

Лекция 12**Термодинамика идеальных газовых смесей**

Термодинамические соотношения для идеальных жидких растворов и идеальных газовых смесей очень сходны. Более того, эти соотношения применяют и для идеальных твердых растворов. В связи с этим начнем исследование термодинамических свойств растворов с идеальных газовых смесей.

Смесь газов называется идеальной, если химический потенциал каждого компонента смеси определяется уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i p = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i \quad (12.1)$$

где  $p_i$  - парциальное давление  $i$  - го компонента;  $p$  - общее давление смеси;  $x_i$  - молярная доля компонента;  $\mu_i^0$  - стандартный химический потенциал компонента, зависящий от температуры, но независимый от давления;  $\mu_i^{0'}$  - стандартный химический потенциал, зависящий от температуры и давления.

Известно, что изобарный потенциал системы, как любой экстенсивной величины, равен сумме вкладов парциальных величин различных компонентов. Парциальной же величиной для изобарного потенциала является химический потенциал. Следовательно:

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (12.2)$$

Воспользуемся этим выражением для расчета изобарного потенциала смеси двух газов. Изобарный потенциал обоих газов в начальном состоянии равен:

$$G_{НАЧ} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_1 \mu_1^{0'} + n_2 \mu_2^{0'} \quad (12.3)$$

Последнее, равенство следует из того, что молярная доля чистого компонента  $x_i$  равна единице. Если газы образуют идеальную смесь, то изобарный потенциал смеси получается подстановкой уравнения (12.1) в (12.2):

$$G_{КОН} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_1 \mu_1^{0'} + n_2 \mu_2^{0'} + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (12.4)$$

Таким образом, изобарный потенциал смешения оказывается равным:

$$\Delta G_{СМЕШ} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (12.5)$$

Поскольку молярные доли меньше единицы, члены, содержащие логарифмы отрицательны и потенциал смешения оказывается  $\Delta G_{СМЕШ} < 0$ . Это соответствует тому, что смешение газов при постоянной температуре и давлении является самопроизвольным процессом.

Согласно фундаментальному уравнению для дифференциала изобарного потенциала:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \dots (12.6)$$

Поэтому

$$\Delta S_{\text{СМЕШ}} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{СМЕШ}}}{\partial T}\right)_p = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \dots (12.7)$$

Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G_{\text{СМЕШ}} = \Delta H_{\text{СМЕШ}} - T \Delta S_{\text{СМЕШ}} \quad (12.8)$$

Поэтому

$$\Delta H_{\text{СМЕШ}} = 0 \quad (12.9)$$

Таким образом, идеальные газы смешиваются при постоянной температуре и давлении без теплового эффекта. Это соответствует тому, что между молекулами идеальных газов нет ни притяжения, ни отталкивания. Следовательно, если рассматривать энергию системы, то нет разницы между случаями, когда газы смешаны и когда они изолированы друг от друга. В любом случае нет взаимодействия между молекулами. «Движущая сила», приводящая к смешению, связана исключительно с энтропией. При соединении систем возникает больше разрешенных для системы состояний. Следовательно, энтропия возрастает и возрастает вероятность более вероятного состояния.

Проанализируем изменение объема, происходящее при смешении идеальных газов. Для этого опять обратимся к фундаментальному уравнению для дифференциала изобарного потенциала.

$$dG = -SdT + Vdp \quad (12.10)$$

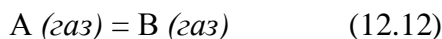
Из этого уравнения, с учетом (12.5), следует, что

$$\Delta V_{\text{СМЕШ}} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{СМЕШ}}}{\partial p}\right)_T = 0 \dots (12.11)$$

Другими словами, идеальные газы образуют смеси без изменения объема.

**Термодинамика элементарных химических реакций**

В качестве примера химического равновесия рассмотрим изомеризацию идеального газа А в идеальный газ В.



Предположим, что процесс происходит при постоянной температуре и постоянном давлении. В этом случае для описания процесса следует воспользоваться изобарным потенциалом. Изобарный потенциал равновесной смеси на любой стадии протекания реакции будет равен

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (12.13)$$

где  $n_A$  - число молей А;  $n_B$  - число молей вещества В;  $\mu_A, \mu_B$  - химический потенциал вещества А и В, соответственно.

