

# PODSTAWY FIZYKI IV

5.05.2020

## Ćwiczenia #10

### ► MIESZANINY, ROZTWORY I ZJAWISKA KOLIGATYWNE

Potencjał chemiczny  $j$ -tego składnika mieszaniny gazów doskonałych wynosi (porównaj ćwiczenia #6, zad. 5):

$$\mu_j(T, p) = \mu_j^0(T, p_0) + RT \ln(p_j/p_0) = \mu_j^0(T) + RT \ln p_j, \quad (10.1)$$

gdzie  $p_j = x_j p$  to ciśnienie parcjalne składnika  $j$ -tego,  $x_j = N_j / \sum_{i=1}^s N_i$  to ułamek molarowy  $j$ -tego składnika w mieszaninie, a  $p_0$  to ciśnienie referencyjne, które wybieramy jako ciśnienie standardowe  $p_0 = 1 \text{ bar}$ .  
Dla mieszanin gazów rzeczywistych wprowadza się pojęcie współczynnika lotności:

$$\mu_j(T, p) = \mu_j^0(T) + RT \ln p_j \phi_j = \mu_j^0(T) + RT \ln p + RT \ln \phi_j x_j, \quad (10.2)$$

gdzie  $\phi_j$  jest współczynnikiem lotności  $j$ -tego składnika,  $p = \sum_{j=1}^s p_j$  jest całkowitym ciśnieniem mieszaniny  $s$  gazów rzeczywistych, przy czym dla niewielkiego ciśnienia powinniśmy odtworzyć wyrażenie (10.1), czyli

$$\lim_{p \rightarrow 0} \phi_j = 1 \quad (*)$$

Na podstawie powyższych równań możemy napisać, że

$$RT \ln \phi_j = \mu_j^{\text{real}} - \mu_j^{\text{id}}$$

różniczkując to równanie stronami względem  $p$  przy stałym  $T$  dostajemy, że dla układu jedno składnikowego ( $s=1$ ):

$$\left( \frac{\partial \ln \phi}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu^{\text{real}}}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu^{\text{id}}}{\partial p} \right)_T,$$

gdzie korzystając z równania Gibbsa-Duhema mamy, że  $d\mu = -s \, dT + v \, dp$  oraz  $v^{\text{id}} = \frac{RT}{p}$  stajemy, że

$$d \ln \phi = \left( \frac{p^0}{RT} - 1 \right) \frac{1}{p} dp$$

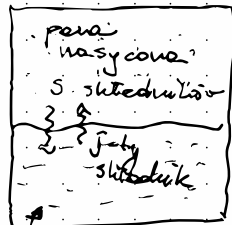
więc korzystając z rozwinięcia wielkiego dla gazu rzeczywistego oraz z (\*) mamy, że

$$\ln \varphi = \int_0^p [B'(T) + C'(T)p + \dots] dp = B'(T)p + \frac{1}{2} C'(T)p^2 + \dots \quad (10.3)$$

Potencjał chemiczny czystych składników mieszaniny możemy wyznaczyć korzystając z własności pary nasyconej, tzn. z warunków równowagi chemicznej dla j-tego składnika mamy (patrz wyż.):

$$\mu_{j,ciec}(T,p) = \mu_{j,para}(T,p) = \mu_{j,ciec}^0(T, p_j^0) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0} \quad (10.4)$$

gdzie  $\mu_{j,ciec}^0 = \mu_{j,para}^0 + RT \ln p_j^0/p_0$ ,  $p_j^0$  jest ciśnieniem pary nasyconej j-tego składnika. Zależność  $\mu_{j,ciec}^0(T, p_j^0)$  od ciśnienia w wąskich zakresach zmian ciśnienia (reda 1 atm) jest na tyle niewielka, że w równaniu (10.4) można zastąpić  $p_j^0$  przez  $p$ .



roztwór  
5 składników

### • Prawo Raoult'a i prawo Henry'ego

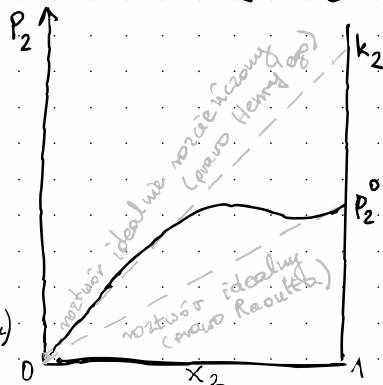
Dla mieszanin dwuskładnikowych, gdzie substancja 1 to rozpuszczalnik, a substancja 2 jest substancją rozpuszczoną, spełnione są następujące prawa empiryczne mówiące o presjach pary nad roztworami:

- Prawo Raoult'a:  $p_1 = x_1 p_1^0$  dla  $T = \text{const}$ ,  $x_1 \rightarrow 1$ , (10.5)

- Prawo Henry'ego:  $p_2 = x_2 k_2$  dla  $T = \text{const}$ ,  $x_2 \rightarrow 0$ , (10.6)

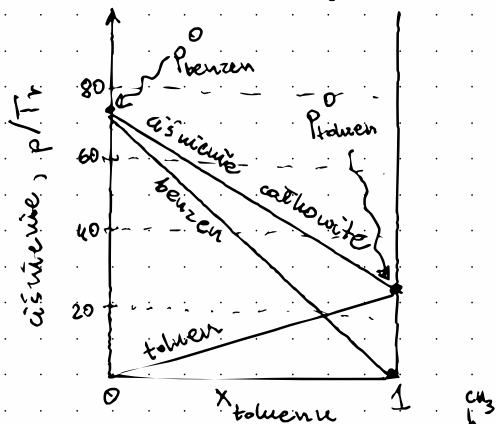
gdzie  $p_1^0$  jest ciśnieniem pary nasyconej nad czystym rozpuszczalnikiem, a  $k_2$  jest stałą charakterystyczną dla roztworu,  $p_1$  to ciśnienie pary rozpuszczalnika nad roztworem, a  $p_2$  to ciśnienie pary nad roztworem substancji rozpuszczonej, ponadto  $x_1 + x_2 = 1$ .

