

Mieszankiny i roztwory doskonałe

Dla jednego składnika mieliśmy: $G = \mu n$ oraz $dG = -SdT + Vdp + \mu dn$

Dla układu złożonego z wielu składników:

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

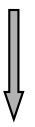
Wartość μ_i w mieszaninie ma na ogół inną wartość niż dla składnika w stanie czystym!

Dla jednego składnika, przy $n = \text{const}$, $T = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{n,T} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{G}{n} \right)_{n,T} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n,T} = \frac{V}{n},$$

co dla gazu doskonałego daje:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{n,T} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$



$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0},$$

zależność potencjału chemicznego od ciśnienia dla gazu doskonałego

gdzie p_0 jest ciśnieniem odniesienia

Mieszankiny,
Osmoza,
Skraplanie

W mieszaninie gazów doskonałych można zastosować ten sam wzór, kładąc zamiast p wartość ciśnienia cząstkowego (parcjalnego) p_i danego gazu:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

Dla tego samego składnika w stanie czystym:

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

Odejmując stronami dostajemy:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{p_i}{p_0} - RT \ln \frac{p}{p_0} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{p_i}{p}$$

ale zgodnie z prawem Daltona $\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i$ **ułamek molowy**

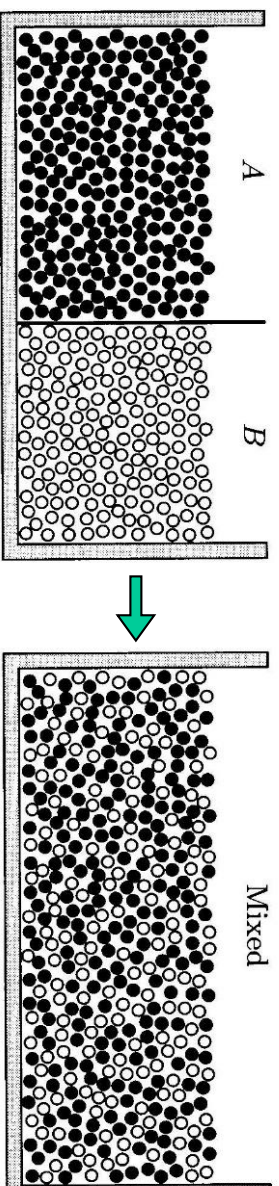
czyli ostatecznie, dla gazu doskonałego w mieszaninie:

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

gwiazdka oznacza wartość μ w stanie czystym.

Obraz ogólniejszy

Rozważmy mieszanie składników i związaną z tym zmianę entropii



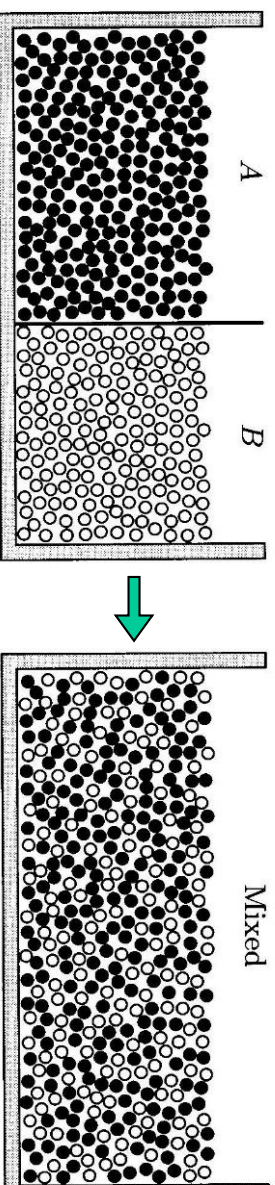
Rzeki Bodrog i Tisza spotykają się koło miasteczka Tokaj.



Mieszanie,
Osmoza,
Skraplanie

Obraz ogólniejszy

Rozważmy mieszanie składników i związaną z tym zmianę entropii



Niech będą to dwa gazy doskonałe mające tę samą temperaturę i ciśnienie.

Korzystamy ze wzoru na entropię gazu doskonałego

$$S = nC_V \ln(U/n) + nR \ln(V/n) + nS_0$$

Całkowita zmiana entropii wynosi:

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln \frac{V_A}{V_A + V_B} - n_B R \ln \frac{V_B}{V_A + V_B}$$

dla równych ciśnień i temperatur:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{V_A}{V_B} \iff \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Mieszanie, czyli $\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B R \ln \frac{n_B}{n_A + n_B}$

Osmoza,
Skraplanie

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B R \ln \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

wprowadzamy ułamki molowe i dostajemy:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right), \quad x_A = \frac{n_A}{n}, \quad x_B = \frac{n_B}{n}, \quad x_A + x_B = 1$$

Można pokazać (zrobimy to później → **ćwiczenia**), że wyrażenie to jest słuszne nie tylko dla gazów doskonałych, ale także dla cieczy i ciał stałych, których cząsteczki są tej samej wielkości i nie wykazują żadnej preferencji co do swojego sąsiedztwa (oddziaływania A-A, B-B i A-B są takie same).

Będziemy rozważać teraz mieszanie się substancji, dla których założenia te są prawdziwe, czyli że entropia mieszania wyraża się przez:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad \text{entropia mieszania } (> 0 !)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

entropia mieszania (> 0 !)

