

Mieszankiny i roztwory doskonałe

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

Dla układu złożonego z wielu składników:

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

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

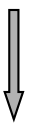
Wartość μ_i w mieszaninie ma na ogół inną wartość niż dla składnika w stanie czystym!

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

W mieszaninie gazów doskonałych można zastosować ten sam wzór, kładąc zamiast p wartość ciśnienia cząstkowego (parcjalego) 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**

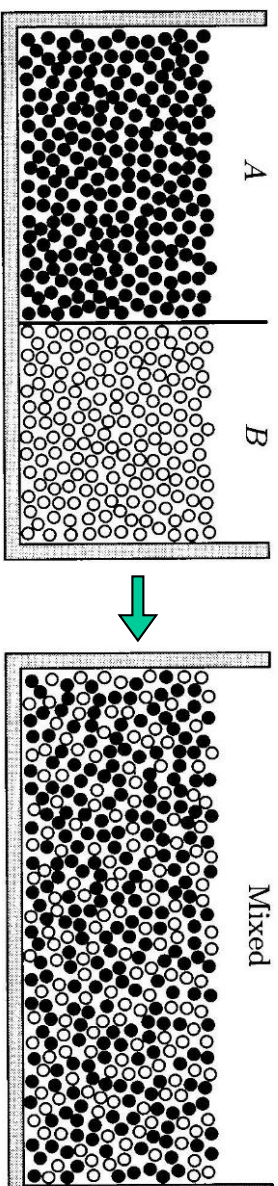
czyli ostatecznie, dla gazu doskonałego w mieszaninie:

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

gwiazdka oznacza wartość μ w stanie czystym.

Obraz ogólniejszy

Rozważmy mieszanie składników i związaną z tym zmianę entropii

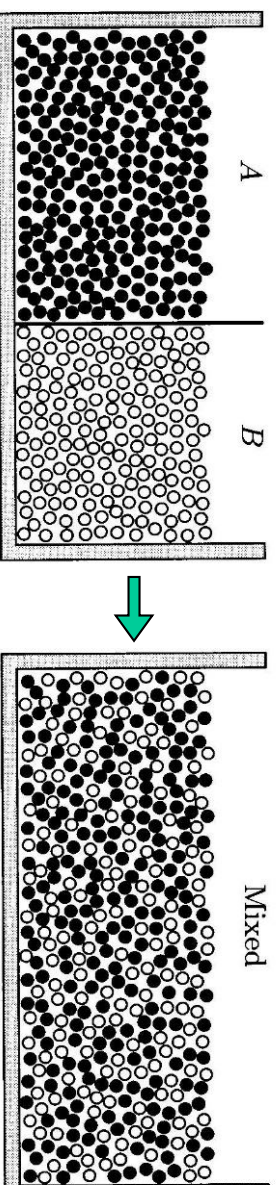


Rzeki Bodrog i Tisza spotykają się koło miasteczka Tokaj.



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

$$S = nC_v \ln(U / n) + nR \ln(V / n) + S_0$$

Całkowita zmiana entropii wynosi:

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

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

dla równych ciśnień i temperatur:

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

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

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).

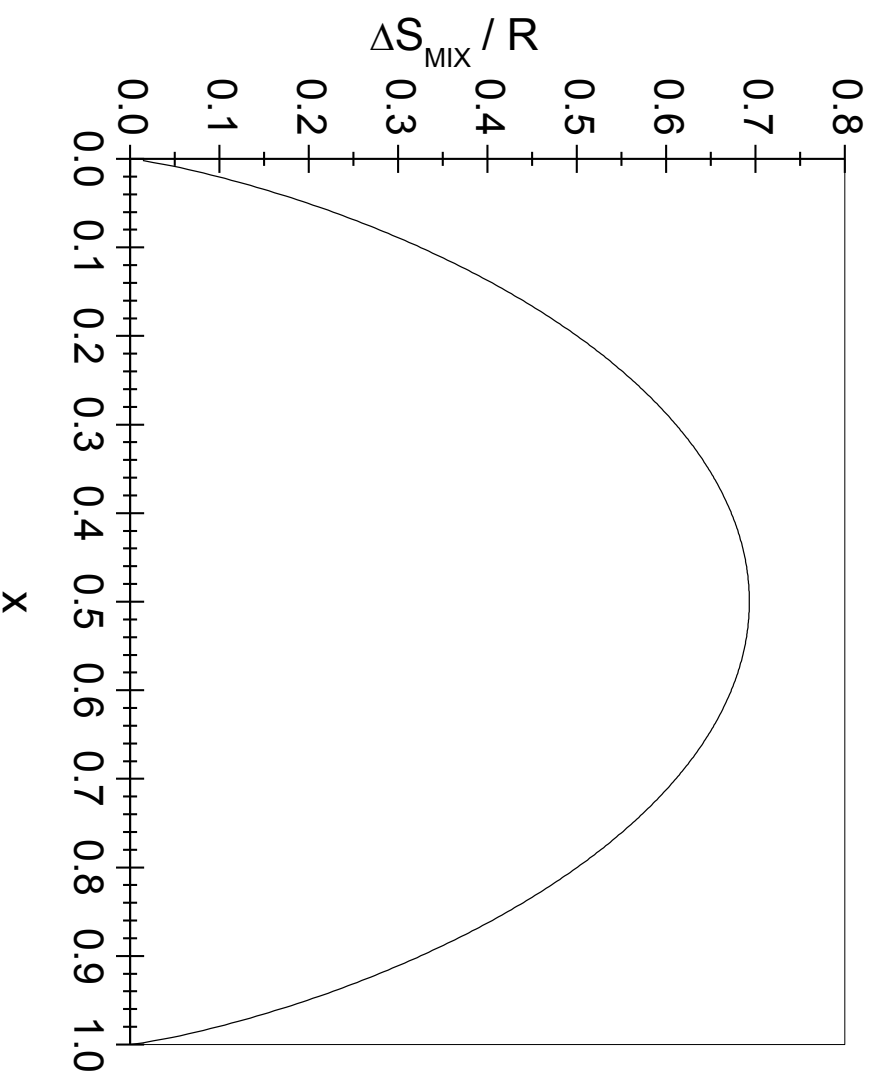
Będziemy rozważać teraz mieszanie się substancji, dla których założenia te są prawdziwe, czyli że entropia mieszania wyraża się przez:

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

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?

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

Założmy, 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 zmieszaniem 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**):

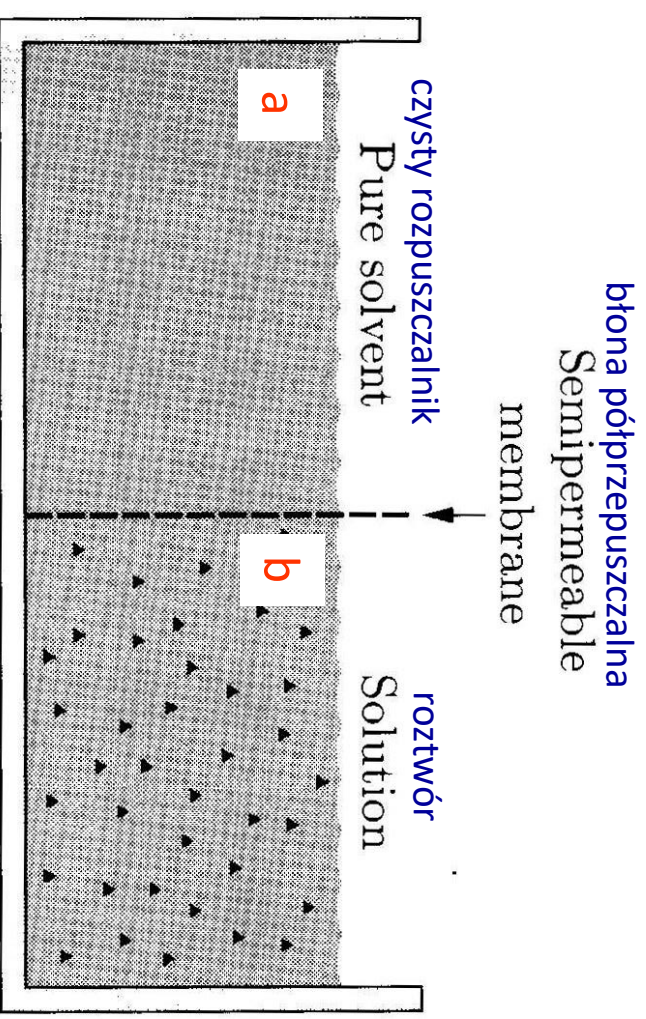
$$\mu^a = \mu^b$$

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.



Otrzymaliśmy 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 $\ln(1 - x_B) \cong -x_B$

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

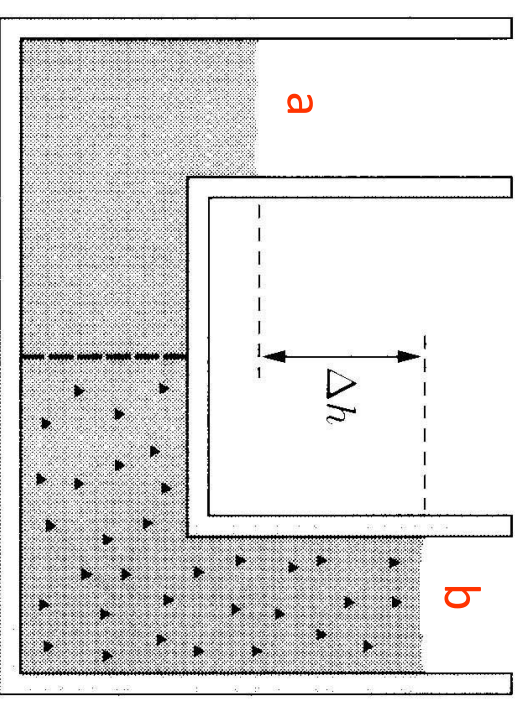
Ostatecznie:

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

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.

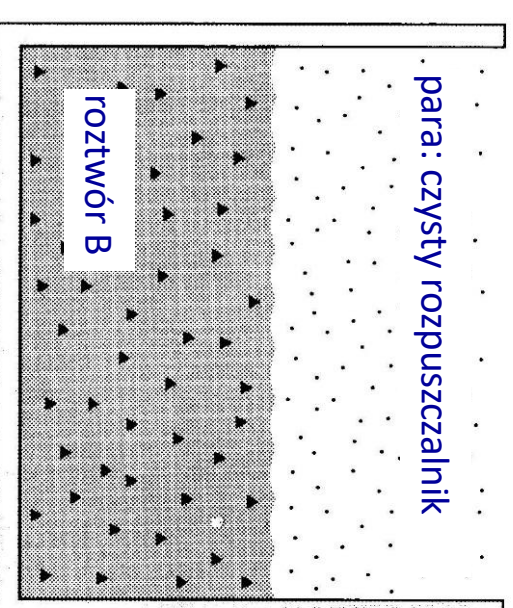
Zakładając, że wszystkie molekuły NaCl dysocjują w wodzie, $x_B = 1.2 \text{ mol/l}$.

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

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:

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



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

Warunek równowagi przyjmie wówczas postać:

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

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 :

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

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

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):

$$m_B = \frac{n_B \cdot 1000}{n_A M_A} \quad \text{molalność} \quad \longrightarrow \quad x_B = \frac{n_B}{n} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B M_A}{1000}$$

Wtedy:

$$T_w - T_0 \approx K_e m_B$$

$$K_e = \frac{M_A R T_0^2}{1000 \cdot L_w}$$

stała ebulioskopowa

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 ebulioskopowa 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

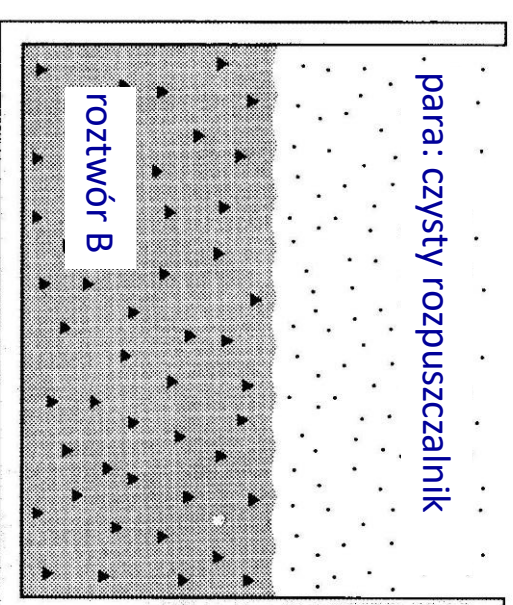
Rozważaliśmy doskonały roztwór nielotnej substancji B. Napisaliśmy warunek równowagi ciecz-para dla rozpuszczalnika:

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

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

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

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



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

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

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

$$(p - p_0) \frac{RT}{p_0} = -RT x_B \quad \Longleftrightarrow$$

$$\frac{p}{p_0} = 1 - x_B = x_A$$

prawo Raoult'a

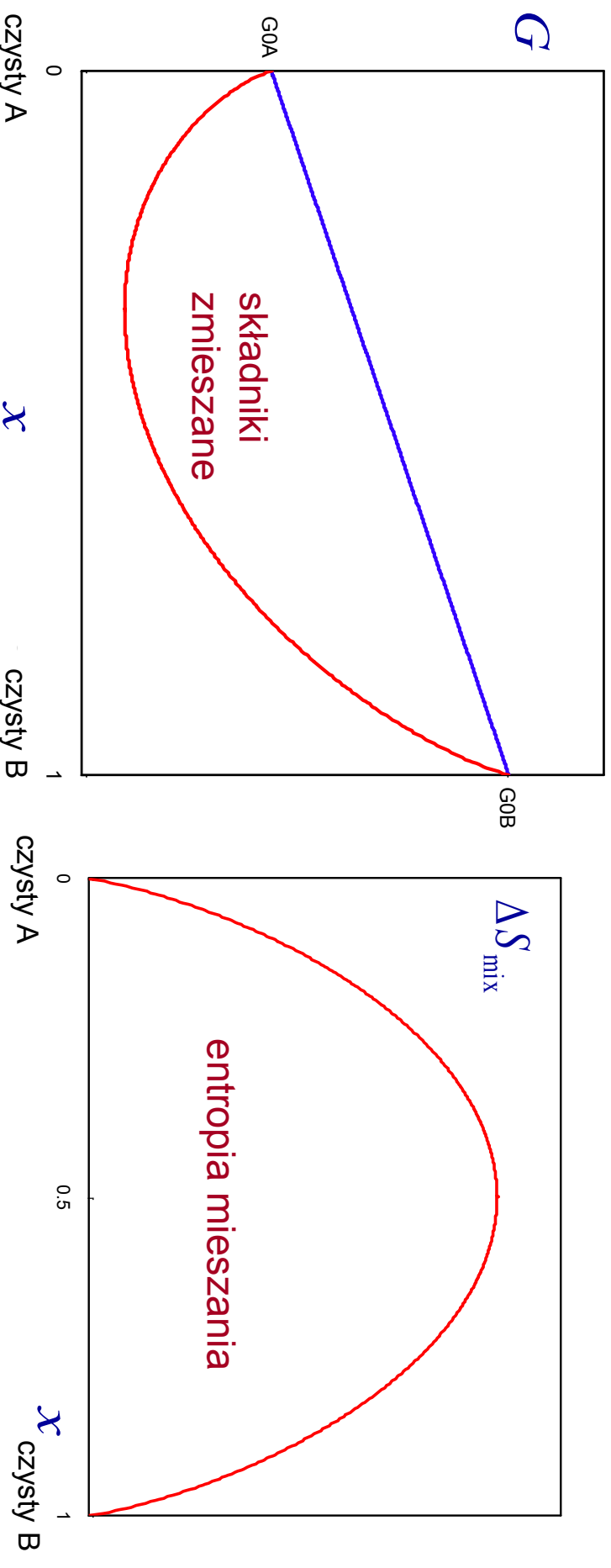
Ciśnienie pary nasyconej rozpuszczalnika maleje proporcjonalnie do (małego) stężenia substancji rozpuszczonej.