Mieszaniny spełniające w pełnym zakresie składu prawo Raoult'a nazywamy roztworami idealnymi.  
(dla  $x_2 \rightarrow 1$  staje się on rozpuszczalnikiem)

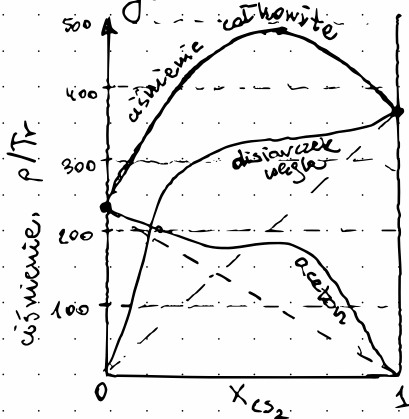


Mieszankiny dla których substancja rozpuszczona spełnia prawo Henry'ego, a rozpuszczalnik prawo Raoula nazywamy roztworami idealnie rozcieńzonymi.

Jeżeli substancja 1 i 2 są chemicznie podobne, wtedy zachowują się jak roztwór idealny.



dla mieszaniny toluenu  $\text{C}_6\text{H}_6$  z benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$  dostaje się roztwór idealny



mieszankina dwiutlenku węgla  $\text{CS}_2$  z acetonem  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  jest przykładem roztworu rzeczywistego

Potencjały chemiczne dla roztworów rzeczywistych modyfikuje się analogicznie jak dla gazów rzeczywistych poprzez wprowadzenie tzw. aktywności:

$$\mu_2(T, p) = \mu_2^0(T, p) + RT \ln a_2 \approx \tilde{\mu}_2^0(T, p) + RT \ln X_2 \quad (10.7)$$

gdzie  $\tilde{\mu}_2^0(T, p) = \mu_2^0(T, p) + RT \ln(p_2/p_2^0)$ , a  $a_2 = \gamma_2 X_2$  to aktywności substancji rozpuszczonej, a  $\gamma_2$  to jej współczynnik aktywności. Współczynniki aktywności wyznacza się empirycznie.

### • Zjawiska koligatywne

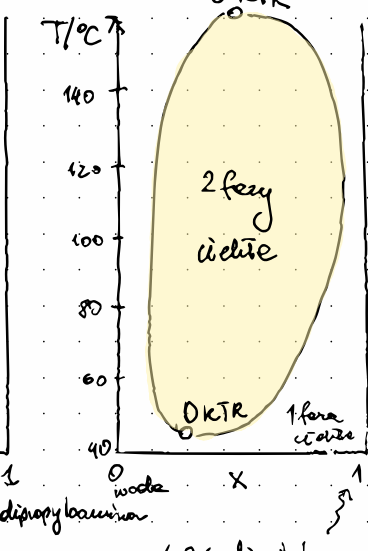
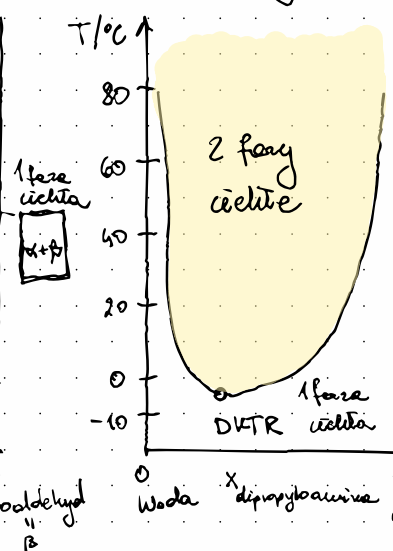
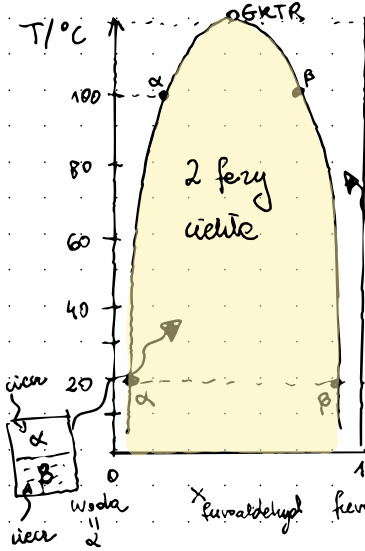
Zjawiska koligatywne mówią o wpływie substancji rozpuszczonej na własności roztworu takich jak:

- wzrost temperatury wrzenia roztworu (efekt ebulioskopowy)
- zmniejszenie temperatury krzepnięcia (efekt krioskopowy)
- zmiana ciśnienia osmotycznego w roztworze rozdzielonego błoną półprzepuszczalną (osmoza)

Zjawiska te zależą tylko od ilości rozpuszczonej substancji, a nie jej własności chemicznych.

• Diagramy fazowe dla mieszanin dwuskładnikowych

- rozpuszczalności wzajemna dwóch cieczy



DKTR - dolna krytyczna temperatura rozpuszczalności  
 GKTR - górna krytyczna temperatura rozpuszczalności

Poniżej DKTR i powyżej GKTR układ staje się homogeniczny dla dowolnego składu mieszaniny.

- destylacja, równowaga pary nad roztworem, azotropia  
 Miedzy  $y_1$  i  $x_1$  to odpowiednio ułamki molowy substancji 1 w fazie gazowej i w fazie ciekłej, wtedy dla roztworu idealnego z prawa Raoult'a mamy:

$$\begin{cases} P_1 = P_1^0(T) x_1 = P y_1 \\ P_2 = P_2^0(T) x_2 = P_2^0(T) (1 - x_1) = P y_2 = P (1 - y_1) \end{cases}$$

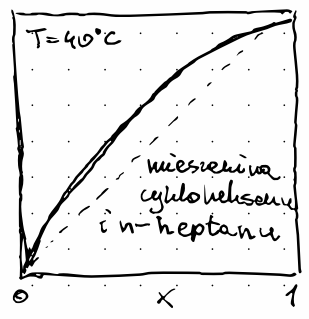
gdzie z prawa Daltona mamy, że

$$P = P_2^0(T) + \frac{P_1^0(T) - P_2^0(T)}{P_1^0(T)} x_1$$

$$y_1 = \frac{P_1^0(T) x_1}{P_2^0(T) + (P_1^0(T) - P_2^0(T)) x_1}$$

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \frac{x_1}{1 - x_1} \frac{P_1^0}{P_2^0}$$

x - ułamki molowy cykloheksanu w cieczy  
 y - ułamki molowy cykloheksanu w parze