$$\Delta S_{\text{mix}}(x) = \Delta S_{\text{mix}}(1-x)$$

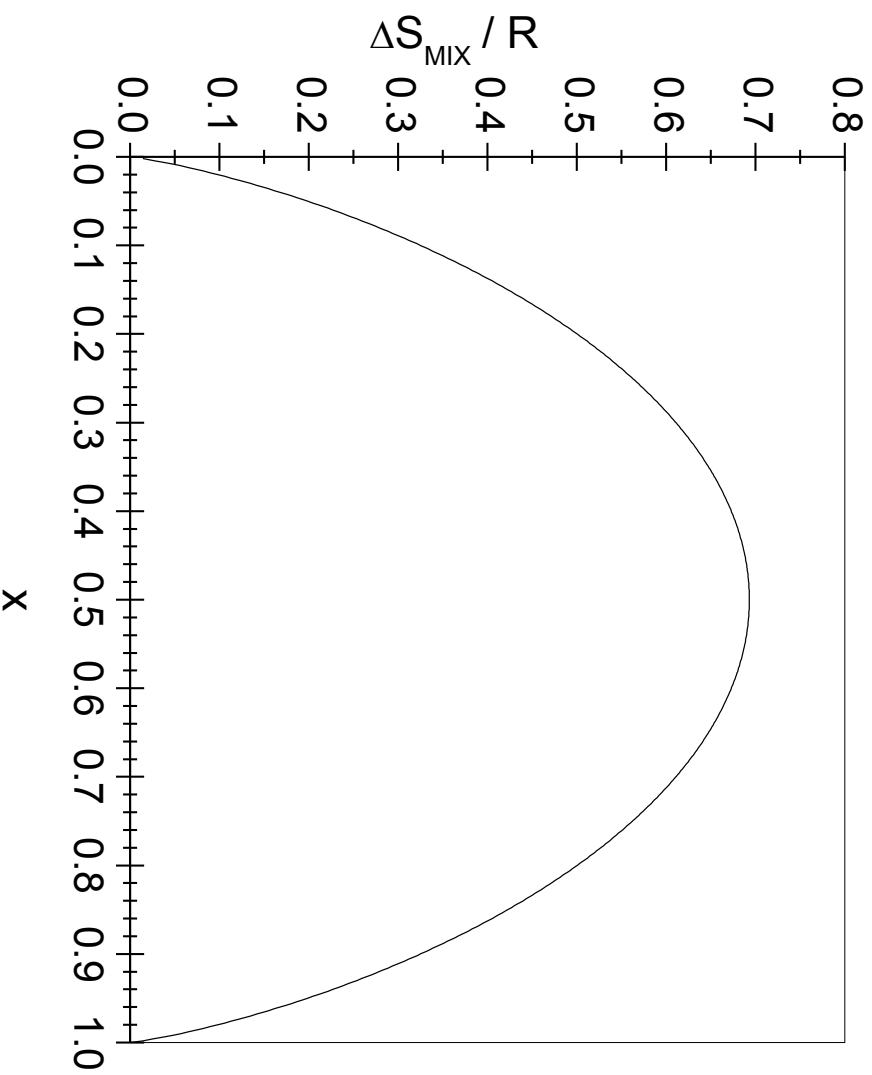
$$\Delta S_{\text{mix}}(x=0) = 0$$

$$\Delta S_{\text{mix}}(1/2) = nR \ln(2)$$

Pochodna $\Delta S_{\text{mix}}(x)$

dla $x \rightarrow 0$ i dla $x \rightarrow 1$

Dąży do ∞



Jak zmienia się funkcja Gibbsa wskutek mieszania?

$$G \equiv U + pV - TS \quad \rightleftharpoons \quad \Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (p = \text{const}, T = \text{const})$$

Mieszanie,
Osmoza,
Skraplanie

Załóżmy, że całkowita energia wewnętrzna i objętość nie ulegają zmianie w wyniku mieszania, a zmianę entropii opisuje wzór z poprzedniej strony

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T \Delta S_{\text{mix}} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

mieszanina (roztwór) doskonały

Przed zmieszczeniem mieliśmy oddzielone czyste składniki:

$$G_0 = \sum_i \mu_i^* n_i$$

Po zmieszaniu funkcja Gibbsa wynosi zatem:

$$G = G_0 + \Delta G_{\text{mix}} = \sum_i \mu_i^* n_i + nRT \sum_i x_i \ln x_i = \sum_i \mu_i^* n_i + RT \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{n}$$

Możemy teraz obliczyć potencjał chemiczny składnika w mieszaninie doskonałej:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} = \mu_i^* + RT \ln \frac{n_i}{n} = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Potencjał chemiczny składnika w mieszaninie doskonałej (w roztworze doskonałym):

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

Ciśnienie osmotyczne

Rozważmy roztwór pewnej substancji oddzielony od czystego rozpuszczalnika półprzepuszczalną błoną, czyli taką, która nie przepuszcza cząstek tej substancji ale przez którą rozpuszczalnik przechodzi swobodnie.

W równowadze potencjał chemiczny rozpuszczalnika w części **a**) musi być taki sam jak w części **b**):

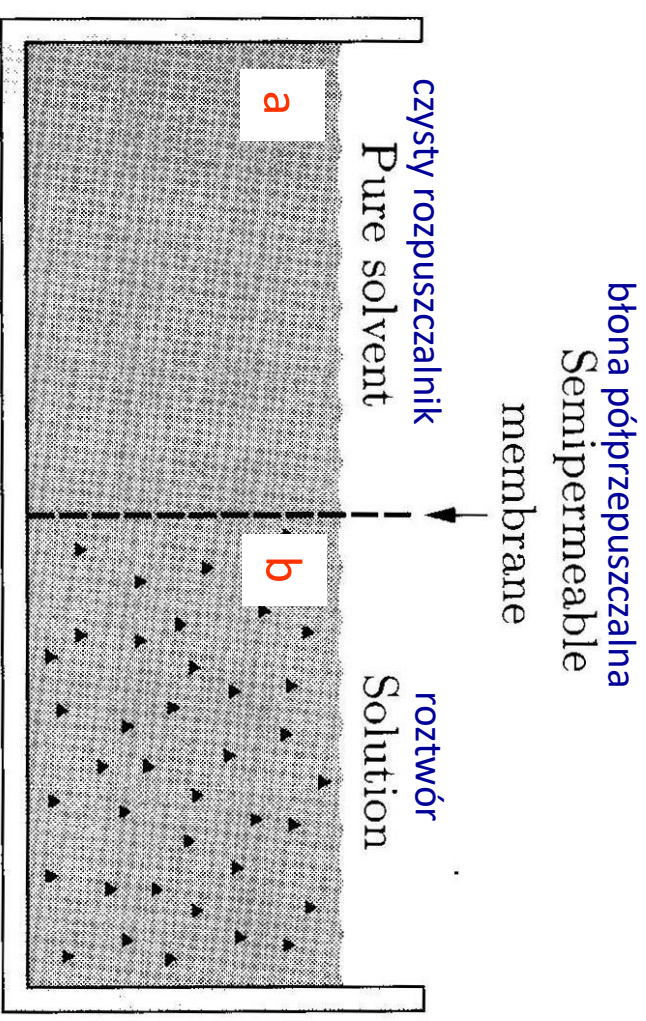
$$\mu^a = \mu^b$$

W części **a**) mamy czysty rozpuszczalnik. Zakładamy też, że roztwór jest doskonały:

$$\mu^a = \mu^*(T, p_a),$$

$$\mu^b = \mu^*(T, p_b) + RT \ln(1 - x_B),$$

gdzie x_B oznacza ułamek molowy rozpuszczonej substancji.



Otrzymałiśmy zatem:

$$\mu^*(T, p_a) = \mu^*(T, p_b) + RT \ln(1 - x_B)$$

Widać, że przy x_B różnym od zera, równość jest możliwa tylko wtedy, gdy $p_a < p_b$.

Niech $p_a = p$, $p_b = p + \Delta p$

czyli:

$$\mu^*(T, p + \Delta p) = \mu^*(T, p) - RT \ln(1 - x_B)$$

$$\mu^*(T, p) + \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T \Delta p = \mu^*(T, p) - RT \ln(1 - x_B)$$

Już wcześniej widzieliśmy, że

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_{n,T} = \frac{V}{n},$$

zakładamy też, że x_B jest małe, czyli $\ln(1 - x_B) \cong -x_B$

$$\begin{aligned} \implies \Delta p &= -RT \ln(1 - x_B) / \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T = \frac{RT x_B n}{V}, & x_B &= \frac{n_B}{n + n_B} \approx \frac{n_B}{n} \end{aligned}$$

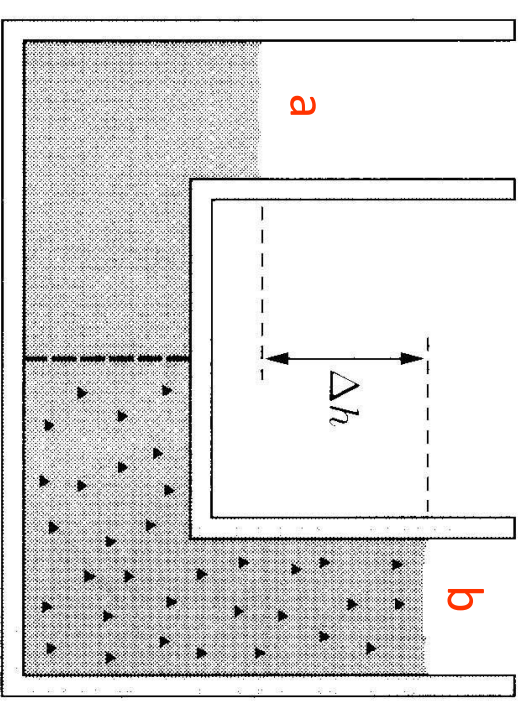
Ostatecznie:

$$\Delta p = \frac{RT n_B}{V}$$

wzór van't Hoffa



osmoza



Przykład: w wodzie morskiej jest ok. 3.5% soli (NaCl), czyli ok. 35 g/l.