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

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

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

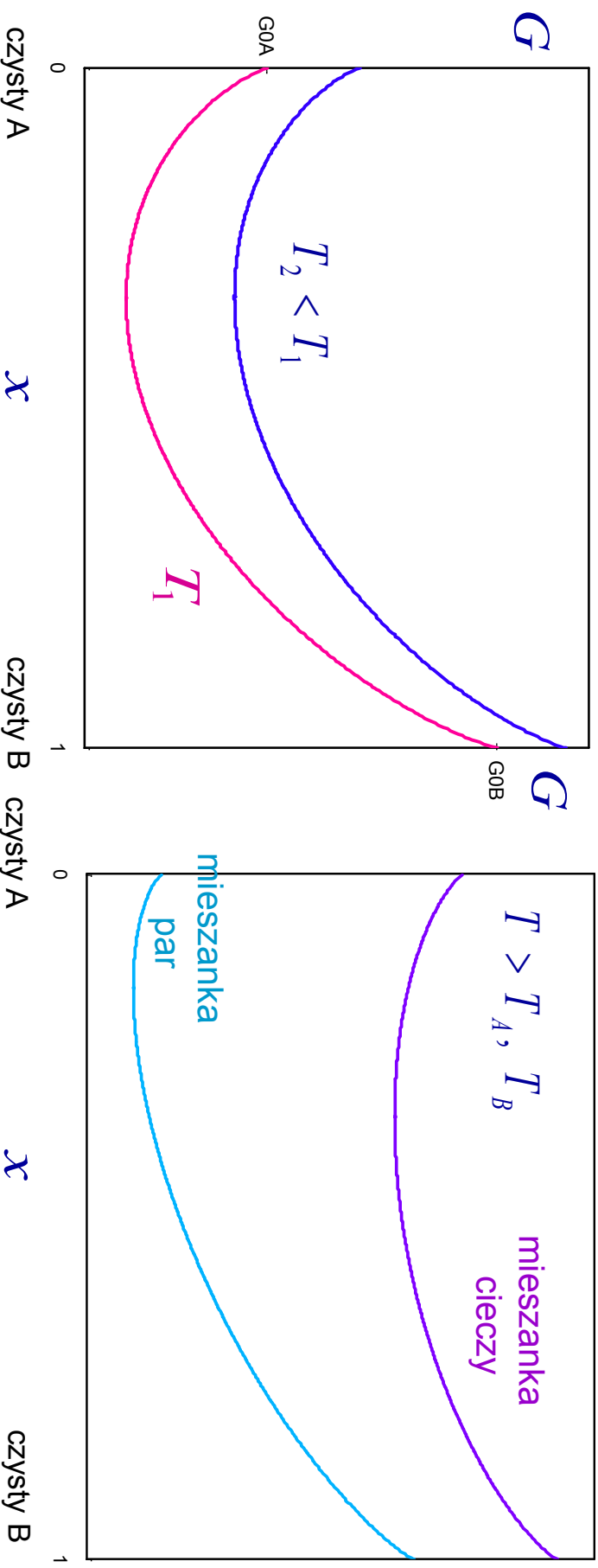
$$G = \underbrace{(1-x)G_A^0 + xG_B^0}_{\text{składniki zmieszane}} + \underbrace{RT \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right]}_{\text{entropia mieszania}}$$



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

Pamiętamy, że:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \text{czyli, gdy temperatura maleje, } G \text{ rośnie}$$

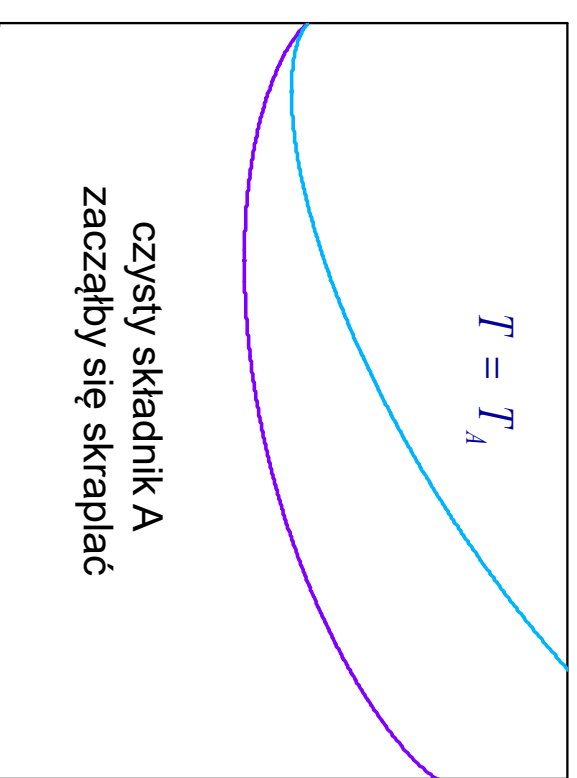
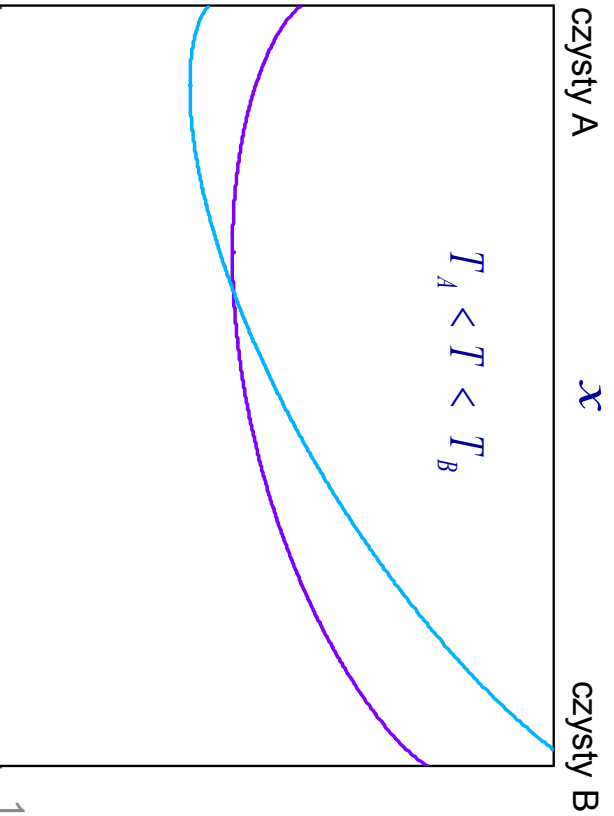
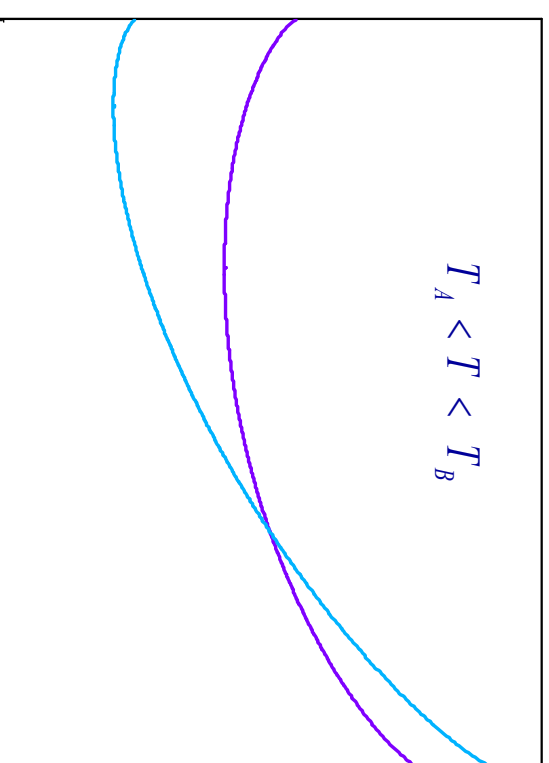
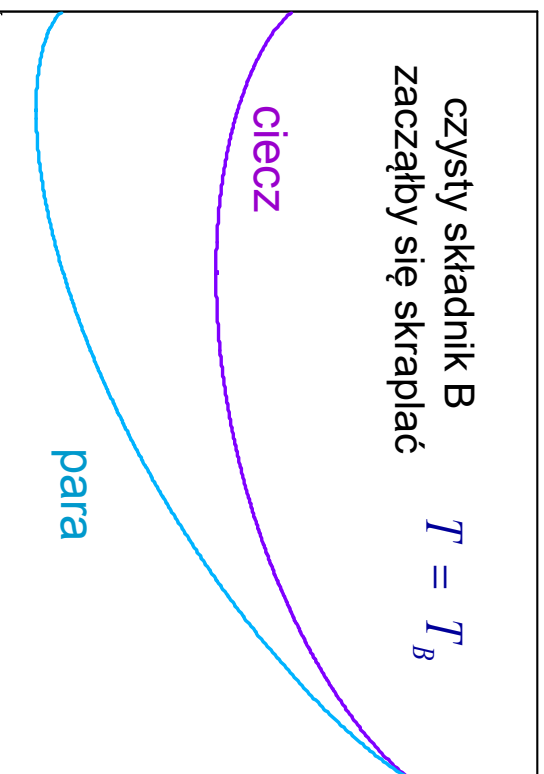


Temperatury skraplania obydwu składników (pod ciśnieniem normalnym): T_A, T_B

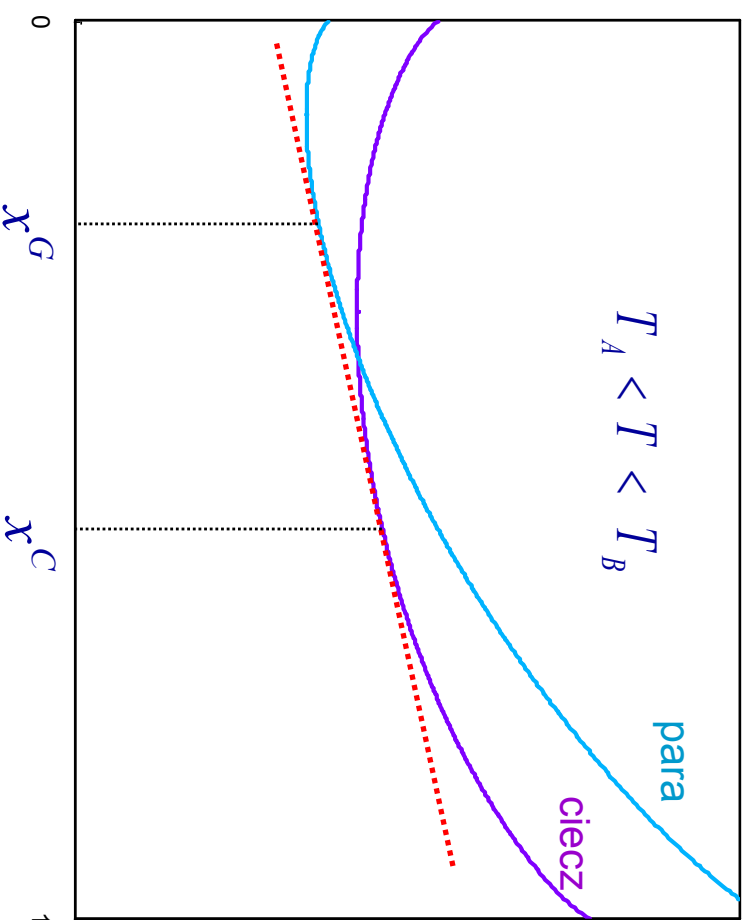
- Ponieważ entropia gazu jest większa niż cieczy, przy spadku temperatury linia dla gazu przesunie się w górę bardziej niż linia dla cieczy

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

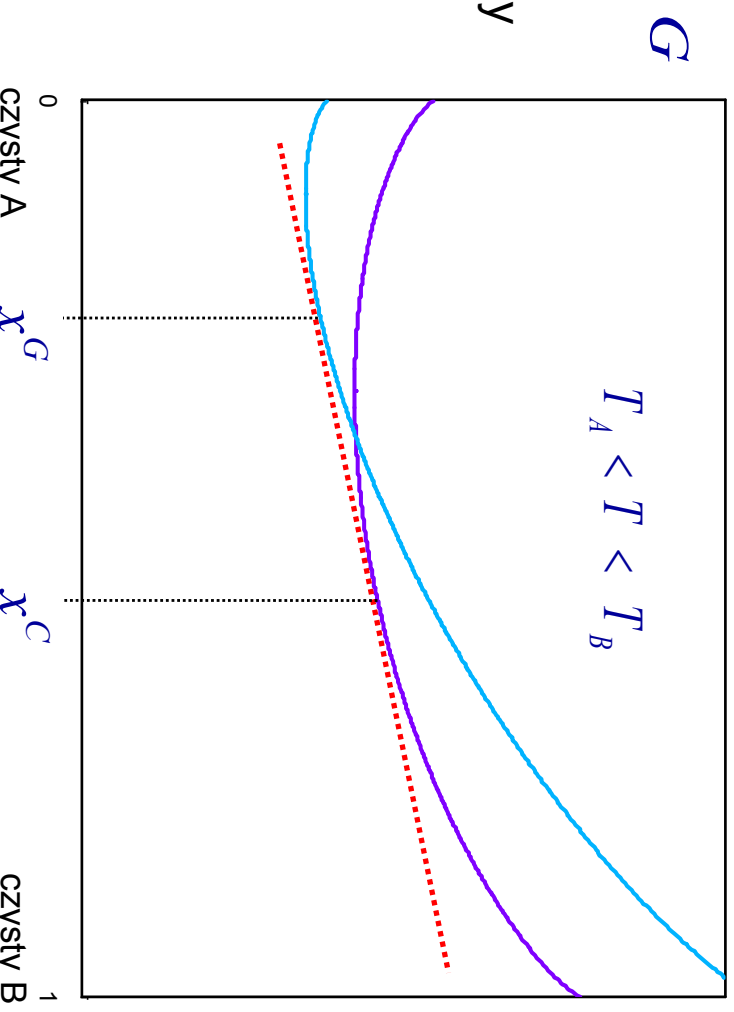


Przjrzyjmy się sytuacji, gdy $T_A < T < T_B$



➤ 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 mieszanek dwóch gazów.