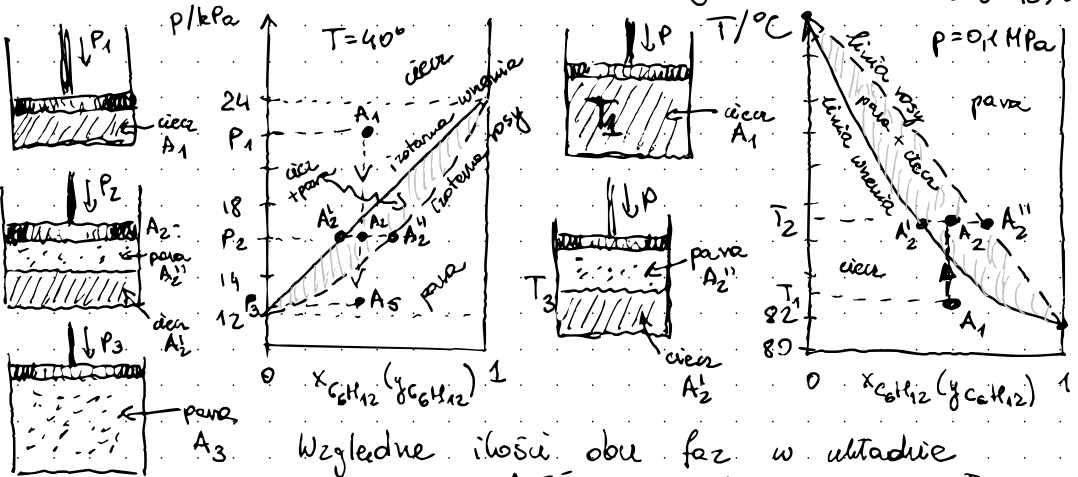


Składnik mieszaniny, którego para ma większą parowność nazywamy jest bardziej lotnym.

Z równań przedstawionych na poprzedniej stronie możemy wyznaczyć  $p(y_1)$ :

$$p(y_1) = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 - (P_1^0 - P_2^0) y_1}$$

W stałej temperaturze funkcja  $p(x_1)$  nazywamy izotermą wrenia, a funkcja  $p(y_1)$  nazywamy izotermą rosy. Jako przykład poniżej zamieszczam diagramy dla mieszaniny n-heptanu ( $C_7H_{16}$ ) oraz cykloheksanu ( $C_6H_{12}$ ):



Względne ilości obu faz w układzie można znaleźć korzystając z reguły dźwigni, którą wprowadzimy w jednym z rzędów.

Wykorzystając różnice lotności składników mieszaniny można wykorzystać do jej rozdzielenia w procesie tzw. dyfrakcji funkcjonalnej.

Substrat jest odparowywany. Para składa się z dwóch składników. Składnik mniej lotny skupia się w kolumnie, a ten bardziej lotny w dółownicy, co pozwala na zmniejszenie substancji mniej lotnej w destylacie.

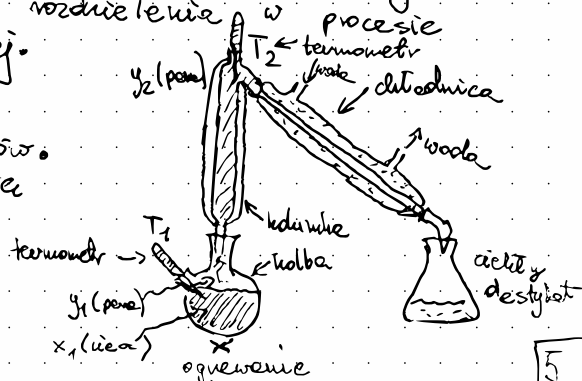
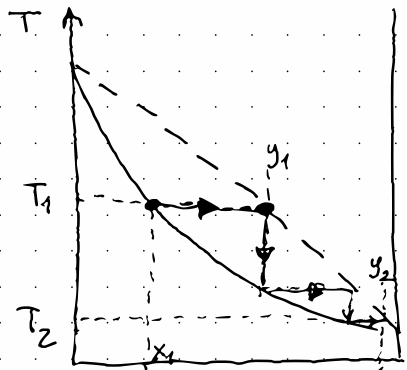
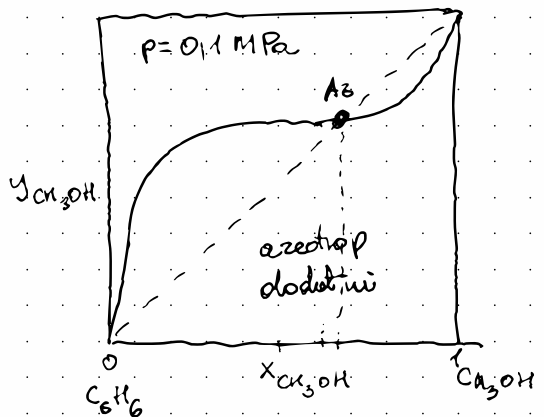
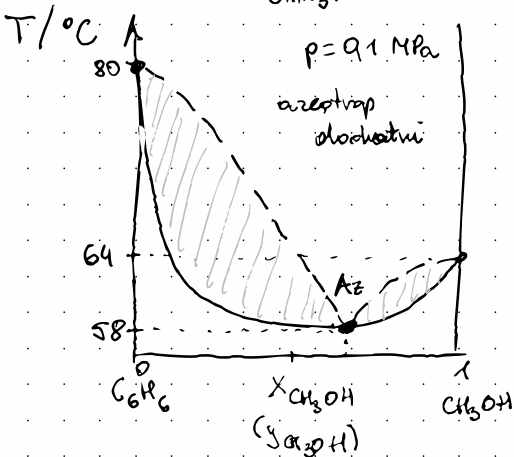
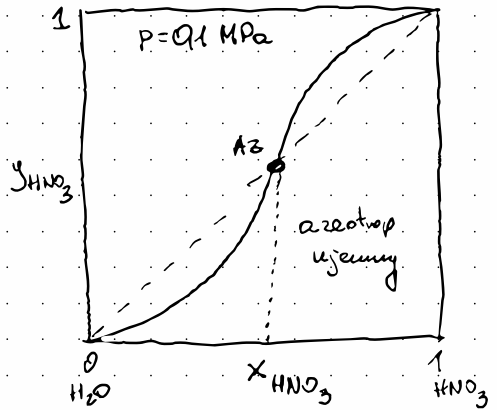
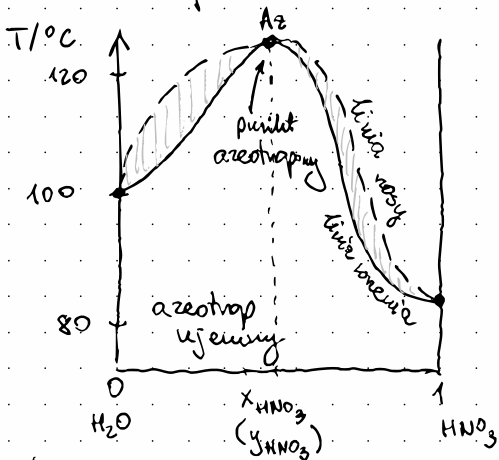


Diagram dook pokazuje przebieg destylacji, a znamienne wartości  $y_1, y_2, x_1$  oraz  $T_1$  i  $T_2$  odpowiadają tym z schematu układu doświadczalnego do destylacji z poprzedniej strony.