Masa molowa NaCl wynosi 23 g + 35.5 g = 58.5 g. Czyli 35 g to ok. 0.6 mola.

Zakładając, że wszystkie molekuly NaCl dysocjują w wodzie, $x_B = 1.2 \text{ mol/l}$.

$$\Delta p = \frac{RT n_B}{V} = \frac{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} 293 \text{ K } 1.2 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 29 \times 10^5 \text{ Pa} = 29 \text{ bar}$$

Zmiany temperatury wrzenia i krzepnięcia

Badamy jak zmieni się temperatura wrzenia

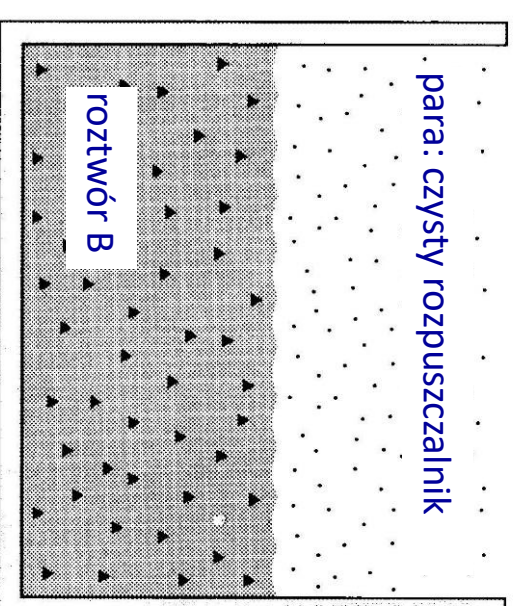
cieczy jeśli rozpuścimy w niej pewną (małą) ilość substancji B. Założmy dla prostoty, że substancja B jest nielotna, tzn. paruje tylko rozpuszczalnik.

Założmy też, że ciśnienie jest stałe, np. normalne.

Warunkiem wrzenia, czyli równowagi między

fazą ciekłą i gazową rozpuszczalnika jest:

$$\mu^G(T, p) = \mu^C(T, p) \iff \mu^{*G}(T, p) = \mu^{*C}(T, p) + RT \ln(1 - x_B)$$



Założmy, jak poprzednio, że stężenie substancji B jest małe (roztwór rozcieńczony).

Warunek równowagi przyjmie wówczas postać:

$$\mu^{*G}(T, p) = \mu^{*C}(T, p) - RT x_B$$

Niech T_0 oznacza temperaturę wrzenia czystego rozpuszczalnika pod ciśnieniem p .

Oznacza to, że:

$$\mu^{*G}(T_0, p) = \mu^{*C}(T_0, p)$$

Rozwijamy warunek równowagi względem temperatury w pobliżu T_0 :

$$\mu^{*G}(T_0, p) + (T - T_0) \left(\frac{\partial \mu^{*G}}{\partial T} \right)_p = \mu^{*C}(T_0, p) + (T - T_0) \left(\frac{\partial \mu^{*C}}{\partial T} \right)_p - RT x_B$$

$$(T - T_0) \left[\left(\frac{\partial \mu^{*G}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{*C}}{\partial T} \right)_p \right] = -RT x_B$$

ale

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -\frac{S}{n} = -s \iff \left[\left(\frac{\partial \mu^{*G}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{*C}}{\partial T} \right)_p \right] = -(s^G - s^C) = -\frac{L}{T_0}$$

gdzie L jest ciepłem przemiany fazowej (parowania).

łącząc ostatnie wyrażenia dostajemy:

$$T - T_0 = \frac{RT_0 x_B}{L} \approx \frac{RT_0^2}{L} x_B$$

A zatem temperatura wrzenia doskonałego roztworu o małym stężeniu

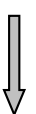
wzrasta o:

$$T_w - T_0 \approx \frac{RT_0^2 n_B}{L_w n}$$

Czasem eksperymentatorzy (chemicy) zamiast ułamkami molowymi posługują się inną miarą stężenia, tzw. molalnością, czyli liczbą moli substancji rozpuszczonej na 1 kg rozpuszczalnika (o masie molowej M_A):

$$m_B = \frac{n_B \cdot 1000}{n_A M_A}$$

molalność



$$x_B = \frac{n_B}{n} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B M_A}{1000}$$

Wtedy:

$$T_w - T_0 \approx K_e m_B$$

$$K_e = \frac{M_A RT_0^2}{1000 \cdot L_w}$$

stała ebullioskopowa

Przykład:

Ciepło parowania wody pod ciśnieniem normalnym wynosi:

$$L_w = 40660 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Jak zmieni się temperatura wrzenia, jeśli rozpuścimy w litrze wody 35 g soli (NaCl), czyli 1.2 mola na kilogram (woda morska) ?

Masa molowa wody: $M_A = 18 \text{ g}$

Stała ebullioskopowa wody:

$$K_e = \frac{M_A R T_0^2}{1000 \cdot L_w} = \frac{18 \text{ g} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (373 \text{ K})^2}{1000 \text{ g} \cdot 40660 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} = 0.51$$

ta wartość okazuje się dobrze zgodna z doświadczeniem

$$T - T_0 \cong K_e m_B = 0.51 \cdot 1.2 = 0.61 \text{ K}.$$



wrzenie roztworu soli

Zupełnie analogicznie możemy rozważyć zmianę temperatury krzepnięcia cieczy w wyniku rozpuszczenia w niej małej ilości jakiejś substancji B. Zakładamy, że substancja ta nie krystalizuje, tzn. w fazie stałej mamy tylko czysty rozpuszczalnik. Zakładamy też, jak poprzednio, że roztwór jest rozcieńczony i doskonały.

Bardzo podobny rachunek prowadzi do wniosku, że temperatura krzepnięcia maleje:

$$T_t - T_0 \cong -\frac{RT_0^2}{L_t} x_B$$

lub

$$T_t - T_0 \cong -K_k m_B$$

$$K_k = \frac{M_A RT_0^2}{1000 \cdot L_t}$$

stała krioskopowa

Przykład:

Ciepło topnienia wody pod ciśnieniem normalnym wynosi: $L_t = 6010 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$.

Jak zmieni się temperatura krzepnięcia, jeśli rozpuścimy w litrze wody 35 g soli (NaCl), czyli 1.2 mola na kilogram (woda morska) ?