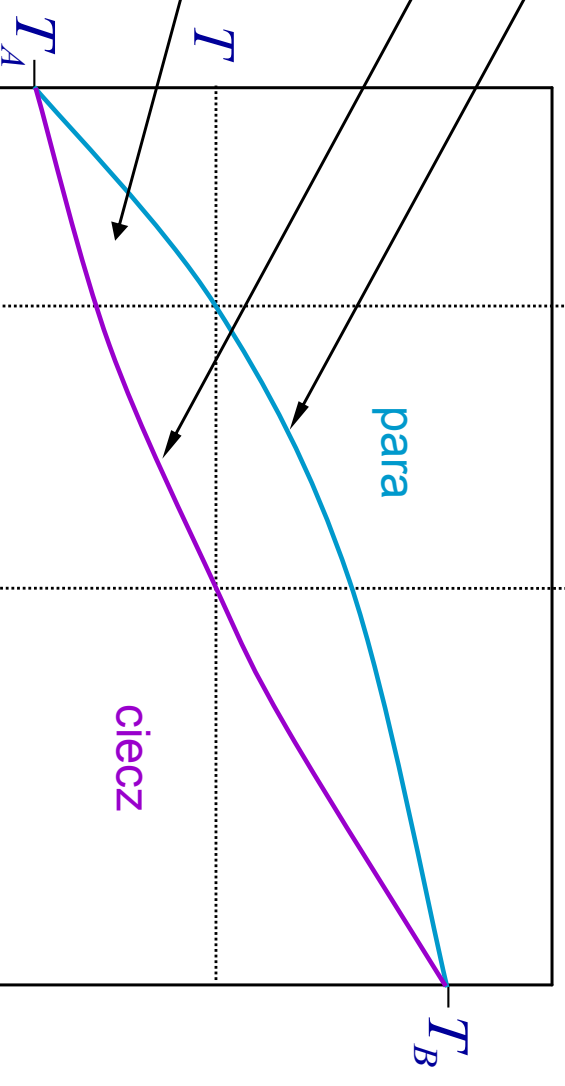
W wyniku otrzymujemy

linię składu pary

i

linię składu cieczy

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



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:

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

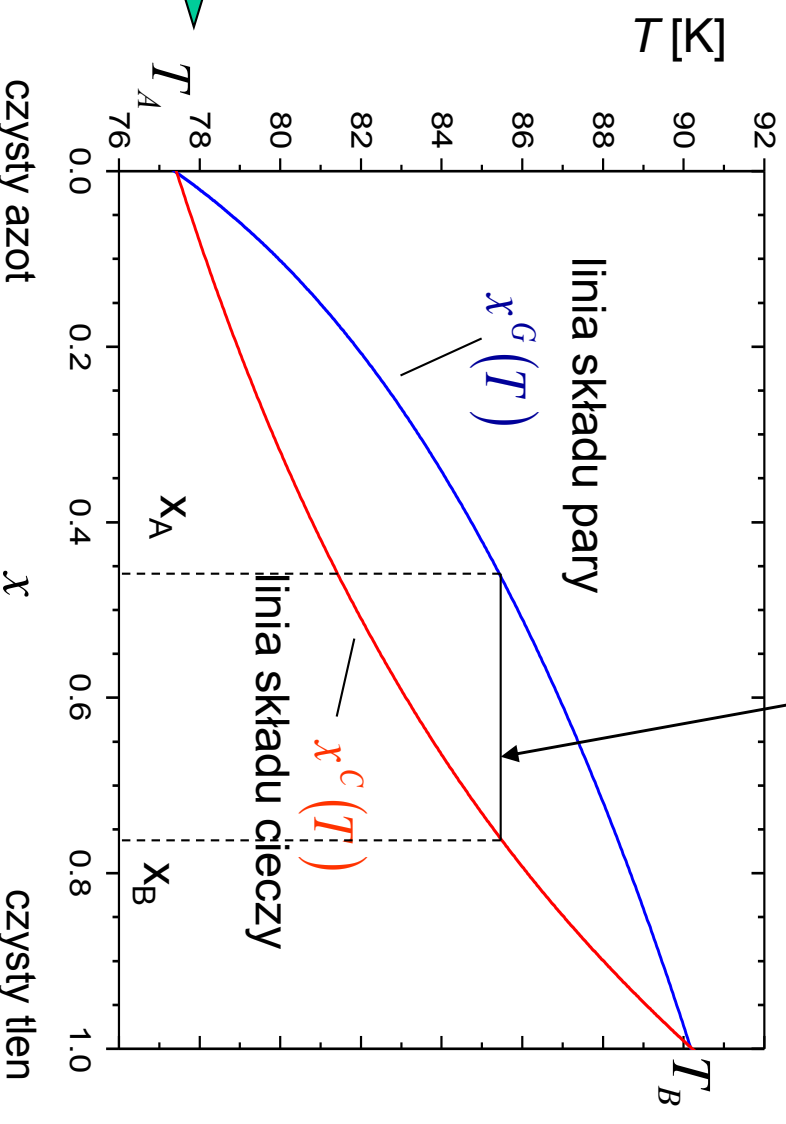
które można rozwiązać i otrzymać zależności $x^C(T)$, $x^G(T)$

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

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

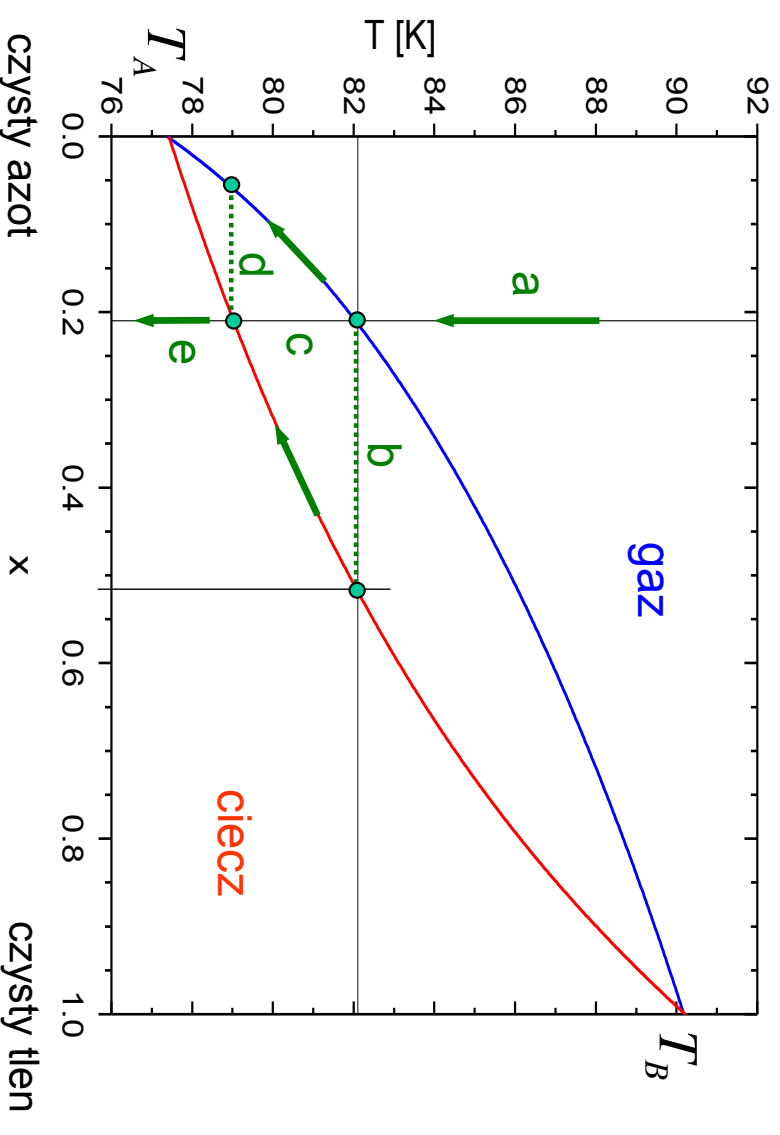
$$T_B = 90.2 \text{ K}, \Delta H_B^* = 6820 \text{ J/mol}$$

dostajemy diagram 



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

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



Mieszanie w roztworze niedoskonałym

Jako przykład mieszania niedoskonałej rozważmy taką sytuację, w której mieszanie zmienia energię wewnętrzną układu. Zdarza się tak w przypadku dwóch cieczy, gdy siły przyciągania między takimi samymi cząstkami (A-A, B-B) są większe niż między różnymi cząstkami (A-B).

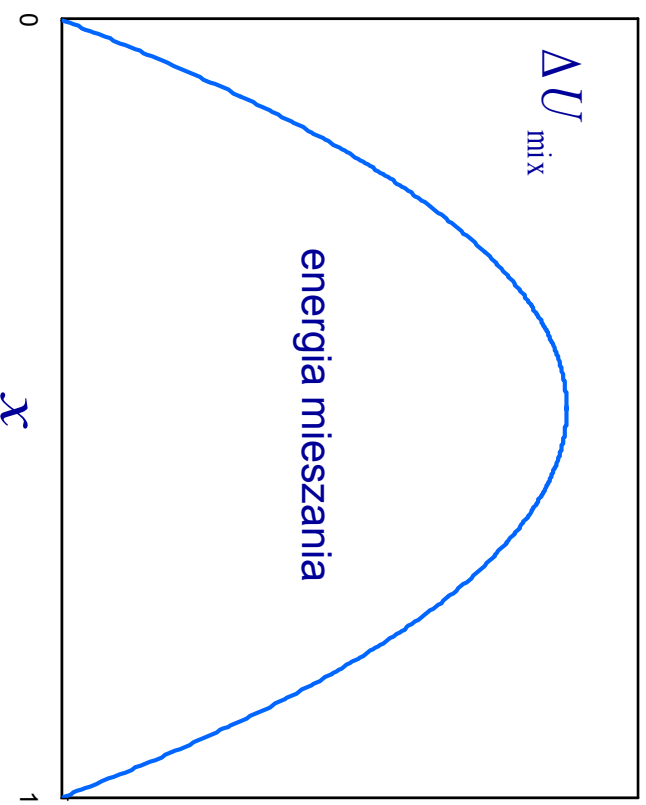
Wówczas do funkcji Gibbsa układu musimy dodać człon związany ze zmianą energii wewnętrznej wskutek mieszania:

$$G = G_{n\,o\,mix} + \Delta G_{mix} = G_{n\,o\,mix} + \Delta U_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

Mieszanie cząstek, których oddziaływania A-B są mniejsze niż A-A i B-B zwiększa energię układu.

Efekt ten możemy przybliżyć funkcją kwadratową:

$$\Delta U_{mix} \propto x(1-x) \quad \longrightarrow$$



Funkcja Gibbsa ma wtedy postać:

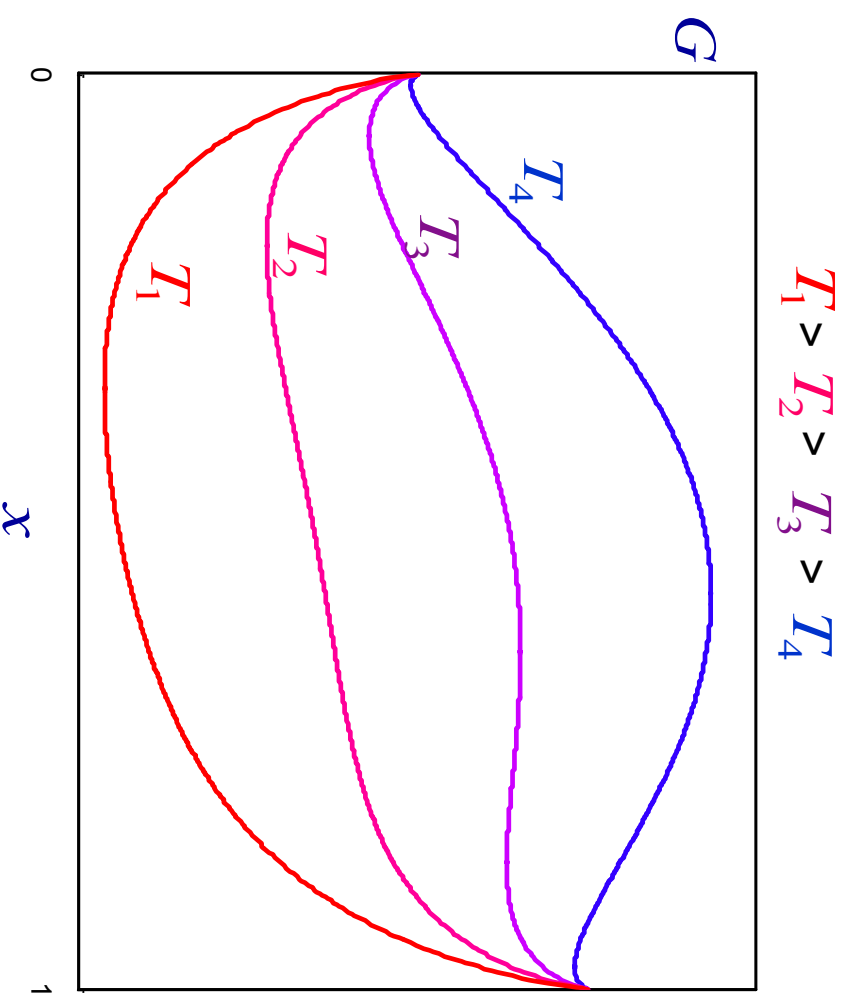
$$G(x) = (1-x)G_A^0 + xG_B^0 + a x(1-x) + RT \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right]$$

Jej postać istotnie zależy od temperatury.