Dla mieszanin rzeczywistych oddziaływanie od prawa Raoult'a powodujące, że może pojawić się zjawisko azeotropii. Poniżej przedstawiam przykłady azeotropii ujemnej i dodatniej.



0 substrat  $x_1(y_1)$  destylat



mieszanka benzen ( $C_6H_6$ ) - metanol ( $CH_3OH$ )

W punkcie azeotropowym ciekła mieszanina dwóch związków chemicznych jest w równowadze termodynamicznej z parą nasyconą powstającą z tej mieszaniny. Mieszanina o składzie odpowiadającym punktowi azeotropowemu przechodzi w całości przez układ do destylacji, co uniemożliwia dalsze rozdzielanie tą metodą mieszaniny. Problem ten występuje np. przy destylacji mieszaniny etanolu i wody, której maksymalna zawartość etanolu wynosi 95%, co odpowiada punktowi azeotropowemu.

## ZADANIA

- 1) Rozważyc układ składający się z  $N_A$  moli substancji A zamkniętej w pojemniku o objętości  $V_A$  oraz z  $N_B$  moli substancji B zamkniętej w pojemniku o objętości  $V_B$ . Zwiększ zmianę entropii związaną z połączeniem zbiorników tak, że  $V = V_A + V_B$ . Obie substancje są gazami doskonałymi a temperatura i ciśnienie gazu się nie zmienia i tj.  $P_{A,por.} = P_{B,por.} = P_{A+B,końc.} = P$  oraz  $T_{A,por.} = T_{B,por.} = T_{A+B,końc.} = T$ .

Rozwiązanie:

Entropia gazu doskonałego:  
(jednowalowego)

$$S(T, V) = \frac{3}{2}NR \ln T + NR \ln V + S_0$$

Entropia na początku

$$S_A^p + S_B^p = \frac{3}{2}(N_A + N_B)R \ln T + N_A R \ln V_A + N_B R \ln V_B + (N_A + N_B)S_0$$

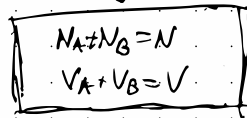
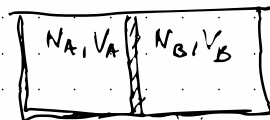
Entropia na końcu:

$$S_{A+B}^k = \frac{3}{2}(N_A + N_B)R \ln T + (N_A + N_B)R \ln(V_A + V_B) + (N_A + N_B)S_0$$

Zmiana entropii:

$$\Delta S = S_{A+B}^k - S_A^p - S_B^p = N_A R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) =$$

$$= -NR \left[ x_A \ln \frac{V_A}{V_A + V_B} + x_B \ln \frac{V_B}{V_A + V_B} \right]$$



Ze statekoci ciśnienia wynika, że  $V_i = \frac{N_i RT}{P}$ ,  
 czyli  $\frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{N_A}{N_A + N_B} = x_A$ , czyli proces nieodwracalny, bo  $x_A, x_B \in [0, 1]$

$$\Delta S_{mix} = -NR [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \geq 0 \quad (10.8.)$$

Jest to tzw. entropia mieszania.  $x_B = 1 - x_A$

2) Rozwiąż problem skraplania mieszaniny dwóch gazów - azotu  $N_2$  oraz tlenu  $O_2$  w ciśnieniu standardowym  $p_0 = 1 \text{ bar}$ . Temperatura skraplania azotu (A) wynosi  $T_A = 77.4 \text{ K}$ , a temperatura skraplania tlenu (B) wynosi  $T_B = 90.2 \text{ K}$ . Ułamek molowy tlenu w mieszaninie wynosi  $x = N_B / (N_A + N_B)$  (czyli dla powietrza  $x = 0.21$ ). Wiedząc, że ciepło parowania czystego składnika w warunkach standardowych dla azotu jest dane tzw. standardową molową entalpią parowania  $\Delta_{par} H_A^\circ / N = 5570 \text{ J/mol}$ , a standardowa molowa entalpia parowania dla tlenu wynosi  $\Delta_{par} H_B^\circ / N = 6820 \text{ J/mol}$ . Przyjmij, że entalpie parowania nie zależą od temperatury w przedziale temp.  $[T_A, T_B]$ . W ogólności skład mieszaniny może być inny w fazie gazowej ( $x^g$ ) niż w fazie ciekłej ( $x^c$ ). Układ znajduje się w naczyniu o ustalonej objętości. Wyznacz funkcje  $x^g(T)$  i  $x^c(T)$  i narysować wykres.

Rozwiązanie:

Warunki równowagi dla obu składników  $\mu_A^g = \mu_A^c$ ,  $\mu_B^g = \mu_B^c$

Załóżmy, że mieszanina jest dosłowna, czyli

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

← wartości dla czystego składnika, czyli

$$B: \mu_B^{oc}(T) + RT \ln x^c = \mu_B^{og}(T) + RT \ln x^g \Rightarrow \ln \frac{x^c}{x^g} = \frac{1}{RT} (\mu_B^{og} - \mu_B^{oc})$$

$$A: \mu_A^{oc}(T) + RT \ln(1 - x^c) = \mu_A^{og}(T) + RT \ln(1 - x^g) \Rightarrow \ln \frac{1 - x^c}{1 - x^g} = \frac{1}{RT} (\mu_A^{og} - \mu_A^{oc})$$

Dla czystego składnika mamy  $G = N\mu \Rightarrow \Delta G = N\Delta\mu$

$$\text{czyli } (*) \begin{cases} \ln \frac{x^c}{x^g} = \frac{\Delta_{par} G_B^\circ(T)}{NRT} \\ \ln \frac{1 - x^c}{1 - x^g} = \frac{\Delta_{par} G_A^\circ(T)}{NRT} \end{cases}$$

$\Delta_{par} G_i^\circ$  - zmiana standardowej entalpii swobodnej Gibbsa przy parowaniu składnika i

Wiemy ponadto, że dla entalpii swobodnej Gibbsa mamy:

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$$

$\uparrow$   
T=const

Jeżeli T jest temperaturą przemiany fazowej, wtedy z warunków równowagi wynika, że

$$\Delta_{\text{par}} G_A^0 = \Delta_{\text{par}} H_A^0 - T_A \Delta_{\text{par}} S_A^0 = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{par}} S_A^0 = \frac{\Delta_{\text{par}} H_A^0}{T_A}$$

$$\Delta_{\text{par}} G_B^0 = \Delta_{\text{par}} H_B^0 - T_B \Delta_{\text{par}} S_B^0 = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{par}} S_B^0 = \frac{\Delta_{\text{par}} H_B^0}{T_B}$$

czyli:

$$\Delta_{\text{par}} G_i^0(T) = \Delta_{\text{par}} H_i^0 \left( 1 - \frac{T}{T_i} \right) \quad i \in \{A, B\}$$

wstawiając to do (\*) otrzymujemy:

$$\frac{x^c}{x^g} = \exp \left[ \underbrace{\frac{\Delta_{\text{par}} H_B^0}{NR} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right)}_{f_B(T)} \right], \quad \frac{1-x^c}{1-x^g} = \exp \left[ \underbrace{\frac{\Delta_{\text{par}} H_A^0}{NR} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right)}_{f_A(T)} \right]$$

czyli:

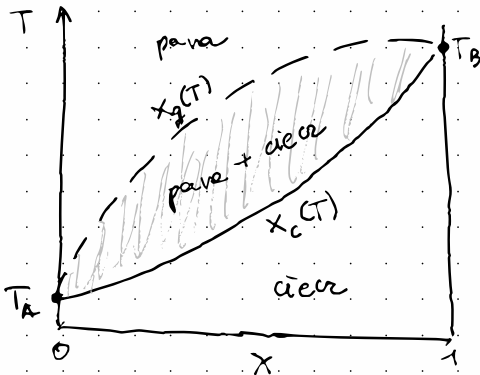
$$\begin{cases} x^c = f_B(T) x^g \\ 1-x^c = f_A(T) - f_A(T) x^g \end{cases} \Rightarrow x^g(T) = \frac{f_A(T)}{f_B(T) - f_A(T)}$$

$$x^c(T) = f_B(T) \frac{1 - f_A(T)}{f_B(T) - f_A(T)}$$

Gdy  $T = T_A$ , wtedy  $f_A(T_A) = 1$ , czyli  $x^c = x^g = 0$ .

Gdy  $T = T_B$ , wtedy  $f_B(T_B) = 1$ , czyli  $x^c = x^g = 1$ .

Gdy  $T_A < T < T_B$ , wtedy  $x^g(T) < x^c(T)$ .



W materiałach upełniającejli zetrzymy wzrost plik Mathematica z rysunkiem do tego zadania.

3) Rozważmy układ dwóch składników doskonale się mieszających cykli (A i B). Niech udział składnika B wynosi  $x = N_B/N$ , gdzie  $N = N_A + N_B$ . W sytuacji, gdy para ciekła jest w równowadze z parą gazową udział składnika B w parze gazowej wynosi  $x_g$ , a w parze ciekłej  $x_c$ . Udowodnić regułę dwójnika, która mówi, że proporcja liczb moli cieczy do gazu wynosi:

$$\frac{N_g}{N_c} = \frac{x - x_c}{x_g - x}$$

gdzie  $N_g + N_c = N$ .

Rozwiązanie:

Liczba moli substancji B: w gazie:  $x_g N_g$

w cieczy:  $x_c N_c$

W sumie:  $x_g N_g + x_c N_c = xN$ ,

czyli:  $x_g N_g + x_c N_c = x(N_c + N_g)$

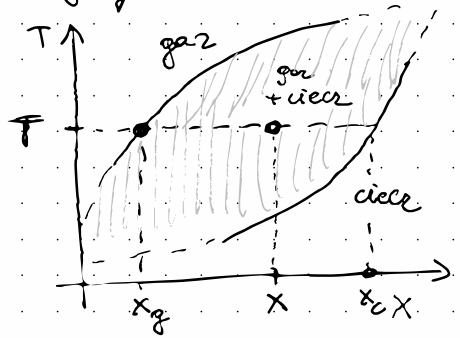
$$(x_g - x) N_g = (x - x_c) N_c$$

$$\frac{N_g}{N_c} = \frac{x - x_c}{x_g - x}$$

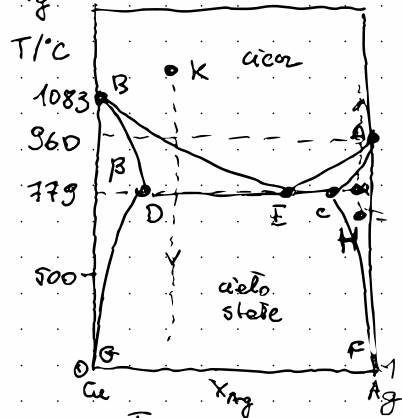
(10:9.)

$$1 + \frac{N_g}{N_c} = 1 + \frac{x - x_c}{x_g - x} = \frac{x_g - x_c}{x_g - x}$$

$$\Rightarrow N_c = N \frac{x - x_g}{x_c - x_g}, \quad N_g = N \frac{x_c - x}{x_c - x_g}$$



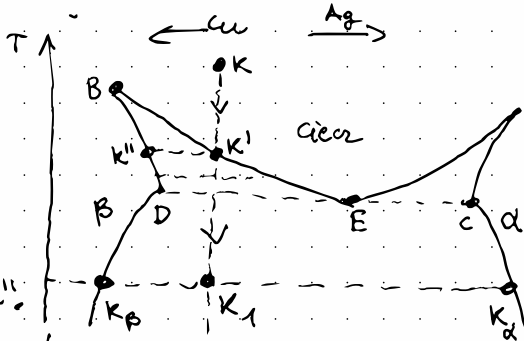
4) Na rysunku obok przedstawiono diagram fazowy mieszaniny miedzi (Cu) i srebra (Ag). Obszar powyżej linii AEB odpowiada fazie ciekłej, obszar ACF odpowiada stanowi rozтворowi niemieszalnemu Cu w Ag (roztwór staty a), obszar AEC i BED odpowiada układowi dwufazowemu ciecz - faza stała  $\alpha$  obszar BDG odpowiada stanowi rozтворowi niemieszalnemu Ag w Cu (staty roztwór  $\beta$ ), a obszar GFDC odpowiada układowi dwufazowemu zawierającemu dwie fazy stałe.



Punkt E nazywany jest punktem eutektycznym.  
 Jak będzie zachowywał się roztwór w trakcie ochłodzenia powyższy od punktu K na diagramie ferowym?