Stała krioskopowa wody:

$$K_k = \frac{M_A R T_0^2}{1000 \cdot L_t} = \frac{18 \text{ g} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (273 \text{ K})^2}{1000 \text{ g} \cdot 6010 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} = 1.86$$

zatem: $T - T_0 \cong -1.86 \cdot 1.2 = -2.2 \text{ K}$

 solenie lodu

Zmiana ciśnienia pary

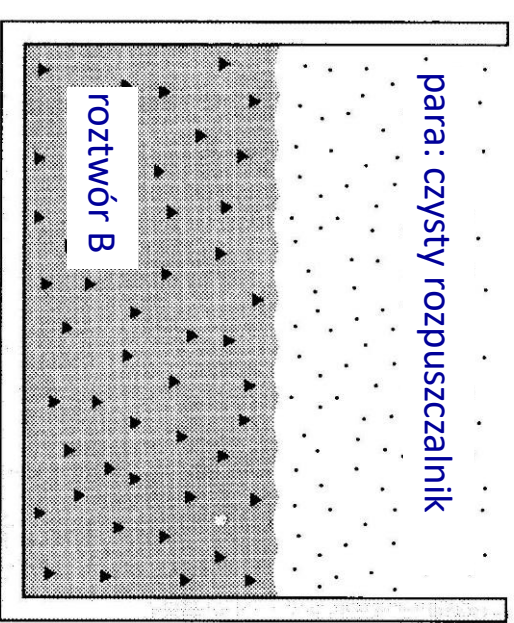
Rozważaliśmy doskonały roztwór nielotnej substancji B. Napisaliśmy warunek równowagi ciecz-para dla rozpuszczalnika:

$$\mu^{*G}(T, p) = \mu^{*C}(T, p) - RT x_B$$

Badamy teraz jak zmieni się ciśnienie pary w ustalonej temperaturze w zależności od stężenia B.

$$\mu^{*G}(T, p_0) = \mu^{*C}(T, p_0)$$

$$\mu^{*G}(T, p_0) + (p - p_0) \left(\frac{\partial \mu^{*G}}{\partial p} \right)_T = \mu^{*C}(T, p_0) + (p - p_0) \left(\frac{\partial \mu^{*C}}{\partial p} \right)_T - RT x_B$$



$$\mu^{*G}(T, p_0) = \mu^{*C}(T, p_0)$$

$$\mu^{*G}(T, p_0) + (p - p_0) \left(\frac{\partial \mu^{*G}}{\partial p} \right)_T = \mu^{*C}(T, p_0) + (p - p_0) \left(\frac{\partial \mu^{*C}}{\partial p} \right)_T - RT x_B$$

$$\left(\frac{\partial \mu^{*G}}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu^{*C}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{V}{n} \right)^G - \left(\frac{V}{n} \right)^C \approx \frac{RT}{p_0}$$

$$(p - p_0) \frac{RT}{p_0} = -RT x_B \iff \frac{p}{p_0} = 1 - x_B = x_A$$

prawo Raoult'a

Ciśnienie pary nasyconej rozpuszczalnika maleje proporcjonalnie do (matego) stężenia substancji rozpuszczonej.

Ciśnienie osmotyczne, zmiany temperatury wrzenia i krzepnięcia oraz zmiana ciśnienia pary w roztworach rozcieńczonych to tzw. **własności koligatywne**. Zależą one tylko od stężenia substancji rozpuszczonej w roztworze, a nie od jej natury. Własności te wykorzystuje się m.in. do wyznaczania mas molowych substancji.

Przemiany fazowe mieszanin

Skraplanie powietrza

Przybliżony skład powietrza: 79% N₂ i 21% O₂

W ciśnieniu normalnym tlen skrapla się przy $T_O = 90.2 \text{ K}$, a azot przy $T_N = 77.4 \text{ K}$.

Zagadka: Co się stanie przy obniżaniu temperatury powietrza?

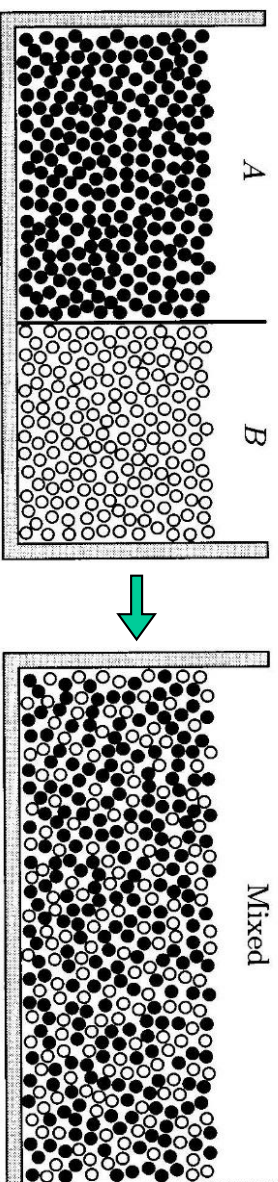
Czy poniżej 90 K cały tlen skropi się?

Odpowiedź: **nie!** Skraplanie zaczyna się przy temperaturze $T = 81.6 \text{ K}$ a powstająca ciecz zawiera początkowo ok. 48% tlenu!

Przemiany fazowe mieszanin wykazują wiele interesujących właściwości.

Chcemy je zrozumieć i opisać.

Zbadajmy jeszcze raz proces mieszania dwóch substancji A i B. Interesuje nas jak entalpia swobodna (funkcja Gibbsa) zależy od składu mieszanki.



Niech x oznacza ułamek molowy substancji B

$$x = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Ułamek molowy substancji A:

$$1 - x = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Założmy, że mieszanka zawiera zawsze 1 mol cząstek, a f. Gibbsa 1 mola czystych substancji wynoszą

$$G_A^0, G_B^0$$

Wówczas funkcja Gibbsa przed zmieszaniem (addytywność):

$$G_{n_{0\text{mix}}} = (1 - x)G_A^0 + xG_B^0$$

Po zmieszaniu (pamiętamy, że $p = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$G = G_{n_{0\text{mix}}} + \Delta G_{\text{mix}} = G_{n_{0\text{mix}}} + \Delta U_{\text{mix}} + p\Delta V_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$