Если в начале реакции система состояла из 1 моля А, то на более поздних стадиях, число молей А и В будет определяться соотношениями:

$$n_A = 1 - \xi \quad (12.14)$$

$$n_B = \xi \quad (12.15)$$

где  $\xi$  - называют степенью (или глубиной) протекания реакции. Таким образом:

$$G = (1 - \xi)\mu_A + \xi\mu_B \quad (12.16)$$

Мольные доли А и В в газовой смеси определяются соотношениями:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (12.17)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (12.18)$$

Химические потенциалы компонентов в идеальной газовой смеси даются соотношениями:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p_A = \mu_A^0 + RT \ln p + RT \ln x_A = \mu_A^0 + RT \ln p + RT \ln(1 - \xi) \quad (12.19)$$

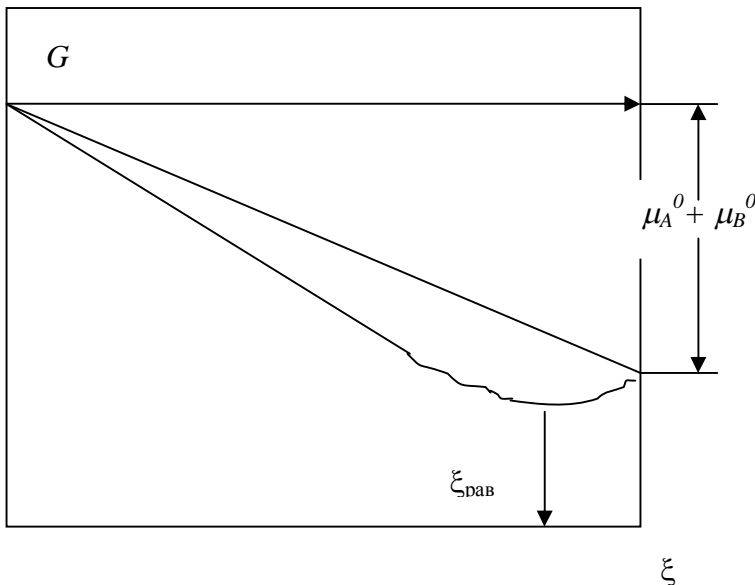
$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln p_B = \mu_B^0 + RT \ln p + RT \ln x_B = \mu_B^0 + RT \ln p + RT \ln(\xi) \quad (12.20)$$

Подставив эти выражения в (12.13) получим:

$$G = (1 - \xi)\mu_A^0 + (1 - \xi) RT \ln p + RT(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + (\xi)\mu_B^0 + (\xi) RT \ln p + RT(\xi) \ln(\xi) = ((1 - \xi)\mu_A^0 + (\xi)\mu_B^0) + RT \ln p + RT((1 - \xi) \ln(1 - \xi) + (\xi) \ln(\xi)) \quad (12.21)$$

Первые два слагаемых дают линейную зависимость от глубины протекания  $\xi$ . Минимум же на зависимости  $G$  от  $\xi$  обусловлен третьим слагаемым, который представляет собой ни что иное как изобарный потенциал смешения  $(1 - \xi)$  молей вещества А и  $\xi$  молей вещества В (сравнить с 12.5).

При постоянной температуре и давлении критерием равновесия является минимум изобарного потенциала. Следовательно, если идти от чистого вещества А, то изобарный потенциал уменьшается до тех пор, пока не появится  $\xi_{равн}$  молей вещества В. Если же идти от чистого вещества В, то изобарный потенциал



уменьшается до тех пор, пока в системе не образуется  $(1 - \xi_{равн})$  молей вещества А. Несмотря на то что В имеет более низкий мольный потенциал чем А, система в присутствии некоторого количества А может достичь еще более низкого значения изобарного потенциала смешения. Обобщая этот пример, можно сказать, что ни одна реакция не проходит полностью. Соответствующее равновесию термодинамическое соотношение можно получить дифференцированием выражения для изобарного потенциала:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0 \quad (12.22)$$

Воспользовавшись выражением (12.21) получим:

$$G = ((1 - \xi)\mu_A^0 + (\xi)\mu_B^0) + RT \ln p + RT((1 - \xi) \ln(1 - \xi) + (\xi) \ln(\xi)) \quad (12.21)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = -\mu_A^0 + \mu_B^0 + RT(-\ln(1 - \xi) + (1 - \xi) (1 / (1 - \xi))(-1) + \ln(\xi) + (\xi) (1 / \xi)) = 0;$$

$$\mu_A^0 + RT \ln(1 - \xi) = \mu_B^0 + RT \ln(\xi) \quad (12.22)$$

$$\mu_{A, \text{равн.}} = \mu_{B, \text{равн.}} \quad (12.23)$$

Таким образом, при равновесии химический потенциал продукта реакции равен химическому потенциалу исходного вещества.