- Przy dużej temperaturze, dominuje człon entropowy i przebieg funkcji G wygląda „normalnie” (podobnie do mieszaniny doskonałej)

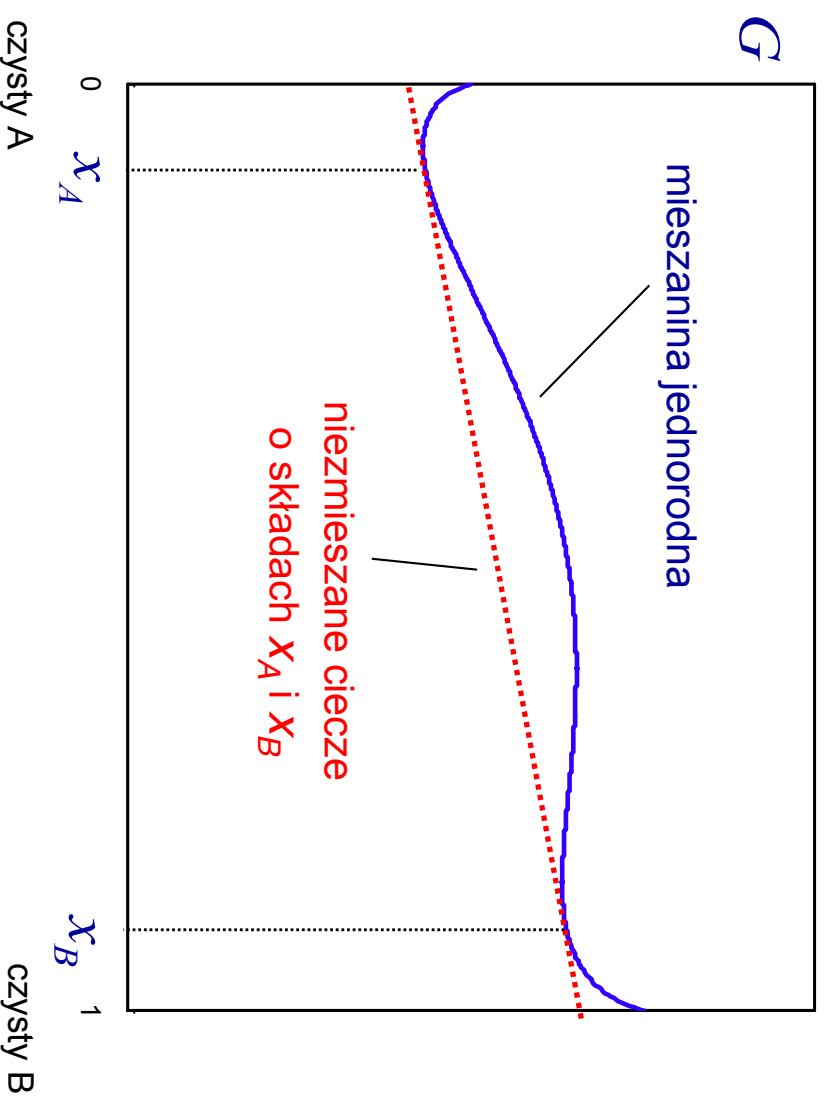
- Przy małej temperaturze, dominuje energia wewnętrzna i funkcja G przyjmuje najmniejsze wartości w pobliżu $x=0$ i $x=1$.

► Przyjrzyjmy się sytuacji pośredniej.

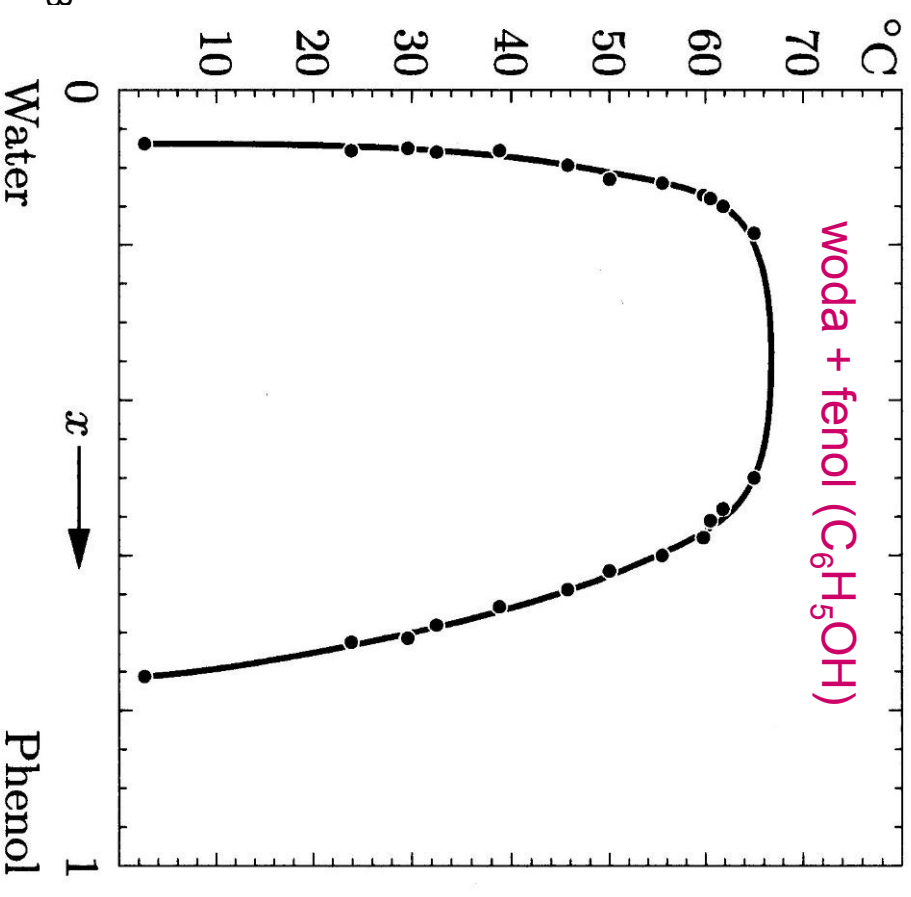
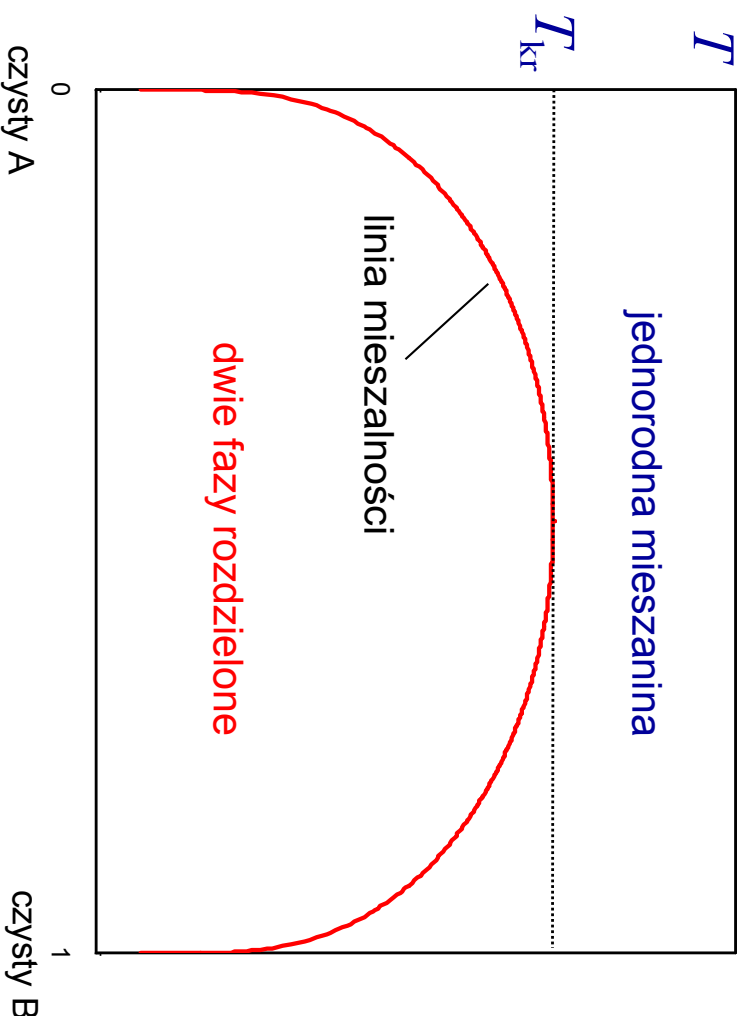


- ▶ Ponownie zauważamy, że gdy wykres „wybrzusza” się do góry, można poprowadzić styczną leżącą poniżej! Jak już wiemy oznacza to, że pomiędzy punktami stycznymi w stanie równowagi współistnieją dwie nie zmieszane ciecze o składach x_A i x_B .

- Zjawisko to występuje tylko poniżej pewnej temperatury krytycznej.
- Powyżej tej temperatury krytycznej (brak „wybrzuszenia”) ciecze tworzą jednorodną mieszaninę



Wyznaczając wartości x_A i x_B w funkcji temperatury można otrzymać diagram fazowy dla tego typu mieszaniny.



W taki sposób zachowuje się np. mieszanina wody i fenolu, $T_{kr} = 67^{\circ}\text{C}$.
Jest to przykład roztworu z tzw. **luką mieszalności**

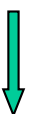


Układy eutektyczne

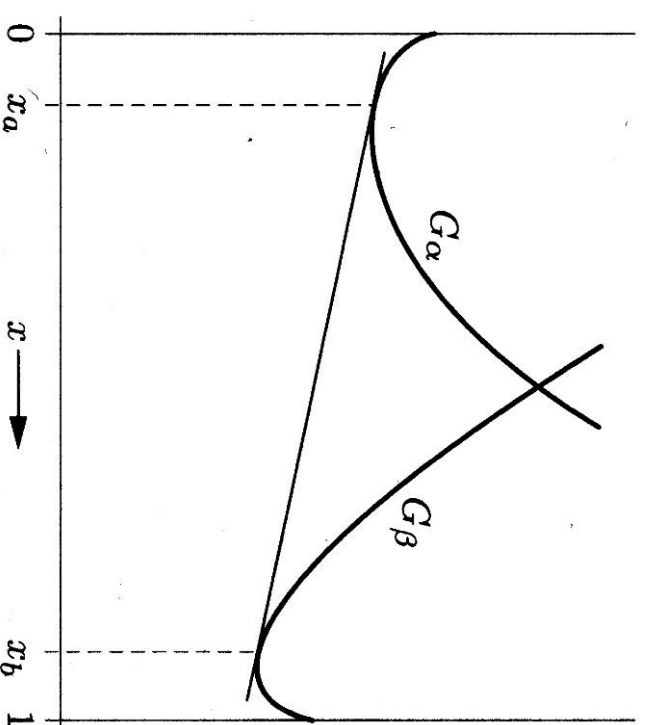
Zjawisko luki mieszalności występuje także w przypadku ciał stałych. Często zdarza się, że dwa ciała stałe tworzą istotnie różne sieci krystaliczne. Wówczas mieszanie możliwe jest tylko przy małej domieszce jednego ze składników.

Niech dwa ciała stałe tworzą różne struktury krystaliczne: a i b .

Schematyczny przebieg funkcji G dla takiego układu przedstawia rysunek.



Dla składów pomiędzy wartościami x_a i x_b występuje luka mieszalności: trwały układ tworzy niezmieszana kombinacja kryształów a i b .



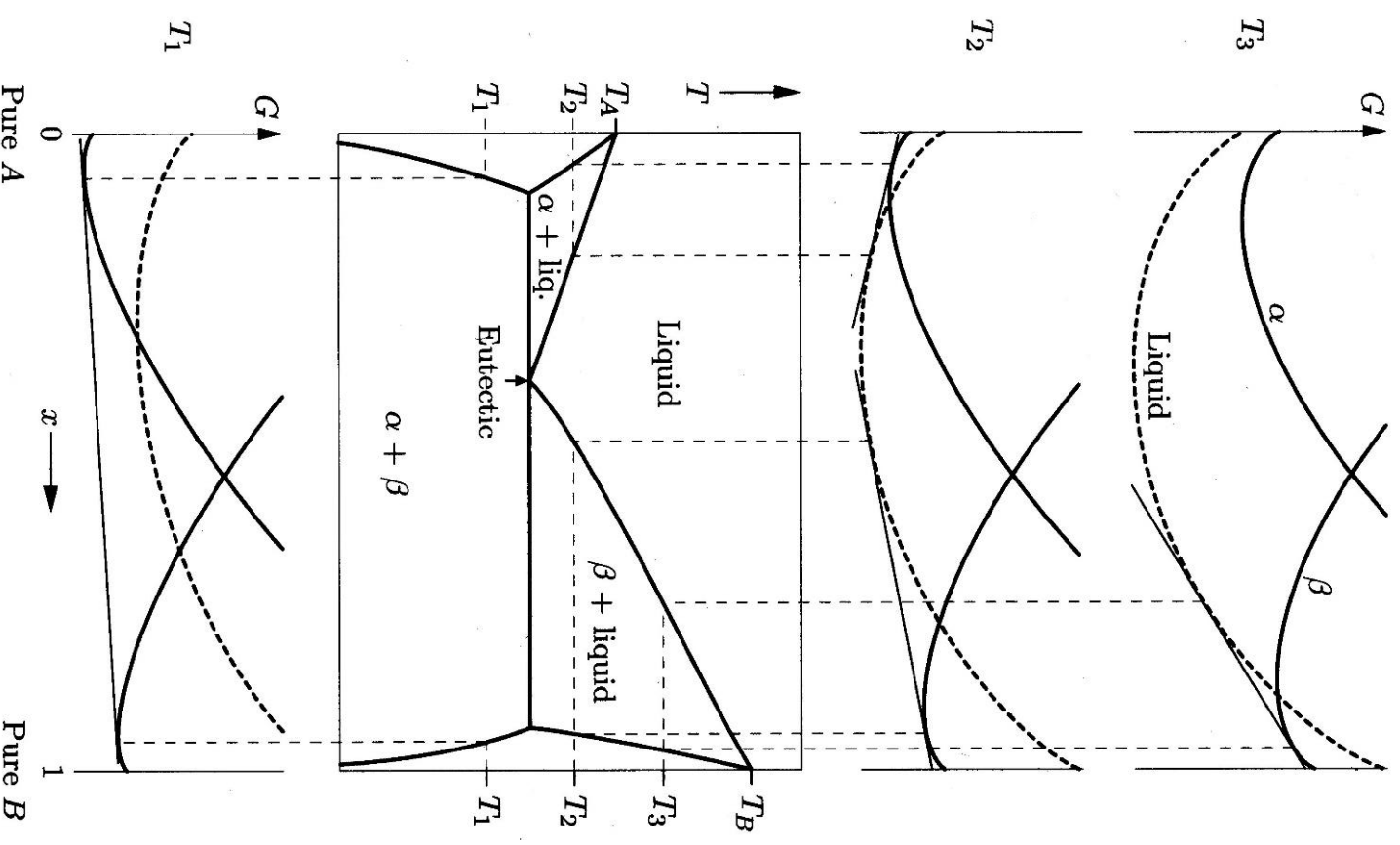
- Zbadamy zachowanie takiego układu, zakładając, że w stanie ciekłym oba składniki doskonale się mieszają.