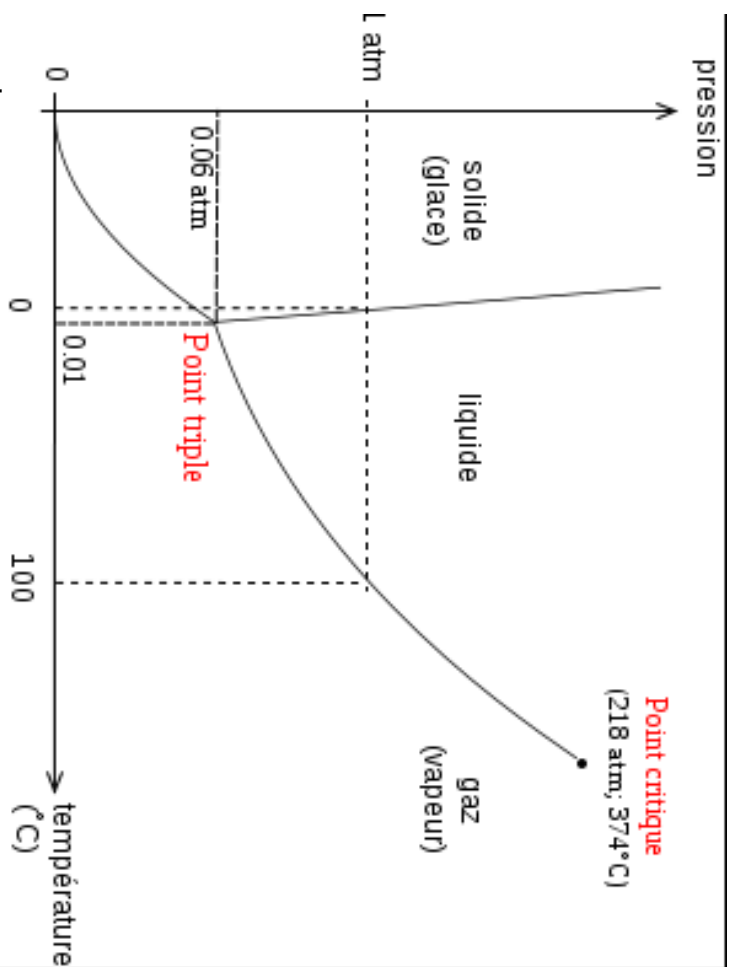
Reguła faz Gibbsa

$$F = C - P + 2$$

F - liczba stopni swobody, czyli liczba zmiennych intensywnych, które można zmieniać bez jakościowej zmiany układu (bez zmiany liczby faz w równowadze)

C - liczba niezależnych składników,

P - liczba faz, a więc postaci materii jednorodnej chemicznie i fizycznie (np. roztwór, faza gazowa, struktura krystaliczna o określonym składzie)



Mieszanie,
Osmoza,
Skraplanie

Diagram fazowy wody ($C = 1$) –
jedna substancja

$P = 1$ (jedna faza)

$F = 1 - 1 + 2 = 2$ p, T dowolne

$P = 2$ (np..gaz – ciecz)

$F = 1 - 2 + 2 = 1$ (tylko jeden stopień swobody!)

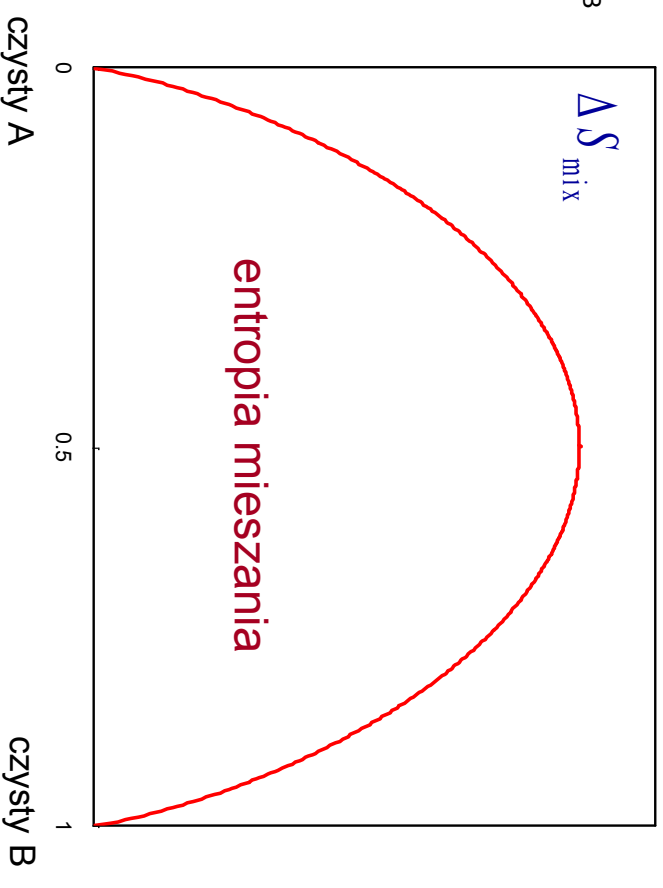
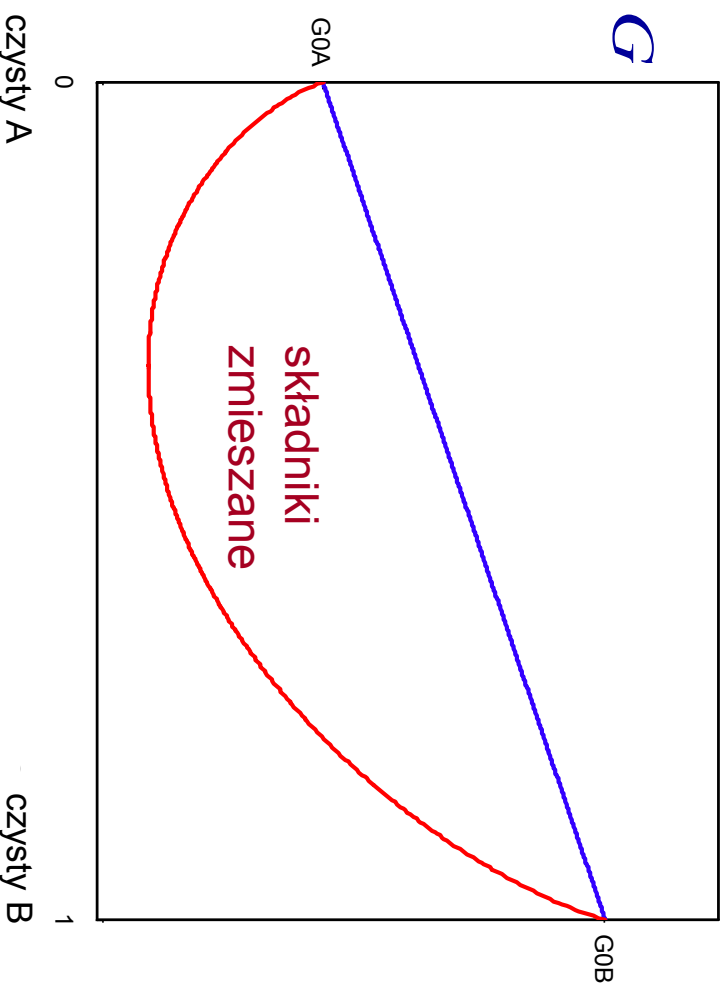
$P = 3$ (punkt potrójny)

$F = 1 - 3 + 2 = 0$ (zero stopni swobody!)

