однокомпонентній системі енергія Гіббса залежала тільки від температури і тиску, то в двухкомпонентній системі треба врахувати ще й склад. Дійсно, компонента два, значить, співвідношення їх концентрацій може змінюватися, а разом з цим може змінюватися і хімічний потенціал. Якщо кількість молей молекул компонента позначити буквою  $n$ , то можна записати, що в системі знаходиться  $n_1$  молей молекул першого компонента і  $n_2$  молей молекул другого компонента. Але для позначення складу набагато зручніше користуватися **мольними частками**, які будемо позначати буквою  $x$ . І тоді концентрації компонентів запишуться у вигляді:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Згадуємо отриманий за допомогою теореми Ейлера вираз для енергії Гіббса системи, яка містить  $i$  компонентів:

$$G = \sum_i n_i \mu_i.$$

Якщо компонентів два, то це рівняння набуває вигляду

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2.$$

Але нас цікавить питома значення енергії Гіббса, тобто значення, що припадає на один моль молекул. Природа компонентів різна, тому питома енергія Гіббса буде називатися **середньомольною енергією Гіббса** ( $G^*$ ) і знаходиться в такий спосіб:

$$G^* = \frac{G}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 \mu_1}{n_1 + n_2} + \frac{n_2 \mu_2}{n_1 + n_2} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$$

З урахуванням того, що сума мольних часток дорівнює одиниці, отримуємо:

$$G^* = x_1 \mu_1 + (1 - x_1) \mu_2.$$

Для спрощення аналізу поведінки двокомпонентних розчинів будемо фіксувати температуру і тиск і дивитися, як змінюються з потенціалом Гіббса при зміні складу. Таким чином, працюємо в двовірному просторі (Рис. 1). Зліва на осі абсцис, де концентрація першого компонента дорівнює нулю, «живе» чистий другий компонент. Відповідно, справа, де концентрація першого компонента дорівнює одиниці, «живе» чистий перший компонент. Спочатку розглянемо найпростіший випадок, коли компоненти не змішуються один з одним

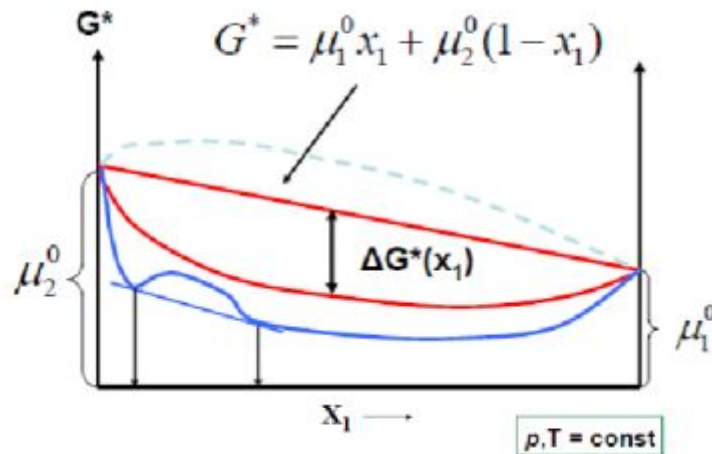


Рис. 1. Залежність середньомольної енергії Гіббса від складу розчину

(Наприклад, система «бензол - вода»). Зміна співвідношення цих компонентів не призводить до якісних змін в системі. Енергія Гіббса в цьому випадку змінюється лінійно зі зміною складу:

$$G^* = x_1 \mu_1^0 + (1 - x_1) \mu_2^0.$$

На рисунку 1 лінія, що з'єднує хімічні потенціали чистих компонентів, це лінія, по якій змінюється середньомольна енергія Гіббса зі зміною складу. Однак якщо змішання відбувається, то хімічний потенціал кожного компонента залежить від температури, тиску і мольної частки, тобто він повинен змінюватися при зміні складу. При будь-якій мольній частці будуть свої значення хімічних потенціалів. Природно, що зміна середньомольної енергії Гіббса зі складом вже не буде лінійною. Поміркуємо, якою буде ця зміна за формою? Є два варіанти. Це значення може піти по штриховій блідній кривій вище або по суцільній червоній кривій нижче. Міркуємо далі. При якомусь певному співвідношенні компонентів система звертається до них з проханням про взаємне змішування, що обов'язково повинно привести до зниження вільної енергії системи. Будь-яка система може хотіти тільки зниження вільної енергії. Компоненти вважають свої природні дані, тобто властивості, радяться один з одним і виносять рішення. Якщо вони змішатися не можуть, то залишаються на прямій лінії, якщо ж можуть, то в результаті змішування виявляються нижчими, система при цьому знижує свою вільну енергію. При іншому співвідношенні компонентів станеться те ж саме - зниження середньомольної енергії Гіббса на певну (природно, якусь іншу) величину. В результаті, якщо компоненти змішуються, зміна середньомольної енергії Гіббса від складу відбуватиметься по суцільній червоній кривій, що проходить нижче червоної прямої лінії (Рис. 1). При цьому енергія Гіббса утворення розчину  $\Delta G^*$  буде знаходитися як різниця між значенням середньомольної енергії Гіббса розчину при змішуванні компонентів в даному співвідношенні і значенням середньомольної енергії Гіббса під час відсутності змішування при тому ж співвідношенні компонентів. Це можна виразити таким чином

$$\Delta G^* = (\mu_1 - \mu_1^0) x_1 + (\mu_2 - \mu_2^0) (1 - x_1).$$

У цьому рівнянні  $\mu_1$  і  $\mu_2$  - хімічні потенціали першого і другого компонентів відповідно у розчині, який реально існує;  $\mu_1^0$  і  $\mu_2^0$  - хімічні потенціали чистих компонентів 1 і 2.

Цікаво поводить себе синя крива на рисунку 1: на деякій ділянці з'явилася опуклість вгору. Це область складів, при яких спостерігається розшарування розчину. По суті, змішуються розчин і складів,

зазначених стрілками, тому що це дає можливість знизити вільну енергію Гіббса як показано на рисунку у вигляді прямої, що з'єднує підставні стрілки. Значить, в цій області утворюється гетерогенна суміш розчинів двох складів.

### ХІМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ КОМПОНЕНТА У РІДКИХ І ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ

Для ідеальних газів у свій час ми отримали рівняння

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1 \text{ бар}) + RT \ln \frac{p}{p^\circ = 1 \text{ бар}}$$

Такий самий вираз працює і для сумішей ідеальних газів. При цьому виконується закон Дальтона, і в чисельнику під логарифмом ставиться парціальний тиск газу, що знаходиться в суміші:

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1 \text{ бар}) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1 \text{ бар}}$$

Якщо газ неідеальний, тиск у чисельнику змінюють на fugitivity:

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1 \text{ бар}) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ = 1 \text{ бар}}$$

Тепер треба щось подібне отримати для конденсованих фаз. Почнемо зі стандартного значення потенціалу. Якщо в газах стандартне значення - це потенціал при тиску газу один бар, то в рідких і твердих середовищах - це хімічний потенціал чистого компонента при будь-якому тиску і будь-якій температурі. Оскільки конденсовані середовища мало залежать від тиску, можна приблизно написати

$$\mu_1^0(T, p, x_1 = 1) \approx \mu_1^0(T, p = 1 \text{ бар}, x_1 = 1).$$

Тепер будемо розглядати фазові рівноваги між конденсованими фазами і парою. Для пари ми співвідношення знаємо, а для фаз конденсованих писатимемо рівняння, виходячи з фазових рівноваг.