Analiza (jakościowa) przebiega podobnie, jak w przypadku skraplania doskonałej mieszaniny gazów. Zaczynamy, gdy temperatura jest powyżej temp. topnienia obu składników.

Zmniejszamy temperaturę, linia cieczy przesuwają się w górę względem linii ciał stałych. Stosujemy „metodę stycznej” do określenia składów.

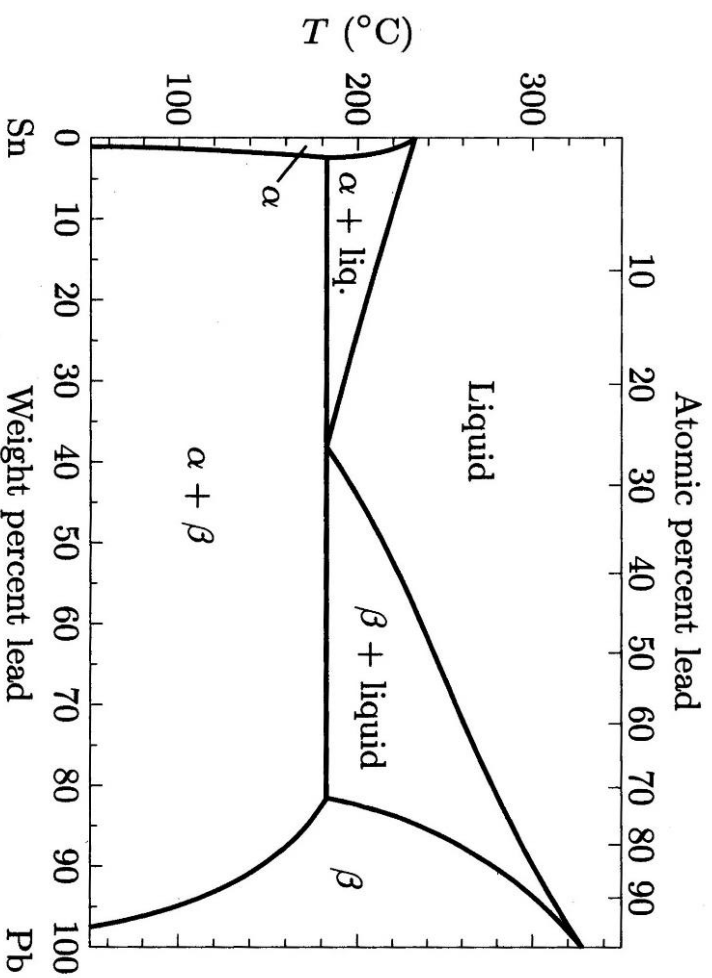
Otrzymujemy dość złożony diagram fazowy.

Punkt, w którym ciecz współistnieje z obiema fazami krystalicznymi, który jest jednocześnie punktem o najniższej temperaturze, w której występuje faza ciekła, to tzw. **punkt eutektyczny**. Mieszanka faz stałych wydzielająca się w tym punkcie nazywa się **eutektykiem** (gr. *eutektos* – łatwo topliwy).



Przykłady eutektyków

Cyna i ołów



Temperatura topnienia:

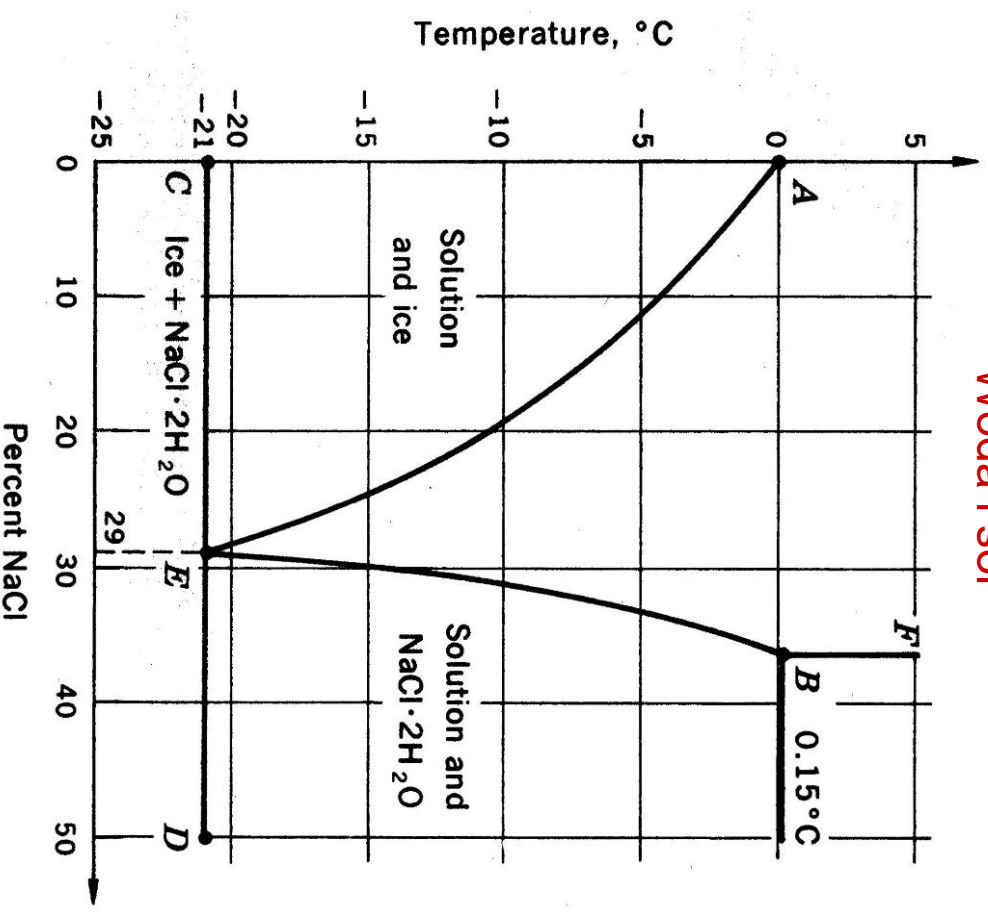
cyny – 231°C

ołowiu – 328°C

eutektyka – 183°C

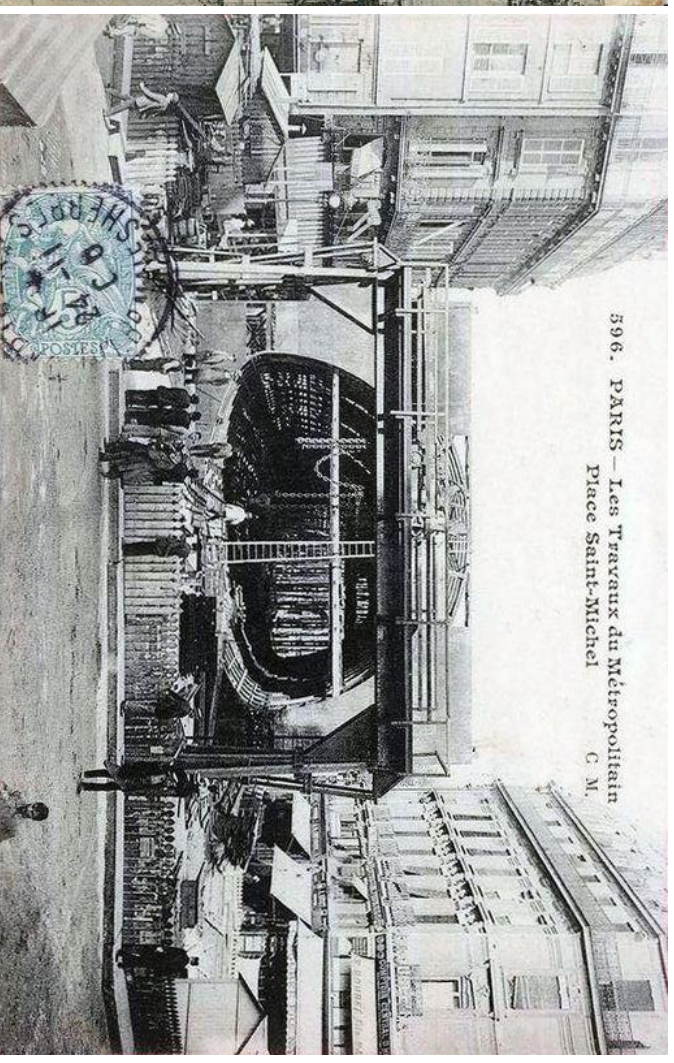
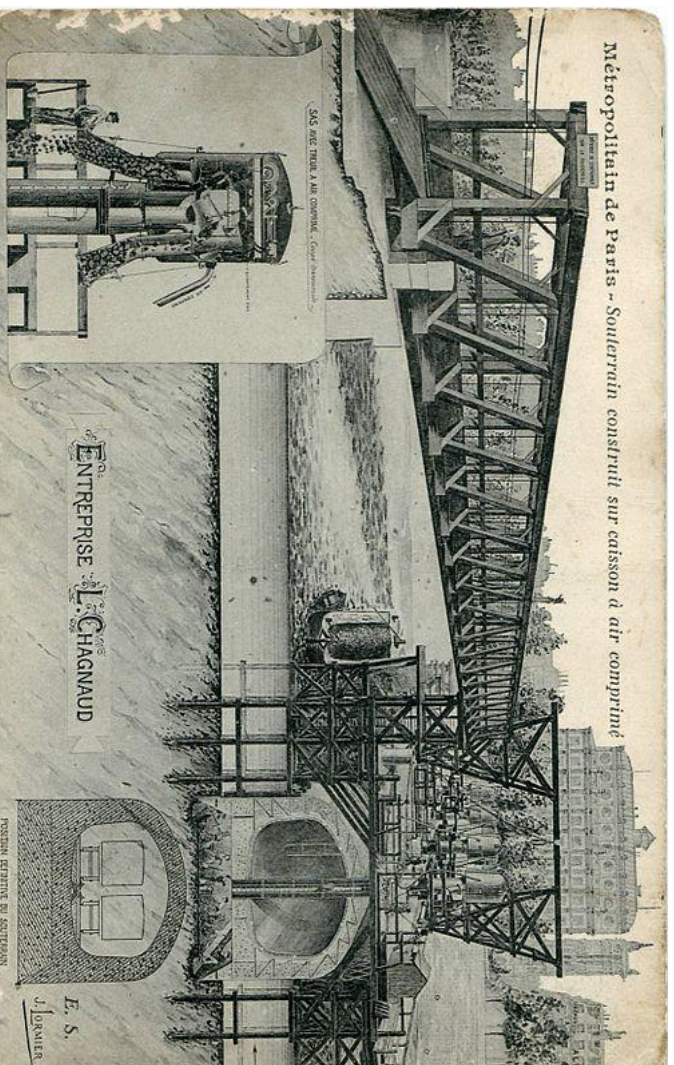
Wykorzystanie w cynie lutowniczej

Woda i sól



Paris Metro Ligne 4 (1908 - 1909)

The crossing of the Seine also involved the freezing of saturated ground between the station of Saint-Michel and the Seine, under the line of the Chemin de Fer de Paris à Orléans (now RER line C) in 1908 and 1909. The installation of two refrigeration plants allowed the movement of brine cooled to -25°C in dozens of tubes to stabilize the ground. ^[4]



<http://www.stif.info/les-transports-aujourd-hui/les-principaux-modes-transports/historique-transports/metro-33.html>

Stop Wooda

Stop o temperaturze topnienia około 70 °C.

Jest eutektykiem a jego skład wagowy:

50% bizmutu, 26.7% ołowiu 13.3% cyny, 10% kadmu

Stop Wooda jest toksyczny. W praktyce zastępują go inne stopy np.

Field's metal o temperaturze topnienia 62 °C.

Skład wagowy:

32.5% bizmutu 16.5% cyny, 51% indu



Powierzchnie

Cząstki na powierzchni cieczy znajdują się w innej sytuacji niż cząstki w głębi.

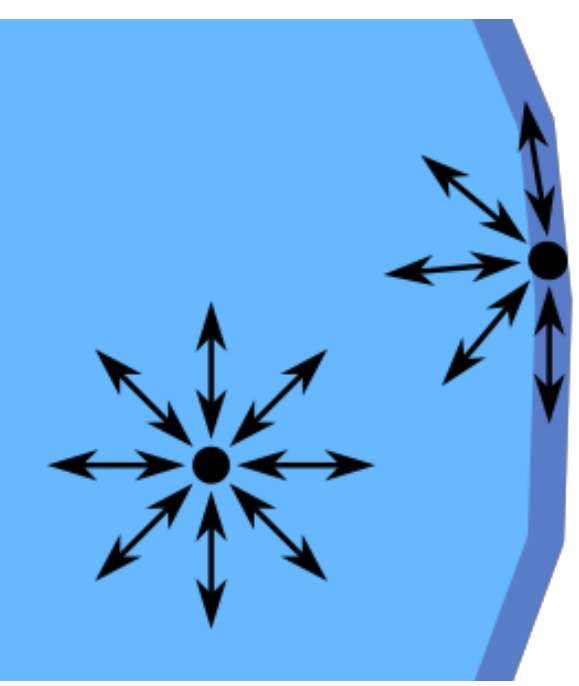
Działające na nie nierównoważone siły pochodzące od cząstek sąsiednich wytwarzają dodatkowe ciśnienie, dzięki nim powstaje też dobrze określona powierzchnia cieczy, która zachowuje się jak elastyczna „skórka”.