Przyjmijmy na początek, że mieszanina jest doskonała, tzn. mieszanie nie prowadzi do zmiany energii wewnętrznej ani objętości, a entropia mieszania dana jest wzorem:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right]$$

$$G = \underbrace{(1-x)G_A^0 + xG_B^0}_{\text{składniki zmieszane}} + \underbrace{RT \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right]}_{\text{entropia mieszania}}$$

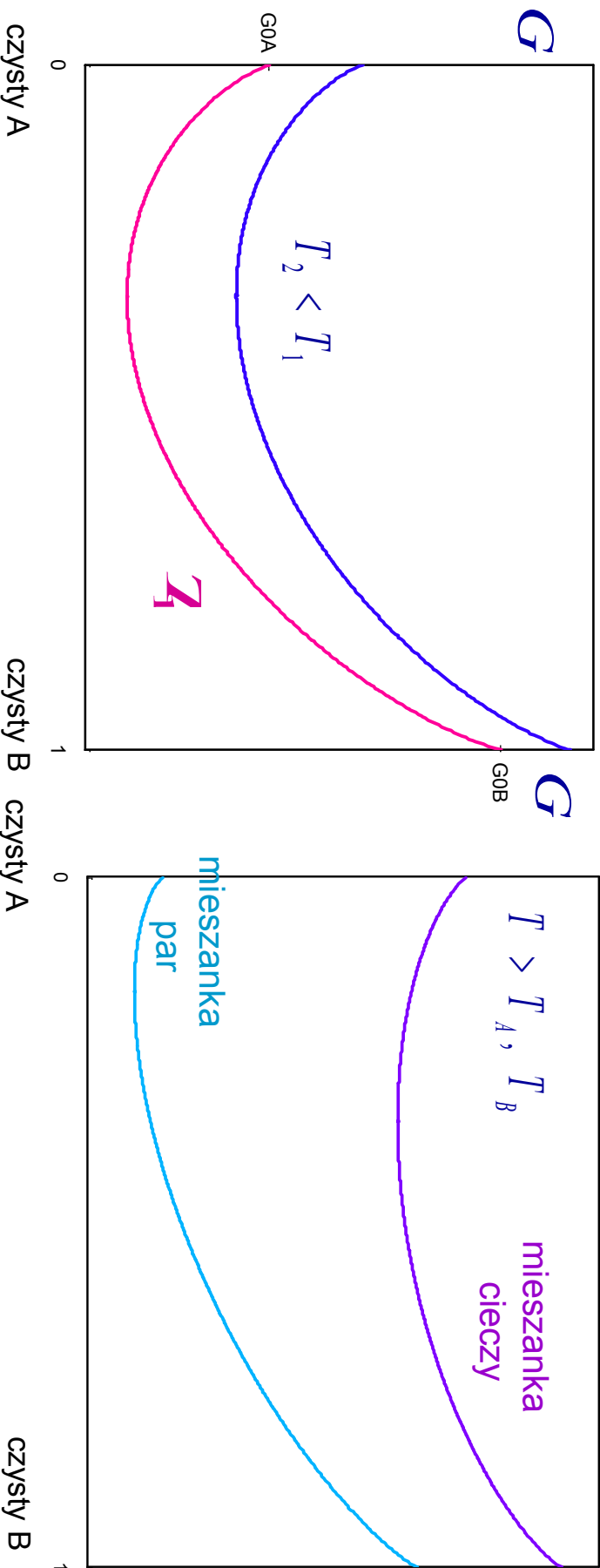


Jak wykres $G(x)$ zmienia się, gdy zmieniamy temperaturę?

Pamiętamy, że:

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

czyli, gdy temperatura maleje, G rośnie

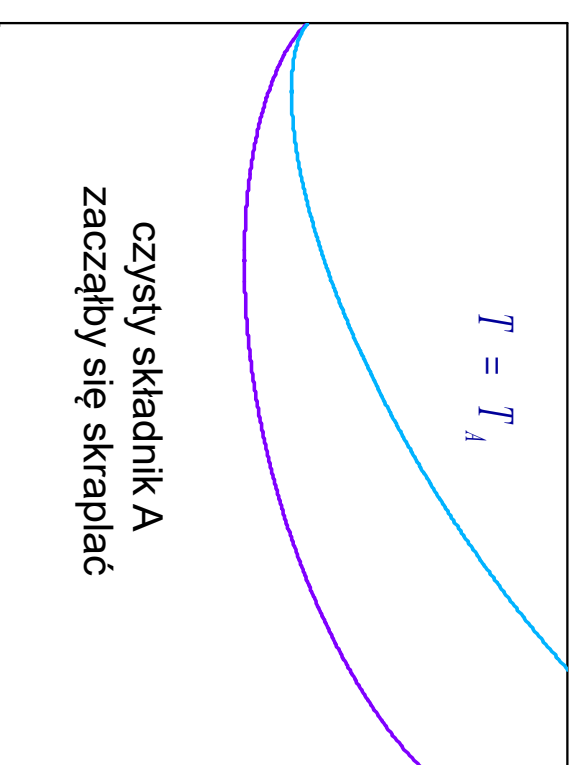
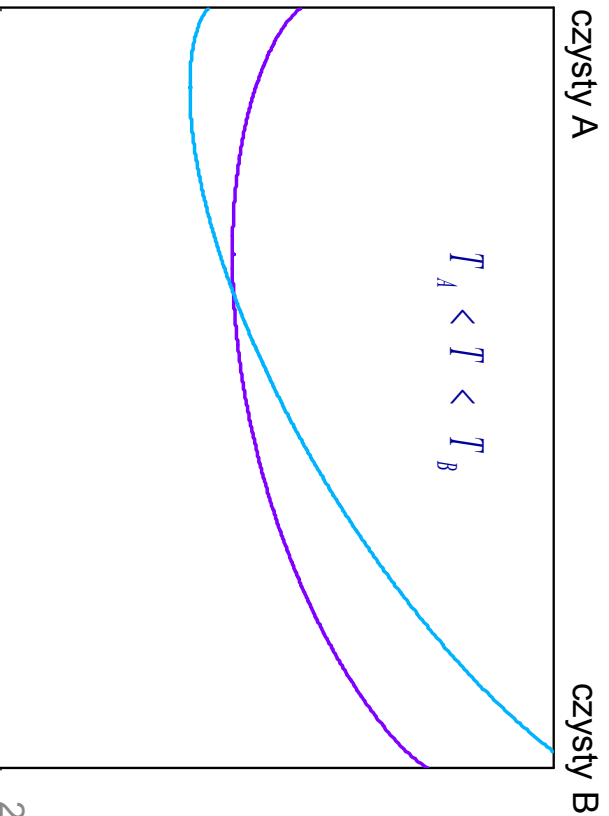
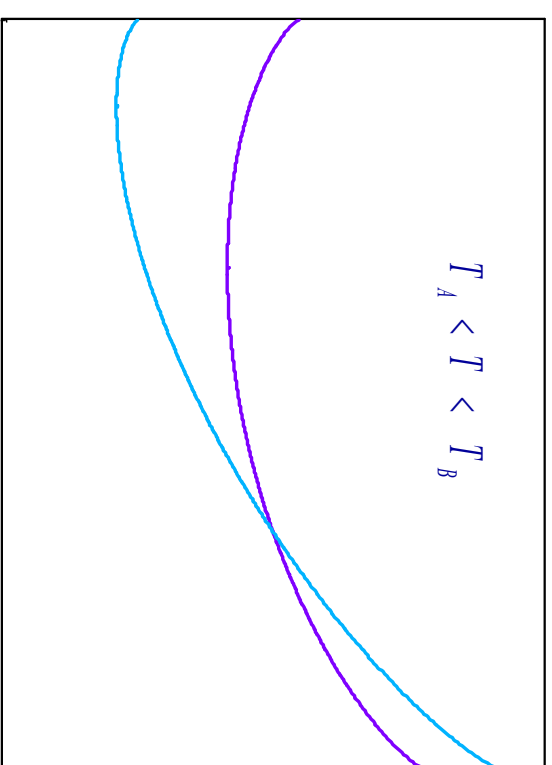
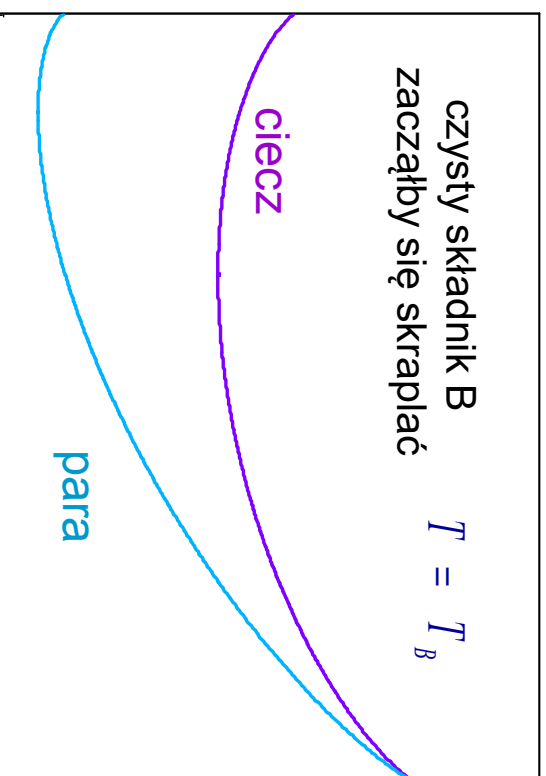