Існує поняття **ідеальні рідкі розчини**. Для цих розчинів, відповідно до закону Рауля, справедливо співвідношення

$$p_{1, \text{уд.}}(x_1) = p_1^0 \cdot x_1. \quad (1)$$

Тут  $p_{1, \text{уд.}}(x_1)$  - парціальний тиск компонента над розчином складу  $x_1$ ;  $p_1^0$  - тиск чистого першого компонента. Аналогічно можна записати для другого компонента:

$$p_{2, \text{уд.}}(x_1) = p_2^0 \cdot (1 - x_1) \quad (2)$$

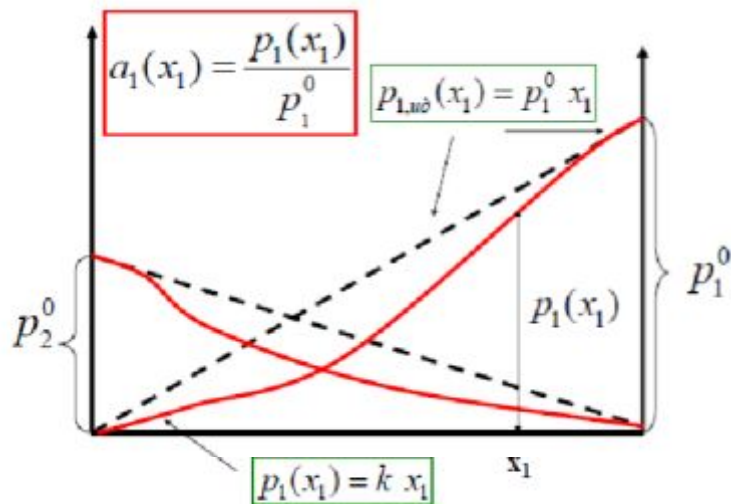


Рис. 2. Залежність тиску компонентів від мольної частки в ідеальному (чорний пунктир) і реальному (червоні лінії) розчинах. Ілюстрація законів Рауля і Генрі.

На рисунку 2 залежності, які відповідають закону Рауля, показані пунктирними лініями.

Тепер розглянемо ідеальний газ першого компонента в рівновазі з чистим рідким першим компонентом

$$\mu_1^0(T, p, x_1 = 1) = \mu_1^0(T, p = 1 \text{ бар}) + RT \ln \frac{p_1(x_1 = 1)}{p_1^0 = 1 \text{ бар}} \quad (3)$$

А тепер запишемо аналогічне рівняння для розчину складу  $x_1$ .

$$\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^0(T, p = 1 \text{ бар}) + RT \ln \frac{p_1(x_1)}{p_1^0 = 1 \text{ бар}} \quad (4)$$

Віднімемо з виразу (4) вираз (3):

$$\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^0(T, p, x_1 = 1) + RT \ln \frac{p_1(x_1)}{p_1(x_1 = 1)} \quad (5)$$

Отримали вираз (5), який пов'язує хімічний потенціал компонента в розчині з тиском газу цього компонента над розчином. Це рівняння працює для ідеальних розчинів. З урахуванням закону Рауля (1), під логарифмом стоїть  $x_1$ .

$$\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^0(T, p, x_1 = 1) + RT \ln x_1 \quad (6)$$

Для другого компонента:

$$\mu_2(T, p, x_1) = \mu_2^0(T, p, x_1 = 0) + RT \ln(1 - x_1) \quad (7)$$

Отримали прості вирази, з якими, здавалося б, легко працювати, але виникає проблема. Ми отримали рівняння для об'єктів, яких практично не існує в природі.

Насправді залежність тиску газової фази від складу описується суцільними червоними лініями (Рис. 2). Для деяких систем ці лінії дуть вище штрихових (не плутати із залежністю на Рис. 1!). І ось знову той же Льюїс запропонував для реальних розчинів в рівняннях (6) і (7) замість концентрації писати виправлену концентрацію, або активність:

$$\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^0(T, p, x_1 = 1) + RT \ln a_1 \quad (8)$$

А тепер звернемо увагу на те, що при виведенні формули для хімічного потенціалу конденсованих фаз, ми не говорили про необхідність виконання закону Рауля. Тому ми вільні від будь-яких зобов'язань перед ідеальними розчинами і для знаходження активності, відповідно до рівняння (5), досить виміряти парціальний тиск пари компонента над розчином потрібної концентрації і тиск пари над чистим компонентом, потім знайти відношення цих величин. Цезручний метод визначення активності, який називається **метод тиску пара**.