Zjawiska powierzchniowe odgrywają ważną rolę w układach, które mają bardzo duży stosunek powierzchni do objętości, takich jak małe krople, cienkie warstwy, itp.

➤ Poprzednio określiliśmy infinitesimalną pracę przy zwiększaniu powierzchni cieczy poprzez wyrażenie:

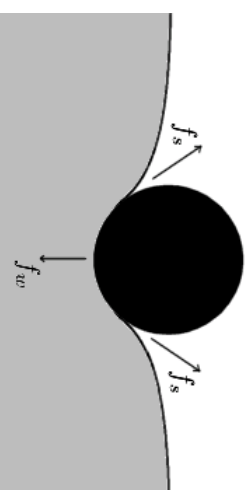
$$dW = \sigma dA,$$

gdzie dA jest różniczkową zmianą powierzchni, a σ oznacza **napięcie powierzchniowe**.



Przykłady powierzchni wody jako elastycznej błony.

- Siła napięcia powierzchniowego działa stycznie do powierzchni



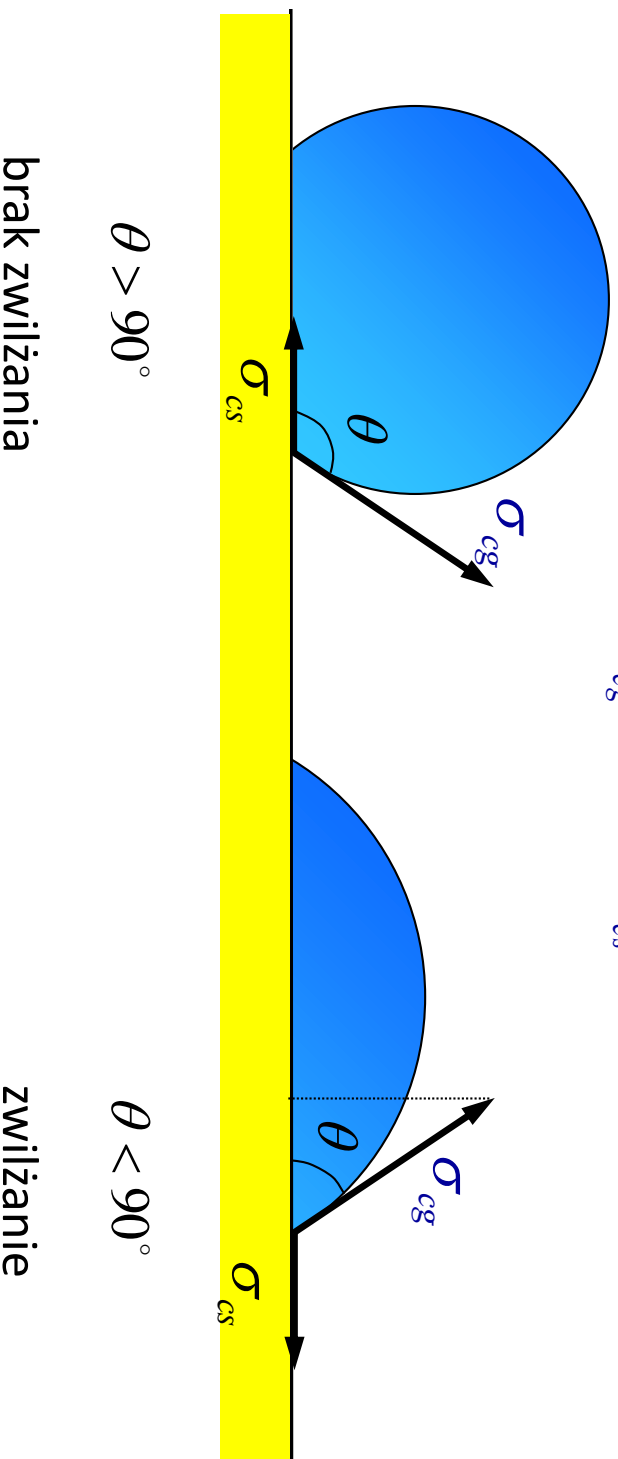
✶
igła na wodzie, money



W przykładach na poprzedniej stronie, obiekty nie przerywają powierzchni wody. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy woda nie zwilża ich, tzn. oddziaływania między cząsteczkami wody (*kohezja*) są silniejsze niż oddziaływania między wodą a cząstkami takiego obiektu (*adhezja*).

➤ Wzajemna relacja tych oddziaływań determinuje tzw. **kąt zwilżania**

$$\sigma_{cg} \cos \theta + \sigma_{cs} = 0$$



$$\theta > 90^\circ$$

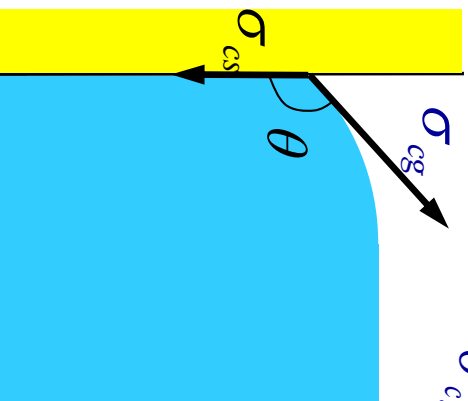
brak zwilżania

$$\theta < 90^\circ$$

zwilżanie

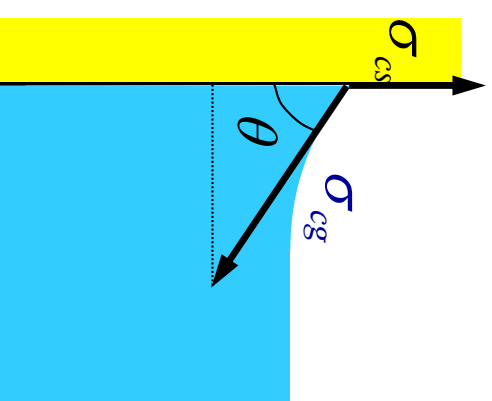
Kąt zwilżania wpływa też na kształt menisku jaki ciecz tworzy w naczyniu.

$$\sigma_{cg} \cos \theta + \sigma_{cs} = 0$$



$$\theta > 90^\circ$$

menisk wypukły



$$\theta < 90^\circ$$

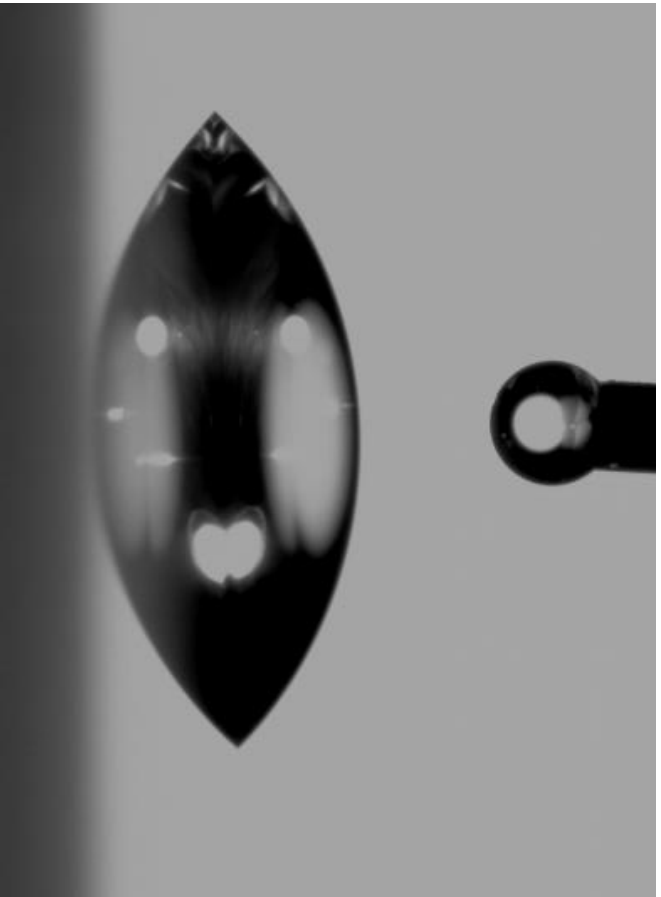
menisk wklęsły

Przykładowe kąty zwilżania:

- woda – szkło (czyste) : $\approx 0^\circ$
 - woda – nylon : $\approx 40^\circ$
 - woda – parafina : $= 107^\circ$
 - woda – ptasie pióro : $\approx 150^\circ$
 - woda – liść lotosu : $\approx 170^\circ$
-
- olej – teflon : $\approx 35^\circ$
 - rtęć – szkło : $\approx 130^\circ$



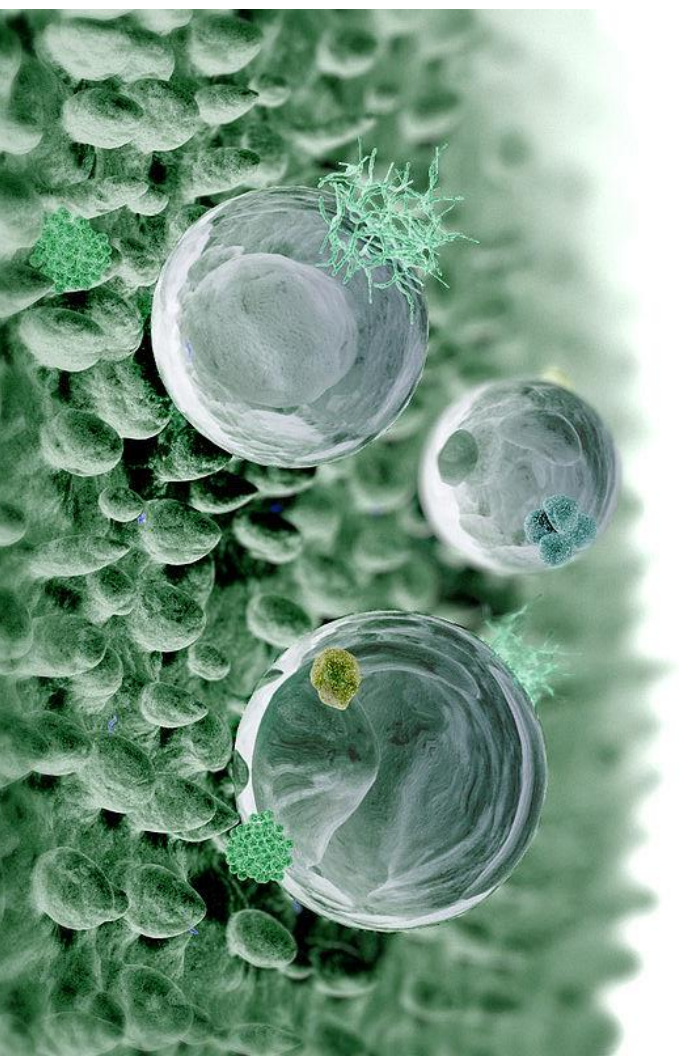
krople wody na szkle



Efekt lotosu

dzięki mikrometrowym
wypustkom na liście, woda
praktycznie nie zwilża go,
a staczając się krople usuwają
wszystkie zabrudzenia

Piasek hydrofobowy !



Tożsamość termodynamiczna dla układu z powierzchnią przyjmuje postać:

$$dU = T dS - p dV + \sigma dA$$

Energia swobodna: $F = U - TS$

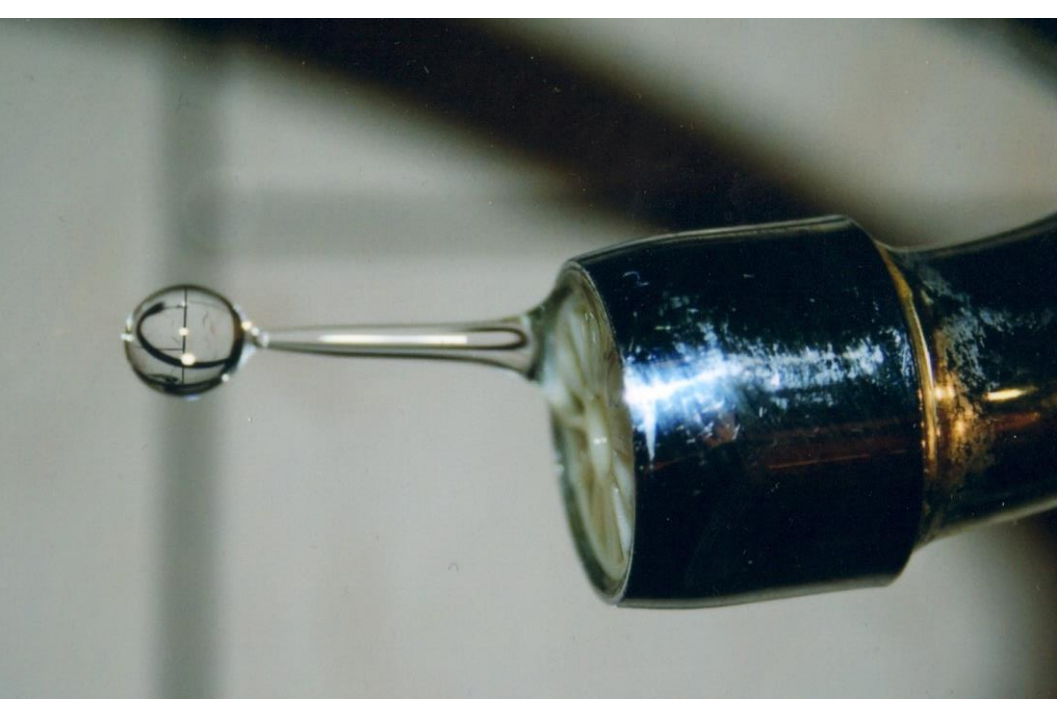
$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= -S dT - p dV + \sigma dA \end{aligned}$$

gdy temperatura i objętość są stałe, to

$$dF = \sigma dA$$

- Warunek równowagi wymagający minimalizacji energii swobodnej, oznacza tu minimalizację powierzchni

Dlatego swobodne krople cieczy, które ze względu na nieściśliwość mają $V = \text{const}$, przyjmują kształt kulisty!