Temperatury skraplania obydwu składników (pod ciśnieniem normalnym): T_A, T_B

- ▶ Ponieważ entropia gazu jest większa niż cieczy, przy spadku temperatury linia dla gazu przesunie się w górę bardziej niż linia dla cieczy

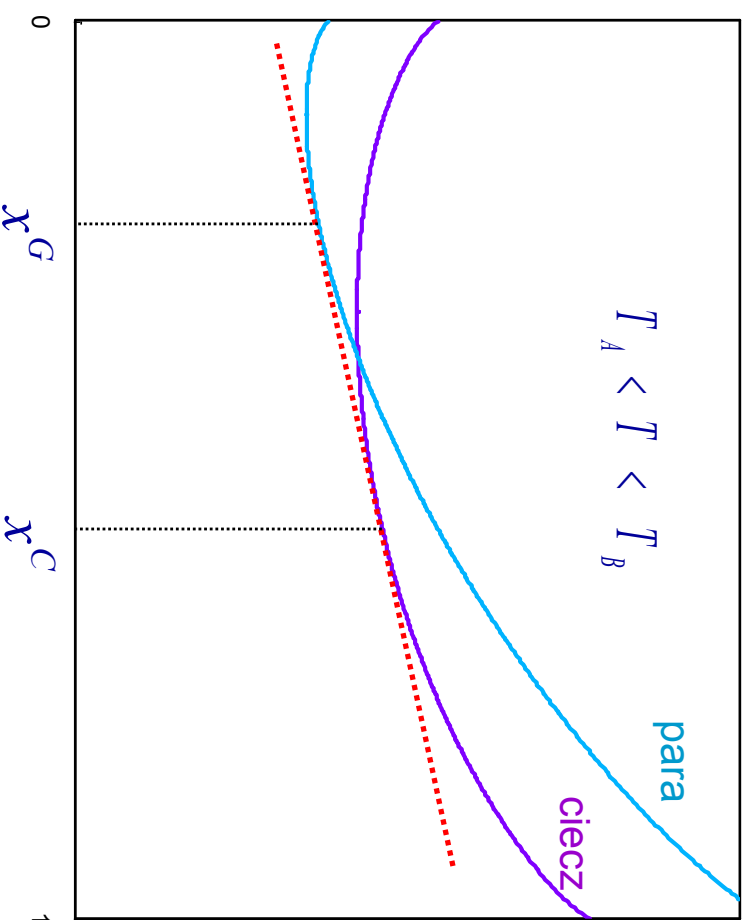
Badamy teraz względne położenie linii $G(x)$ dla cieczy i pary przy zmniejszaniu temperatury. Zakładamy, że $T_B > T_A$ (A – azot, B – tlen)

G



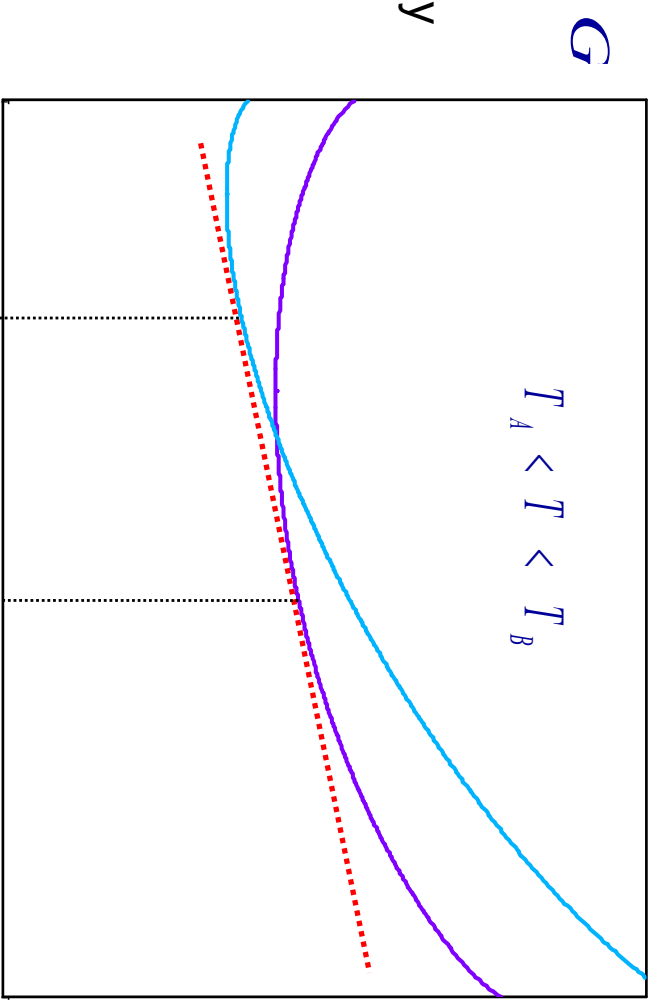
Mieszanie,
Osmoza,
Skraplanie

Przyjrzyjmy się sytuacji, gdy $T_A < T < T_B$



- ▶ Zauważmy, że styczna do obu wykresów leży poniżej nimi! To oznacza, że pomiędzy punktami stycznymi stanem równowagi jest taki stan, w którym występuje ciecz o składzie x^C i para o składzie x^G , które nie są zmieszane!

Wyznaczając skład pary i cieczy dla różnych temperatur wyznaczamy diagram fazowy dla skraplania mieszanki dwóch gazów.