Преобразование (12.22) дает:

$$\left( \frac{x_2}{x_1} \right) = K = e^{\frac{\mu_A^0 - \mu_B^0}{RT}} \quad (12.24)$$

Поскольку стандартные химические потенциалы постоянны, отношение  $x_2/x_1$  при равновесии и постоянной температуре представляет собой константу. Следовательно, константа равновесия  $K$  отражает то обстоятельство, что при равновесии и условии постоянной температуры и давления изобарный потенциал системы минимален.

### ***Давление насыщенного пара идеального раствора. Закон Рауля. Закон Генри***

Давление насыщенного пара является важнейшим свойством растворов. С его величиной связан и ряд других параметров. В частности, измеряя давление насыщенного пара над раствором, можно рассчитать термодинамические функции раствора. Поэтому, прежде чем переходить к рассмотрению термодинамики жидких растворов, остановимся на давлении пара идеального раствора.

При анализе давления насыщенного пара растворов нелетучих веществ Ф.М. Рауль выявил важную закономерность, которая в дальнейшем получила название закона Рауля. Закон Рауля гласит:

*Парциальное давление насыщенного пара данного компонента над раствором пропорционально давлению насыщенного пара этого компонента в чистом виде и пропорционально молярной доле компонента в растворе.*

$$p_i = p_i^* x_i \quad (12.25)$$

Закон Рауля имеет простое объяснение, если предположить, что между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя и растворенного вещества действуют одинаковые силы взаимодействия. В этом случае, очевидно, что в равновесии число молекул

растворенного вещества покидающих раствор в единицу времени будет пропорционально их содержанию в растворе, т.е. пропорционально мольной доле растворенного вещества, что и предписывается законом Рауля.

Мольная доля компонента в паре равна доле, которую составляет его давление от общего давления в паре. Поскольку для идеальных растворов парциальные давления рассчитываются из закона Рауля, мольная доля компонента в паре легко рассчитывается по уравнению:

$$x_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2} \dots\dots(12.26)$$

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, получили название идеальных растворов.

В случае неидеальных растворов закон Рауля применим, если мольная доля компонента приближается к единице, т.е. для растворителя.

Для компонента, присутствующего в растворе в меньшей концентрации, действует, так называемый, закон Генри, согласно которому;

*Парциальное давление пара растворенного вещества пропорционально его молярной доле в растворе.*

$$p_i = K_i x_i \quad (12.27)$$

В этом уравнении коэффициент пропорциональности носит название константы Генри.

В разбавленных растворах состав окружающей среды для растворенного вещества постоянен и летучесть растворенного вещества пропорциональна его мольной доле.

В случае неидеальных растворов закон Генри справедлив для растворенного вещества в том же интервале концентраций, в котором закон Рауля справедлив для растворителя.

Для идеальных растворов закон Генри переходит в закон Рауля. Константа Генри становится равной давлению насыщенного пара чистого компонента.

### **Термодинамика идеальных растворов**

Химический потенциал компонента в растворе можно найти, измеряя равновесное давление этого компонента над раствором, потому что при равновесии химический потенциал компонента  $i$  имеет одно и то же значение в жидкой фазе и в паре:

$$\mu_{i\text{раств}} = \mu_{i\text{пар}} \quad (12.28)$$

Для смеси идеальных газов химический потенциал  $i$  го компонента в газовой фазе выражается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (12.29)$$

Если раствор идеальный, то он подчиняется закону Рауля, и химический потенциал  $i$ -го компонента в паре можно выразить через его мольную долю в растворе:

$$\mu_{iПАР} = \mu_i^0 + RT \ln x_i p_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i^* + RT \ln x_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (12.30)$$

где  $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i^*$  постоянная величина для данной температуры и давления.

Подставляя (12.30) в (12.28) получаем выражение для химического потенциала компонента в растворе:

$$\mu_{iРАСТВО} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (12.31)$$

из которого видно, что  $\mu_i^*$  это химический потенциал чистого компонента ( $x=1$ ). Уравнение (12.31) может служить определением идеального раствора.

Термодинамические соотношения для идеальных жидких растворов и идеальных газовых смесей очень сходны. Как и в случае газов, для вычисления изобарного потенциала двух жидкостей до и после их смешения используем уравнение

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (12.32)$$

До смешения:

$$G_{НАЧ} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* \quad (12.33)$$

После смешения:

$$G_{КОН} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (12.34)$$

Таким образом

$$\Delta G_{СМЕШ} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = RTn(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (12.35)$$

Это уравнение тождественно уравнению для процесса смешения идеальных газов. Аналогично выглядит и уравнение для энтропии смешения:

$$\Delta S_{СМЕШ} = -Rn(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (12.36)$$

Точно также можно показать, что при смешении компонентов с образованием идеального раствора объем не изменяется и теплота смешения равна нулю.