Damian Kącki, 2008

Entalpia swobodna: $G = U + pV - TS$

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= -SdT + Vdp + \sigma dA \end{aligned}$$

W warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia: $dG = \sigma dA$

- Gdy powierzchnia stanowi istotny element układu, jej wkład do entalpii swobodnej wynosi:

$$G_{\text{pow}} = \sigma A$$

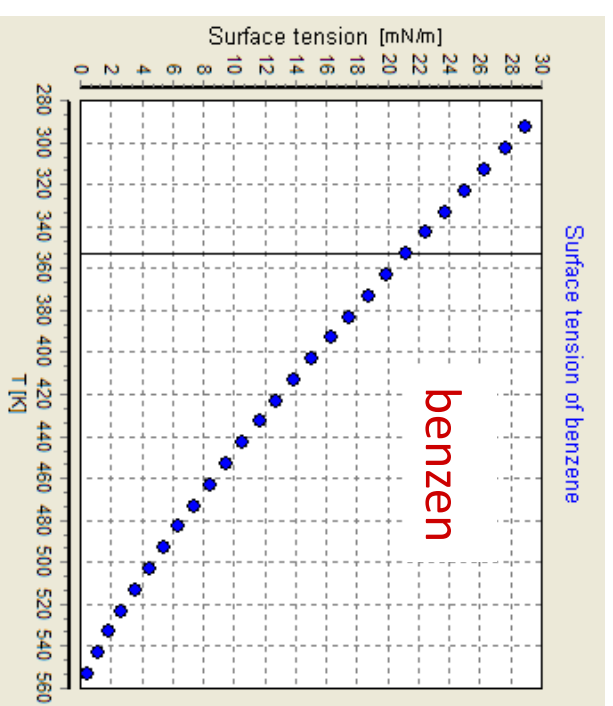
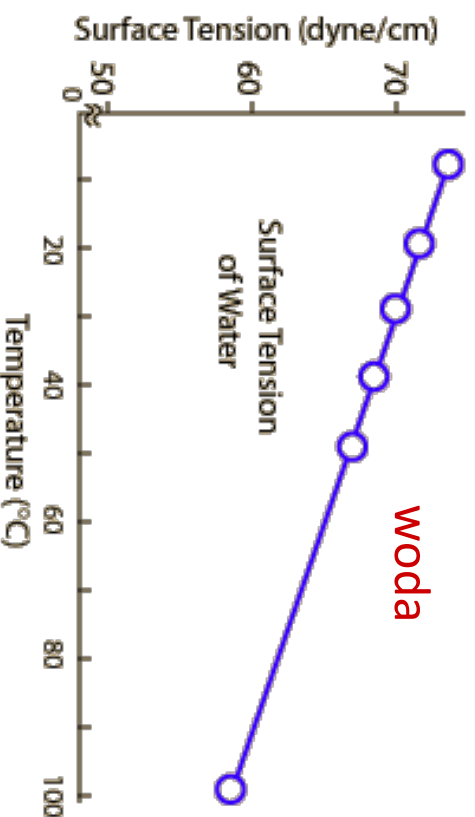
entalpia swobodna powierzchni

- Patrząc na różniczkę energii swobodnej: $dF = -SdT - pdV + \sigma dA$ widzimy, że:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A \quad (\text{kolejny „Maxwell”!})$$

Jak napięcie powierzchniowe zależy od temperatury?

- W temperaturze krytycznej znika różnica między fazą ciekłą i gazową. Pojęcie powierzchni między fazami traci wtedy sens (znika menisk)! Oznacza to, że napięcie powierzchniowe musi maleć ze wzrostem temperatury.



Stosuje się przybliżenie: $\sigma(T) = \sigma(T_0) \frac{T_{kr} - T}{T_{kr} - T_0}$

Ponieważ $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A < 0 \implies \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T > 0$

- Izotermiczny wzrost powierzchni zwiększa jej entropię.

- Na zakrzywionej powierzchni cieczy występuje skok ciśnienia

Rozważmy wyciskanie kropli nieściśliwej cieczy przez cienką rurkę. Małe przesunięcie tłoka oznacza wykonanie pracy, którą możemy zapisać na dwa sposoby:

$$dW = p dV = \sigma dA$$

$$dV = 4\pi r^2 dr, \quad dA = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 \approx 8\pi r dr$$

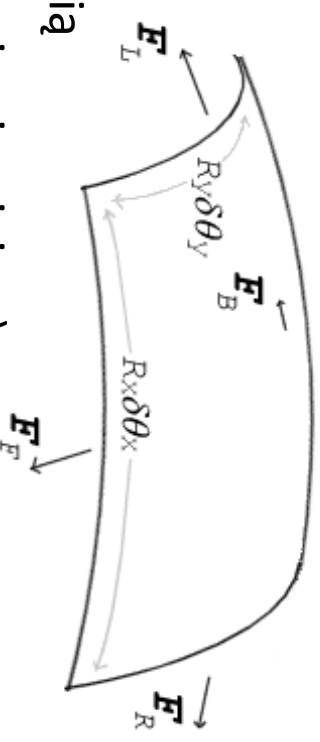
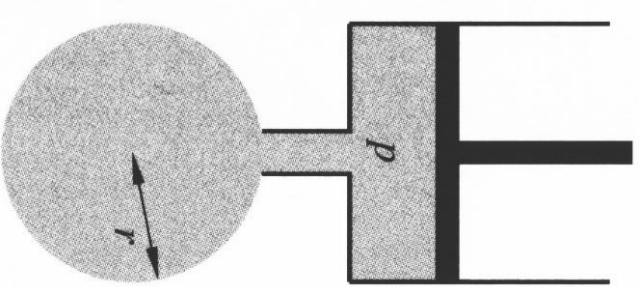
$$p 4\pi r^2 dr = \sigma 8\pi r dr \implies p = \frac{2\sigma}{r}$$

- W równowadze, ciśnienie wewnątrz kropli o promieniu r jest większe od ciśnienia zewnętrznego o wartość

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

W ogólnym przypadku, pod zakrzywioną powierzchnią o głównych promieniach krzywizny R_x i R_y (największy i najmniejszy) ciśnienie jest większe o:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right) \quad \text{równanie Younga-Laplace'a}$$

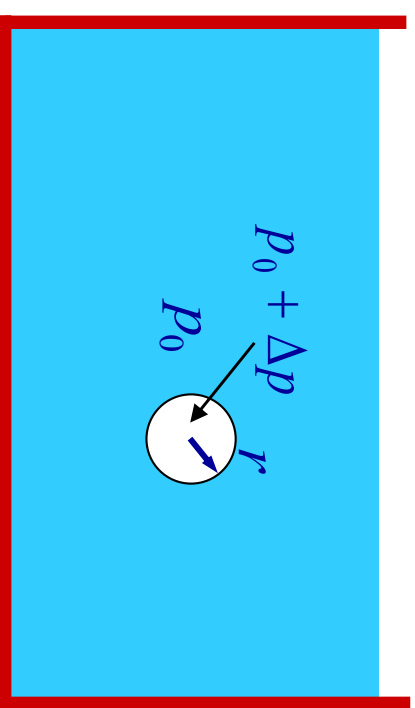


Przykład I:

Pęcherzyk gazu w cieczy – ciśnienie gazu wewnątrz pęcherzyka musi być większe niż ciśnienie wokół niego o wartość:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r},$$

gdzie σ jest napięciem powierzchniowym cieczy na granicy z danym gazem.

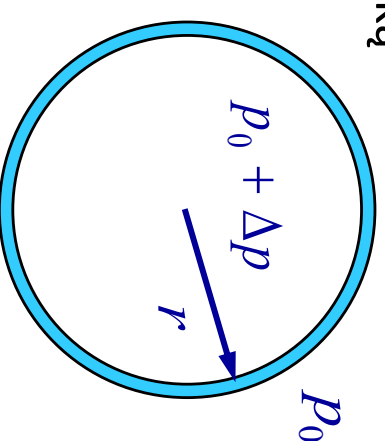


Przykład II:

Bańka mydlana, czyli pęcherzyk gazu otoczony cieniutką warstwą cieczy – ciśnienie wewnątrz bańki musi być większe niż w otoczeniu o:

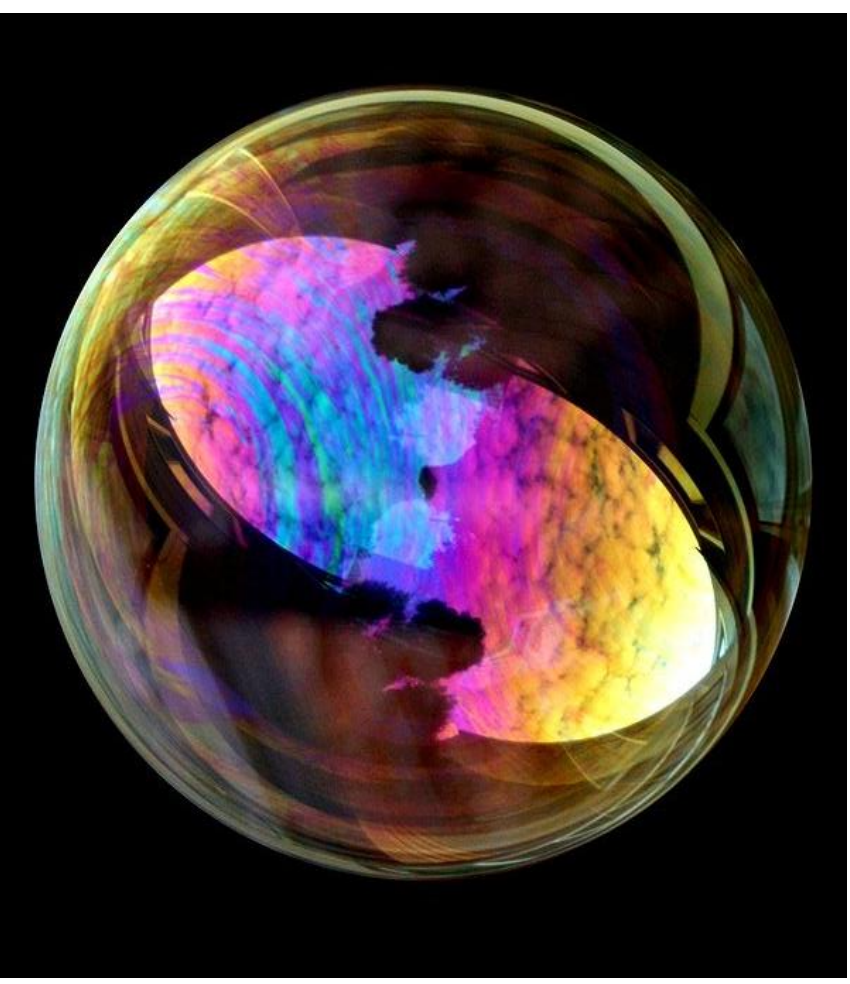
$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r},$$

ponieważ bańka ma dwie powierzchnie!





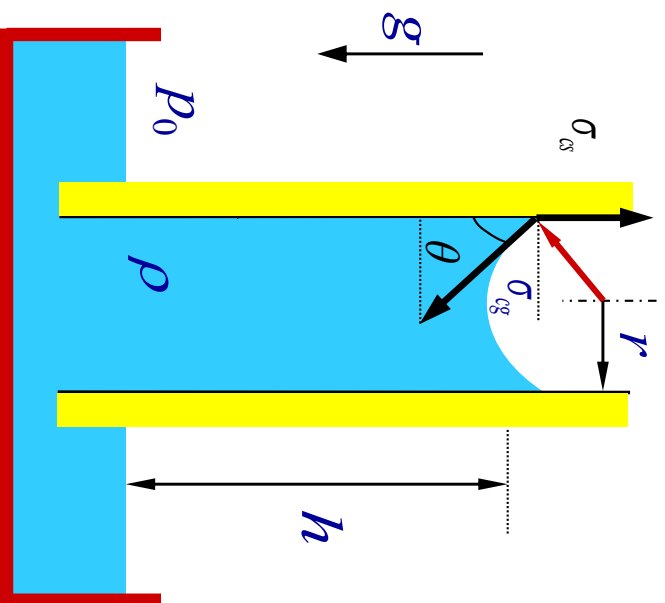
❄️ bańki mydlane



❄️ kapilary

Zjawisko włośkowatości

Siły przylegania mogą być na tyle duże, że powodują wznoszenie się cieczy w cienkich rurkach (kapilarach).



Jeśli przybliżymy powierzchnię menisku w kapilarze o promieniu r poprzez wycinek sfery o promieniu R

$$R = \frac{r}{\cos \theta},$$

to pod powierzchnią cieczy ciśnienie jest mniejsze niż nad nią o:

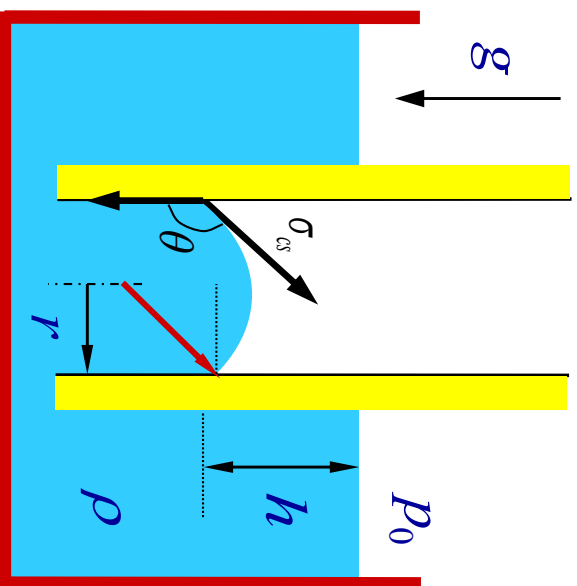
$$\Delta p = \frac{2\sigma_{cg}}{R} = \frac{2\sigma_{cg} \cos \theta}{r}$$

Równowaga hydrostatyczna wymaga by:

$$p_0 = \rho g h - \Delta p + p_0$$

$$\rho g h = \Delta p = \frac{2\sigma_{cg} \cos \theta}{r} \quad \longrightarrow \quad h = \frac{2\sigma_{cg} \cos \theta}{\rho g r}$$

Podobnie, gdy ciecz nie zwilża ścianek kapilary ($\theta > 90^\circ$), to jej poziom jest niższy niż w naczyniu.