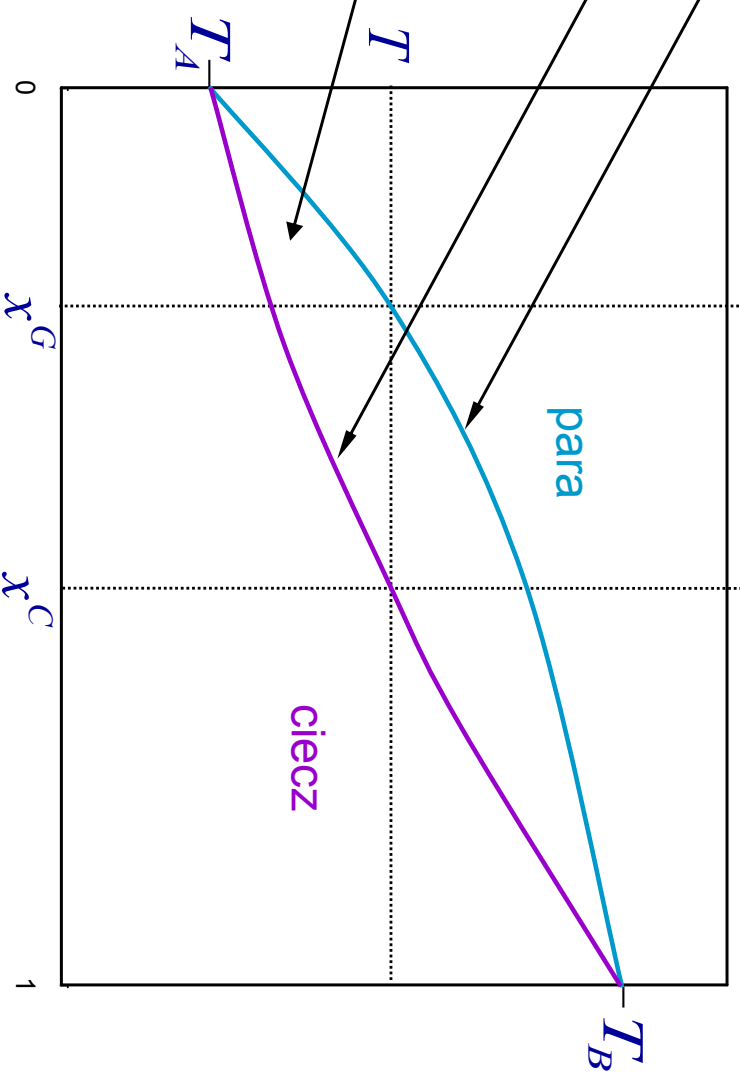
W wyniku otrzymujemy

linię składu pary

i

linię składu cieczy

W obszarze między liniami składu występuje mieszanka cieczy w równowadze z mieszanką par; ciecz i para są rozdzielone



Mieszanie,
Osmoza,
Skraplanie

Rozważania takie można przeprowadzić analitycznie nieco prościej, co prowadzi do dokładniejszego opisu ilościowego. Rachunek taki zrobimy na **ćwiczeniach**.

W rezultacie otrzymuje się następujące równania na skład cieczy i pary w funkcji temperatury:


$$x^C = e^{\frac{\Delta H_B^*}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right)} \quad \frac{1-x^C}{1-x^G} = e^{\frac{\Delta H_A^*}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right)}$$

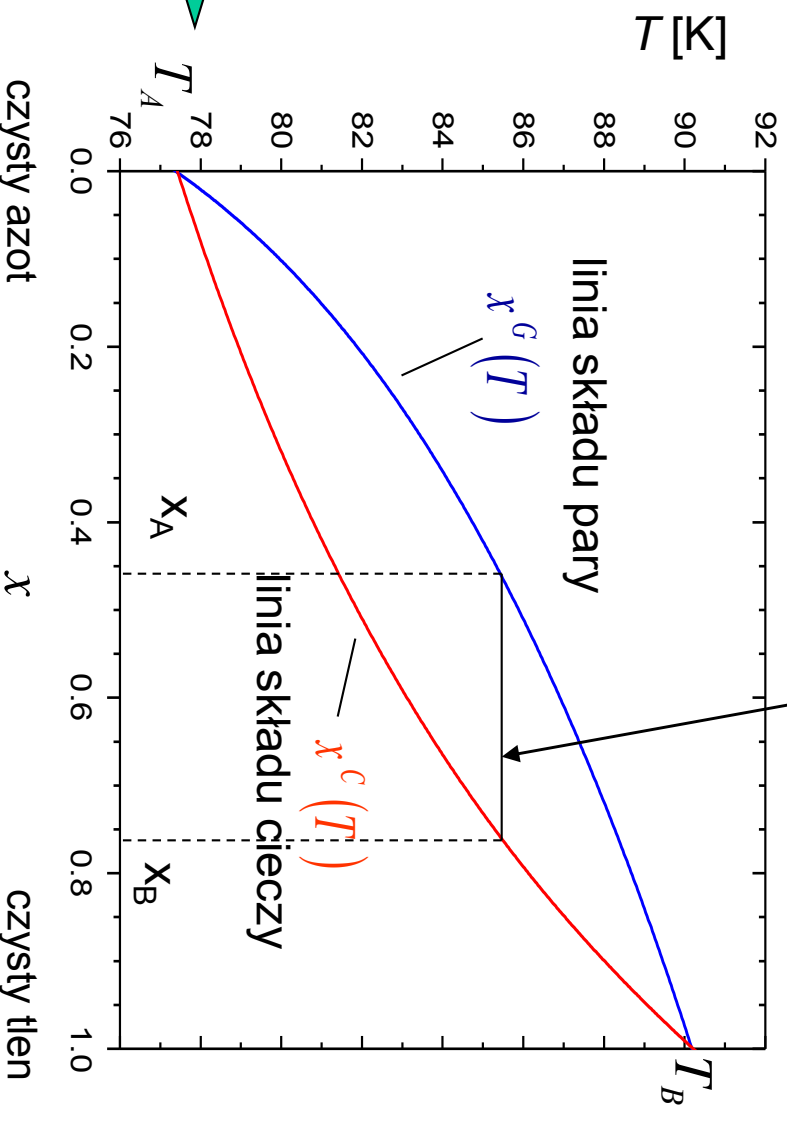
które można rozwiązać i otrzymać zależności $x^C(T)$, $x^G(T)$

Podstawiając wartości liczbowe dla powietrza (A – azot, B – tlen):

$$T_A = 77.4 \text{ K}, \Delta H_A^* = 5570 \text{ J/mol}$$

$$T_B = 90.2 \text{ K}, \Delta H_B^* = 6820 \text{ J/mol}$$

dostajemy diagram 



C=2, P=2, F = C-P+2 = 2
 Określone p, T determinują
 Wartości x_A , x_B

- ▶ Zobaczymy jak w tym obrazie wygląda skraplanie powietrza:
 - a) obniżamy temperaturę gazu, w którym jest 21% tlenu
 - b) przy $T \approx 82$ K gaz zaczyna się skraplać, ciecz zawiera ok. 50% tlenu!
 - c) dalsze ochładzanie – maleje udział tlenu w mieszaninie, rośnie udział azotu
 - d) przy $T \approx 79$ K ciecz zawiera już 21% tlenu, to znaczy, że cały gaz jest już skroplony!
 - e) dalej możemy obniżyć temperaturę ciekłego powietrza, w którym jest 21% tlenu