Існує зв'язок між активністю і концентрацією. Вона реалізується через коефіцієнт активності ( $\gamma$ ), який знаходиться, в основному, емпірично:

$$a_1(T, p, x_1) = \gamma(T, p, x_1) \cdot x_1 \quad (9)$$

Тепер ще раз уважно подивимося на рисунок 2 і порівняємо хід червоних (реальних) і штрихових чорних (ідеальних) ліній. Коли концентрація першого компонента знаходиться в діапазоні приблизно  $0,95 \div 1,00$ , штрихова і червона суцільна лінії зливаються. Аналогічно і для другого компонента. Значить, при цих концентраціях немає необхідності визначати активність, а можна підставляти в рівняння для хімічного потенціалу концентрацію. Коефіцієнт активності при цьому дорівнює одиниці.

І ще одна важлива зона. Це область розбавлених розчинів. Коли концентрація другого компонента лежить в межах  $0,95 \div 1,00$ , концентрація першого компонента знаходиться в діапазоні  $0,0 \div 0,05$ . Симетрична картина і для високих концентрацій першого компонента. Звернемо увагу, що хід червоної лінії для низьких концентрацій дозволяє виділити лінійний ділянку, де червона суцільна не збігається зі штриховою лінією. Ця ділянка описується **законом Генрі**. Тиск тут, як і в області високих концентрацій, пропорційний концентрації компонента, але коефіцієнт пропорційності тут - не тиск над розчином чистого компонента, а спеціальний коефіцієнт, так звана **константа Генрі**. Отже, закон Генрі записується в такий спосіб

$$p_1 = k \cdot x_1 \quad (10)$$

Для кожного компонента ця константа знаходиться емпірично. Ці значення для ряду речовин зведені в спеціальній таблиці.

Для розведеного по компоненту 1 розчину можемо записати

$$\mu_1(x_1 \rightarrow 0) = \mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_1^0 + RT \ln \frac{p_1(x_1 \rightarrow 0)}{p_1^0(x_1 = 1)} \quad (11)$$

А тепер, оскільки компонент 1 в зоні концентрацій, де виконується закон Генрі, можемо записати, підставивши замість  $p_1$  праву частину рівняння (10):

$$\mu_1(x_1 \rightarrow 0) = \mu_1^0 + RT \ln \frac{k}{p_1^0(x_1 = 1)} + RT \ln x_1 \quad (12)$$

Оскільки перший і другий доданки в правій частині при даних температурі і тиску є деякі постійні, їх можна об'єднати і назвати «мю нульове перекреслене»:

$$\mu_1^\otimes = \mu_1^0 + RT \ln \frac{k}{p_1^0(x_1 = 1)} \quad (13)$$

Тоді для розведених розчинів хімічний потенціал може бути записаний у вигляді

$$\mu_1(x_1 \rightarrow 0) = \mu_1^\otimes + RT \ln x_1 \quad (14)$$

Потрібно чітко відрізнити мю нульове і мю нульове перекреслене. Останнє діє в ідеально розбавленому розчині, де справедливий закон Генрі, а не просто в розчині ідеальному, для якого справедливий закон Рауля. Величина стандартного потенціалу  $\mu_1^\otimes$  залежить від температури, тиску і від **природного розчинника**, оскільки в нього входить константа Генрі. Найбільш чітке визначення  $\mu_1^\otimes$  можна виразити у вигляді рівняння

$$\mu_1^\otimes = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\mu_1 - RT \ln x_1)$$

Отже, у всій області концентрацій працює рівняння (8), для дуже високих концентрацій зручно використовувати рівняння (6), для дуже розбавлених розчинів зручно користуватися рівнянням (14). У двохкомпонентній системі виконується наступне правило: якщо для одного компонента виконується закон Рауля, то для другого компонента виконується закон Генрі.