Rozwiązanie:

Od punktu K do k' temperatura cieczy spada. W punkcie k' zaczyna się kępować faza  $\beta$ , której koncentracja jest dana przez k'.  
 Roztwór stały, który się wytrąca ma mniejszą koncentrację Ag niż roztwór. Oznacza to, że przy dalszym obniżaniu temperatury koncentracja Ag w fazie ciekłej rośnie, natomiast faza  $\beta$  przy zmniejszeniu temperatury zwiększa koncentrację Ag w jej wnętrzu. W punkcie eutektycznym faza  $\alpha$  zaczyna kępować. Bez zmiany składu cieczy i temperatury fazy stałe  $\alpha$  i  $\beta$  w całości kępować. Dalsze obniżanie temperatury do punktu  $K_1$  i odpowiednio długie odrochłodzenie powoduje, że stałe roztwory odpowiadające  $K_2$  i  $K_3$  powinny istnieć jako stabilne fazy. Stosunek moli fazy  $\alpha$  do fazy  $\beta$  znajdujemy za pomocą reguły ołowieni:



$$\frac{N(K_2)}{N(K_3)} = \frac{K_3 K_1}{K_1 K_2}$$

gdzie  $K_3 K_2$  to dł. odcinka łączącego punkty  $K_3$  i  $K_2$ .

5) Korystając z aktywności  $a_1$  rozpuszczonej substancji pokazać, że (dla dodatniej substancji rozpuszczonej) ciśnienie par  $P_1$ , ciśnienie osmotyczne  $\pi$  oraz zwiększenie temperatury wzniesienia można w przybliżeniu zapisać jako:

$$P_1 = P_1^0 a_1$$

$$\pi_1^0 = \frac{\Delta T}{T_1^0} \cdot \frac{1}{V_1} = -RT_1^0 \ln a_1$$

gdzie odpowiednio  $p_1^0, v_1^0, T_1^0$  i  $l_1$  to ciśnienie pary nasyconej czystego rozpuszczalnika, objętość molowa czystego rozpuszczalnika, temperatura wrzenia oraz ciepło utajone wrzenia dla czystego zwiększania rozpuszczalnika. W rozważeniach dotyczących temperatury wrzenia założycie, że gaz który wyparuje jest czystym rozpuszczalnikiem.

### Rozwiązanie

•) Potencjał chemiczny rozpuszczalnika:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, p) + RT \ln a_1$$

Potencjał chemiczny gazu (przy założeniu, że jest doskonały):

$$\mu_{1, \text{gaz}} = \mu_{1, \text{gaz}}^0(T) + RT \ln p_1$$

Z warunku równowagi mamy:

$$\mu_1^0(T, p) + RT \ln a_1 = \mu_{1, \text{gaz}}^0(T) + RT \ln p_1 \quad (*)$$

Z kolei ciśnienie pary nasyconej dla czystego rozpuszczalnika jest dane przez:

$$\mu_1^0(T, p_1^0) = \mu_{1, \text{gaz}}^0(T, p_1^0) = \mu_{1, \text{gaz}}^0(T) + RT \ln p_1^0 \quad (**)$$

Odejmując (\*\*) od (\*) dostajemy:

$$\mu_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1^0) + RT \ln a_1 p_1^0 = RT \ln p_1$$

czyli

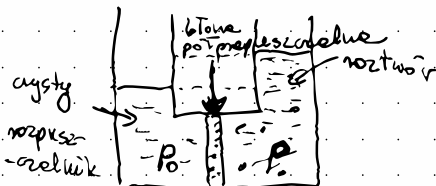
$$p_1 = a_1 p_1^0 \exp \left[ \frac{\mu_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1^0)}{RT} \right]$$

ponieważ  $T = \text{const}$ , więc korzystając z  $\Delta \mu \approx \Delta p$  ( $T = \text{const}$ ) dostajemy, że

$$\mu_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1^0) \approx (p - p_1^0) v_{1, \text{czysta}}^0 \ll RT = p_1^0 v_{1, \text{gaz}}^0$$

czyli  $\exp[\dots] \approx 1$  dostajemy, że  $p_1 \approx p_1^0 a_1$ .

•) Warunki równowagi, gdy czysty rozpuszczalnik (ciśnienie  $p_0$ ) i roztwór (ciśnienie  $p$ ) są oddzielone przez błonę półprzepuszczalną dla temp.  $T$  wykracza





$$\mu_1^{\circ}(T_1, p_0) = \mu_1^{\circ}(T_1, p) + RT \ln a_1$$

Zakładając, że zmiana objętości związana z ciśnieniem osmotycznym jest pomijalnie mała dostajemy:

$$\mu_1^{\circ}(T_1, p) - \mu_1^{\circ}(T_1, p_0) = v_1^{\circ}(p - p_0)$$

Zgodnie z definicją ciśnienia osmotycznego  $\Delta T = p - p_0$  dostajemy, że

$$\Delta T = - \frac{RT}{v_1^{\circ}} \ln a_1$$

•) Ponieważ odparowany gaz jest czystym rozpuszczalnikiem, więc temperatura wrzenia jest równa dla której ciśnienie pary czystego składnika jest równe zewnętrznemu ciśnieniu  $p_0$ . Jeżeli temperatura wrzenia czystego składnika to  $T_1^{\circ}$ , a temperatura wrzenia roztworu wynosi  $T_1$ , wtedy

$$\text{czysty rozpuszczalnik: } \mu_1^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0) = \mu_{1, \text{gaz}}^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0)$$

$$\text{roztwór: } \mu_1^{\circ}(T_1, p_0) + RT_1 \ln a_1 = \mu_{1, \text{gaz}}^{\circ}(T_1, p_0)$$

odejmujemy równania stronami i korzystamy z tego, że  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$ , aby otrzymać rozwinięcie w szereg potęgowy względem  $\Delta T = T_1 - T_1^{\circ}$ , czyli

$$-RT_1 \ln a_1 = \mu_1^{\circ}(T_1, p_0) - \mu_1^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0) - \left\{ \mu_{1, \text{gaz}}^{\circ}(T_1, p_0) - \mu_{1, \text{gaz}}^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0) \right\}$$

$$= \Delta T \left\{ -s_1^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0) + s_{1, \text{gaz}}^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0) \right\} = (T_1 - T_1^{\circ}) \frac{l_1}{T_1^{\circ}}$$

$$\text{czyli } -\ln a_1 = \frac{l_1}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\circ}} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{gdzie } T_1 - T_1^{\circ} = \Delta T \ll T_1^{\circ}, \text{ wtedy } -\ln a_1 = \frac{l_1 \Delta T}{R (T_1^{\circ})^2}$$

gdzie  $l_1 = T_1^{\circ} \left\{ s_{1, \text{gaz}}^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0) - s_1^{\circ}(T_1^{\circ}, p_0) \right\}$  jest ciepłem utepionym parowania dla rozpuszczalnika

w ciśnieniu  $p_0$  i temperaturze  $T_1^\circ$ .

## ▶ ELEMENTY CHEMII FIZYCZNEJ

### • Prawo Hessa

Zmiana entalpii przy stałym ciśnieniu i przy braku dodatkowej pracy wykonanej nad układem jest związana z wymianą ciepła w układzie, czyli

$$\Delta H = (Q)_p$$

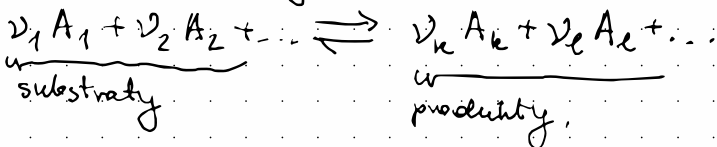
Z tego powodu entalpie reakcji powiązają się ze sobą np. ciepła utajonych lub ciepła wymieszanego w danym procesie.

Przykłady różnych entalpii standardowych:

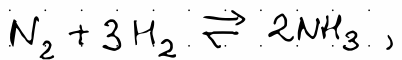
Przemiana	Proces	Oznaczenia
Przejście fazowe	faza $\alpha \rightarrow$ faza $\beta$	$\Delta_{f.} H^\circ$
Mieszanie	substancje pojedyncze $\rightarrow$ mieszanina	$\Delta_{mix} H^\circ$
Rozpuszczanie	substancja rozpuszczana $\rightarrow$ roztwór	$\Delta_{roz} H^\circ$
Tworzenie	Pierwiastki $\rightarrow$ związek chemiczny	$\Delta_{tw} H^\circ$
Reakcja	substraty $\rightarrow$ produkty	$\Delta_r H^\circ$
Spalenie	substancja + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l)$	$\Delta_{sp} H^\circ$

Prawo Hessa mówi, że standardowa entalpia reakcji całkowitej jest sumą standardowych entalpii poszczególnych reakcji składowych, na którą można daną reakcję podzielić.

Dla reakcji chemicznej:



$\nu_i$  nazywamy współczynniki stechiometryczne.  
Dla substratów są one ujemne, a dla produktów dodatnie. Np.



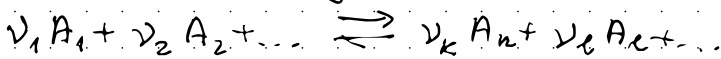
wtedy  $\nu_{\text{N}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{H}_2} = -3$ , a  $\nu_{\text{NH}_3} = 2$ .

Za ich pomocą prawo Hessa można zapisać jako:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_{\text{tw}} H_i^\circ \quad (10.10.)$$

• prawo dziania mas Gludberga-Waagego

Dla reakcji chemicznej



Warunki równowagi reakcji chemicznych dla  $T = \text{const}$  oraz  $p = \text{const}$ :

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

gdzie  $\xi$  to tzw. postęp reakcji.

Dla gazów doskonałych mamy:

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

czyli 
$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right) = 0,$$

$$\sum_i \ln \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = - \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)}{RT} = - \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT},$$

gdzie  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$  to standardowa entalpia swobodna Gibbsa reakcji chemicznej.

$$\prod_i \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} = K_p(T) \quad (10.11)$$

gdzie  $K_p(T)$  to stała równowagi reakcji. Jest to prawo dziania mas. Alternatywnie możemy je przepisać za pomocą ułamków molowych, wtedy

z prawa Daltona  $p_i = x_i p$ , stąd

$$K_p(T) = \prod_i \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\nu_i} x_i^{\nu_i} = \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\sum \nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i}$$

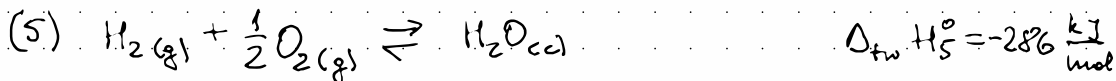
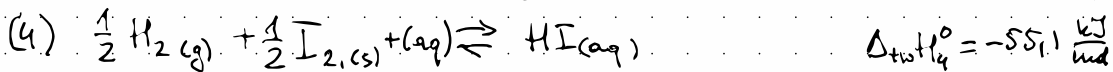
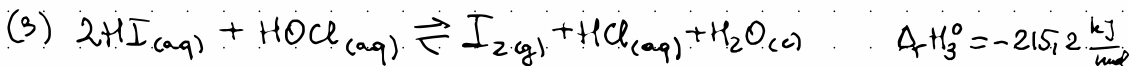
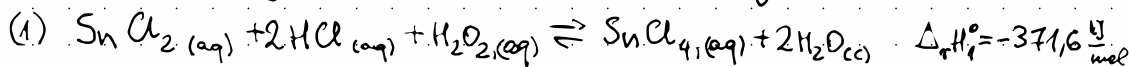
gdzie  $\Delta n = \sum \nu_i$  - zmiana moli w reakcji  
(końcowa liczba moli - początkowa liczba moli),

wtedy

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = \left( \frac{p}{p_0} \right)^{-\Delta n} K_p(T) = K_x(p, T) \quad (10.12)$$

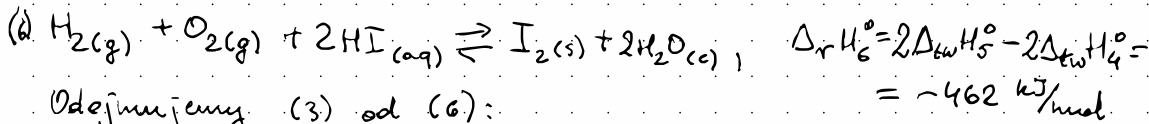
## ZADANIA

6. Postępując się prawem Hessa obliczyć entalpię tworzenia wodnego roztworu nadtlenku wodnego ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) opierając się na następujących danych:

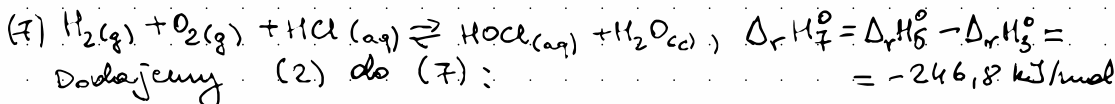


### Rozwiązanie:

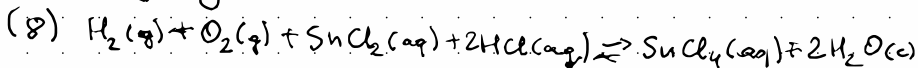
Odejmując pomnożone przez 2 równanie (4) od pomnożonego przez 2 równania (5) daje



Odejmujemy (3) od (6):

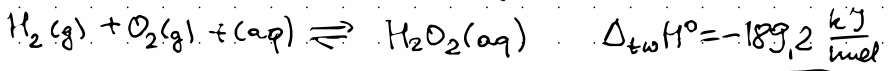


Dodajemy (2) do (7):

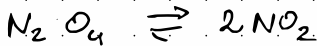


$$\Delta_r H_8^\circ = \Delta_r H_7^\circ + \Delta_r H_2^\circ = -560,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

odejmujemy (1) od (8) i dostajemy, że



7) W temperaturze 300K i pod ciśnieniem 1 bara 20% czterotlenku dwuazotu ulega dysocjacji na dwutlenek azotu. Obliczyć stałą równowagi i standardową zmianę entalpii swobodnej Gibbsa dla reakcji:



w podanej temperaturze.

Rozwiązanie:

Niech na początku będzie  $N$  moli  $\text{N}_2\text{O}_4$  i zero moli  $\text{NO}_2$ , po ustaleniu się równowagi mamy, że

$$N_{\text{N}_2\text{O}_4}^{\text{reszta}} = N(1-\alpha) \quad , \quad N_{\text{NO}_2}^{\text{reszta}} = N2\alpha \quad ,$$

czyli odpowiednie ułamki molowe wynoszą

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad , \quad X_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

wtedy ciśnienia parcjelne wynoszą:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \quad \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

czyli

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2}/P_0)^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}/P_0} = \frac{\left(\frac{2\alpha p}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha} P_0} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \frac{P}{P_0}$$

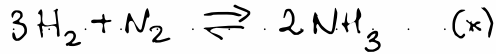
ponieważ  $p = P_0 = 1 \text{ bar}$ , a  $\alpha = 0,2$  dostajemy:

$$K_p = \frac{4 \cdot (0,2)^2}{(1-0,2)(1+0,2)} = 0,167 \quad ,$$

wtedy

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_p) = 4,47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

8) Mieszanina 1 mola azotu  $N_2$  i 3 moli wodoru  $H_2$  zostaje podgrzana do  $500^\circ C$ . W obecności odpowiednich katalizatorów pod ciśnieniem 400 barów zachodzi synteza amoniaku:



Jaka część atomów azotu weźmie udział w reakcji (utworzy amoniak)?  $K_p = 6,85 \cdot 10^{-5}$

Rozwiązanie:

Konstanty 2 równania  $\prod_i x_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\Delta n} K_p(T)$

$$\Delta n = 2(NH_3) - 1(N_2) - 3(H_2) = -2$$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 K_p(T) = (400)^2 \cdot 6,85 \cdot 10^{-5} = 10,9 \approx 11,$$

ale zgodnie z równaniem (\*):  $x_{H_2} = 3x_{N_2} \Rightarrow x_{H_2}^3 = 27x_{N_2}^3$

$$\Rightarrow K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{27x_{N_2}^4} \Rightarrow x_{NH_3}^2 = 27K_x x_{N_2}^4 \Rightarrow x_{NH_3} = \sqrt{27 \cdot K_x} \cdot x_{N_2}^2$$

ponadto zachodzi  $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$ ,

$$\text{czyli } 4x_{N_2} + \sqrt{27K_x} x_{N_2}^2 - 1 = 0, \quad \sqrt{27K_x} = 17,2$$

$$x_{N_2} = \frac{-4 + 2\sqrt{4 + \sqrt{27K_x}}}{2\sqrt{27K_x}} \approx 0,15,$$

czyli  $x_{H_2} = 0,45$ , a  $x_{NH_3} = 0,40$

W każdej cząsteczce amoniaku jest 1 mol azotu, a w każdej cząsteczce  $N_2$  są 2 atomy, więc liczba atomów, które weźmie udział w reakcji w stosunku do wszystkich atomów:

$$f = \frac{x_{NH_3}}{2x_{N_2} + x_{NH_3}} = \frac{0,4}{0,7} = \frac{4}{7} = \underline{\underline{57\%}}$$

9) Wyprowadzić równanie van't Hoffa opisujące zależność stałej równowagi reakcji od temperatury, tzn. obliczyć  $dK_p/dT$ . Podać zależność  $K_p$  od temperatury  $T$ , przy czym zniebacić słabą zależność  $\Delta_r H^\circ$  od temperatury, gdzie  $\Delta_r H^\circ$  to standardowa entalpia reakcji.

Rozwiązanie:

Wiemy, że  $K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ , czyli

$$\left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T}\right)_p = -\frac{1}{R} \frac{\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p T - \Delta_r G^\circ}{T^2} =$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \text{ale } dG = Vdp - SdT + \dots, \\ \text{czyli } \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S^\circ \\ \text{oraz } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \end{array} \right\} = -\frac{1}{R} \frac{-\Delta_r S^\circ - (\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ)}{T^2} =$$

$$= \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}, \text{ czyli } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (10.13)$$

Warto ponownie uzyskać wynik z równaniem Gibbsa-Helmholtza. Znak  $\Delta_r H^\circ$  mówi o tym czy w trakcie reakcji chemicznej układ pobiera ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) czy też oddaje ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ) energię. Reakcja dla której  $\Delta_r H^\circ > 0$  nazywamy endotermiczną, a także dla której  $\Delta_r H^\circ < 0$  nazywamy egzotermiczną. Powyższy wynik jest związany z regułą Le Chateliera dla reakcji chemicznych. Na przykład jeżeli reakcja jest egzotermiczna (tzn. jedynym z produktów reakcji jest wydzielana energia), wtedy wzrost temperatury powoduje przesunięcie położenia równowagi w kierunku substratów, tzn. reakcje stoje się mniej wydajna. Tak jest między innymi w przypadku syntezy amoniaku. Reakcje chemiczne biegną

szybciej w wyższych temperaturach, co powoduje, że w procesach przemysłowych trzeba optymalizować szybkość prowadzenia reakcji i jej wydajność poprzez odpowiedni dobór parametrów.

Gdy  $\Delta_r H^\circ = \text{const}$ , wtedy

$$\int_{K_p(T_1)}^{K_p(T_2)} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$