Teraz pod powierzchnią menisku o promieniu

$$R = \frac{r}{\cos \theta},$$

jest większe ciśnienie, niż nad nim, dlatego powierzchnia cieczy w kapilarze obniża się o

$$h = \frac{2\sigma_{cg} \cos \theta}{\rho g r}$$

Przykład 1: woda (25°C) w szklanej rurce o promieniu 1 mm:

$$\sigma_{cg} = 0.072 \text{ J/m}^2 \quad h = \frac{2 \cdot 0.072 \text{ J/m}^2 \cos 0^\circ}{10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 15 \text{ mm}$$

Przykład 2: rtęć (25°C) w szklanej rurce o promieniu 1 mm:

$$\sigma_{cg} = 0.486 \text{ J/m}^2 \quad h = \frac{2 \cdot 0.486 \text{ J/m}^2 \cos 130^\circ}{13.5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = -4.7 \text{ mm}$$

Stabilność kropeł

Rozważamy naczynie zawierające n moli wody, w postaci pary i cieczy (niekoniecznie w równowadze). Układ jest utrzymywany w stałej temperaturze i ciśnieniu.

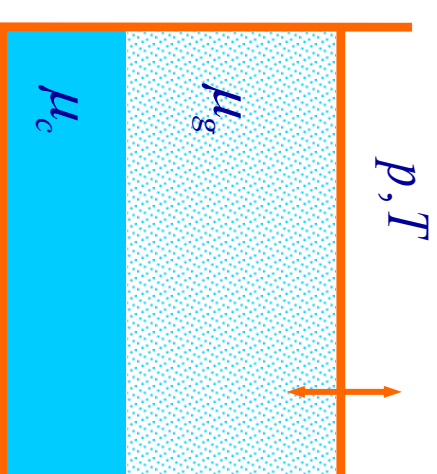
Funkcja Gibbsa układu:

$$G = n_g \mu_g + n_c \mu_c = n_c \mu_c + (n - n_c) \mu_g \\ = n \mu_g + n_c (\mu_c - \mu_g)$$

$$n_c = \frac{V_c}{v} = \frac{\rho}{M} V_c$$

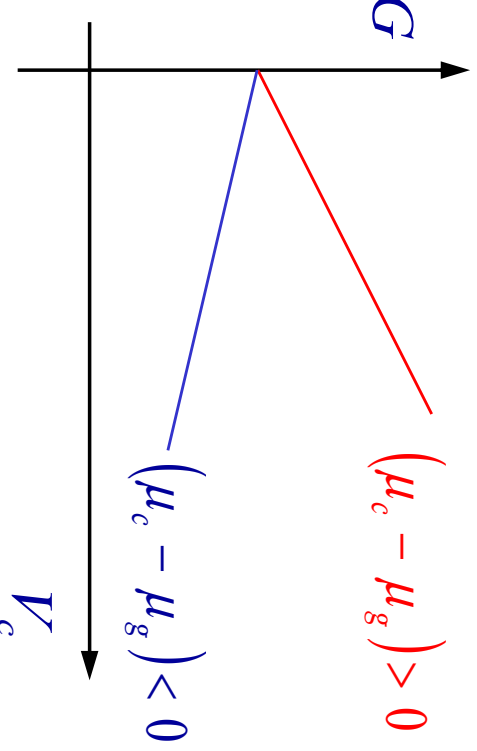
ρ – gęstość cieczy,

M – masa molowa cieczy



$$G = n \mu_g + \frac{\rho}{M} (\mu_c - \mu_g) V_c \quad \longrightarrow$$

G



Jeśli potencjał chemiczny cieczy jest większy niż pary, ciecz wyparuje. Gdy jest odwrotnie, cała para się skropli.

- Zbadamy jak zmieni się ten obraz, gdy ciecz będzie w formie kulistej kropli o promieniu r

Do funkcji Gibbsa dochodzi teraz człon związany z energią powierzchniową: $G_{\text{pow}} = \sigma A$

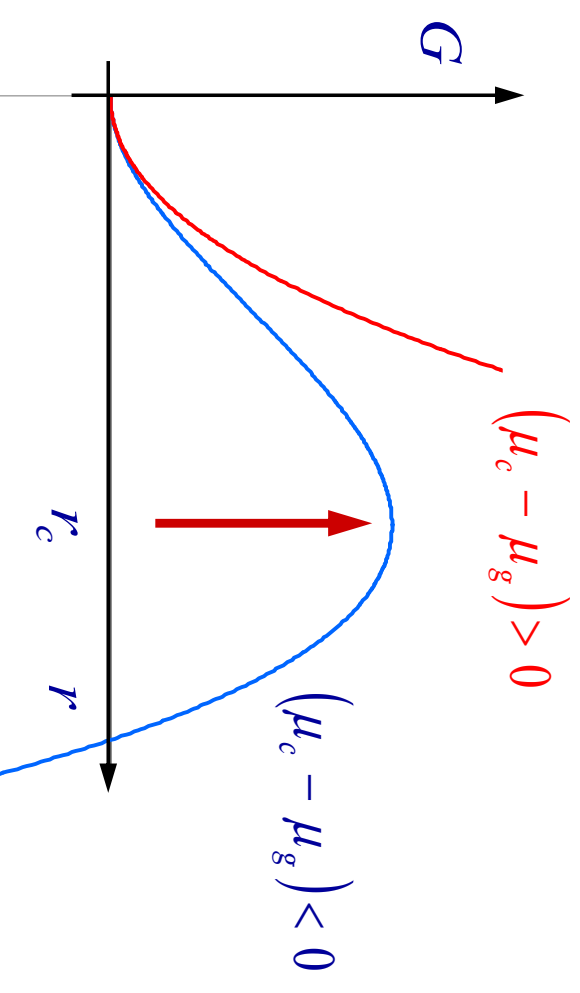
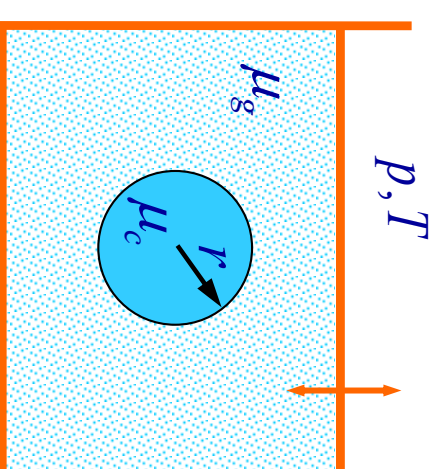
Mamy więc:

$$G = n\mu_g + \frac{\rho}{M}(\mu_c - \mu_g)V_c + \sigma A$$

$$= n\mu_g + \frac{4\pi\rho}{3M}(\mu_c - \mu_g)r^3 + 4\pi\sigma r^2$$

Gdy $\mu_c > \mu_g$, to tak jak poprzednio ciecz wyparuje

Ale gdy $\mu_c < \mu_g$ to kropla też wyparuje, jeśli jej promień będzie mniejszy od pewnej krytycznej wartości!



Obliczamy krytyczny promień kropki:

$$\frac{dG}{dr} = \frac{4\pi\rho}{M}(\mu_c - \mu_g)r^2 + 8\pi\sigma r = 0 \quad \Longrightarrow \quad r_c = -\frac{2\sigma M}{\rho(\mu_g - \mu_c)}$$

Pamiętamy, że

$$\mu_g(T, p) = \mu_g^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad \text{gdzie } p_0 \text{ jest dowolnie wybranym ciśnieniem odniesienia.}$$

Jako punkt odniesienia wybieramy ciśnienie, dla którego w temperaturze T płaska powierzchnia cieczy jest w równowadze ze swoją parą.

$$\text{Czyli dla } p_0 = p_{\text{nas}}(T) \quad \Longrightarrow \quad \mu_g^0 = \mu_c \quad \Longrightarrow \quad \mu_g - \mu_c = RT \ln \frac{p}{p_{\text{nas}}(T)},$$

wilgotność względna

$$\frac{p}{p_{\text{nas}}} \equiv \text{RH}$$

Wilgotność względna, to stosunek cząstkowego ciśnienia pary wodnej do ciśnienia pary nasyconej (czyli będącej w równowadze z płaską powierzchnią cieczy) w tej samej temperaturze.

➤ Krytyczny promień kropli:

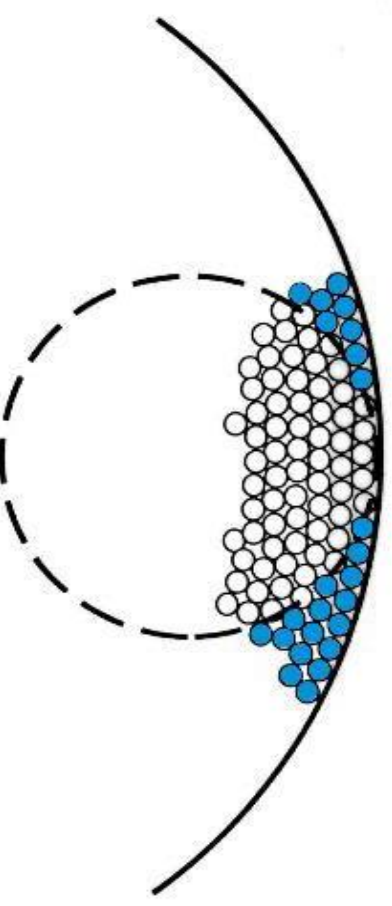
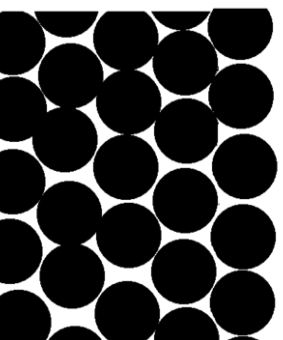
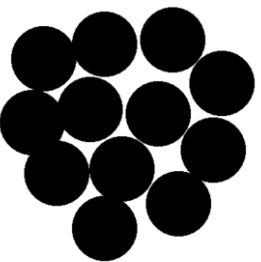
$$r_c = \frac{2\sigma M}{\rho(\mu_g - \mu_c)} = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln(RH)} \quad \text{wzór Kelvina}$$

$$\ln(RH) = \frac{2\sigma M}{\rho RT} \frac{1}{r_c} \quad \longrightarrow \quad p = p_{\text{nas}} \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho RT} \frac{1}{r_c}\right)$$

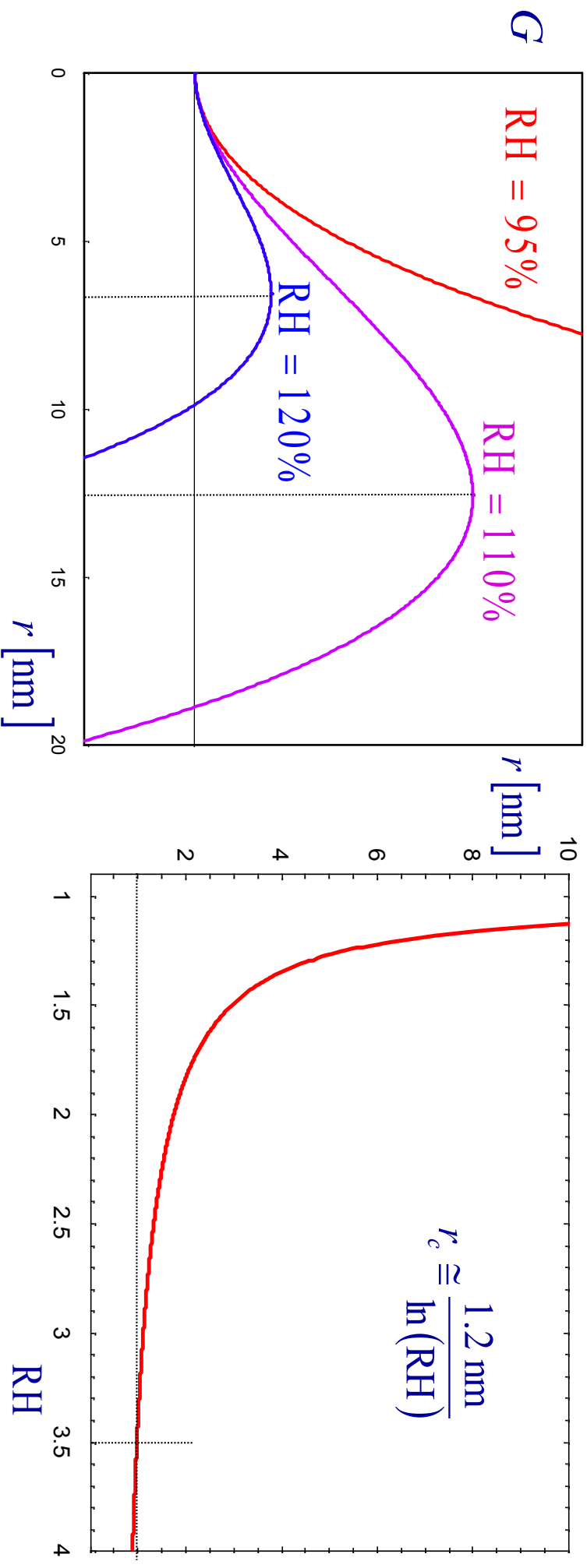
➤ Ciśnienie pary nad kroplą w punkcie równowagi (jest to równowaga nietrwała!) jest większe niż nad płaską powierzchnią cieczy.

Im mniejszy promień, tym mniej sąsiadów ma cząstka na powierzchni.

Tym łatwiej jest jej wyrwać się z cieczy (wyparować).



Przykład: woda w temperaturze 0°C $\sigma = 0.0756 \text{ J/m}^2$, $M = 18 \text{ g}$, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$



Nawet, gdy para wodna w powietrzu jest przesycona, krople nie mogą się utworzyć spontanicznie. Wymagałoby to nieprawdopodobnej fluktuacji gęstości pary.

W kropli o promieniu 1 nm mieści się ok. 2000 molekuł wody!

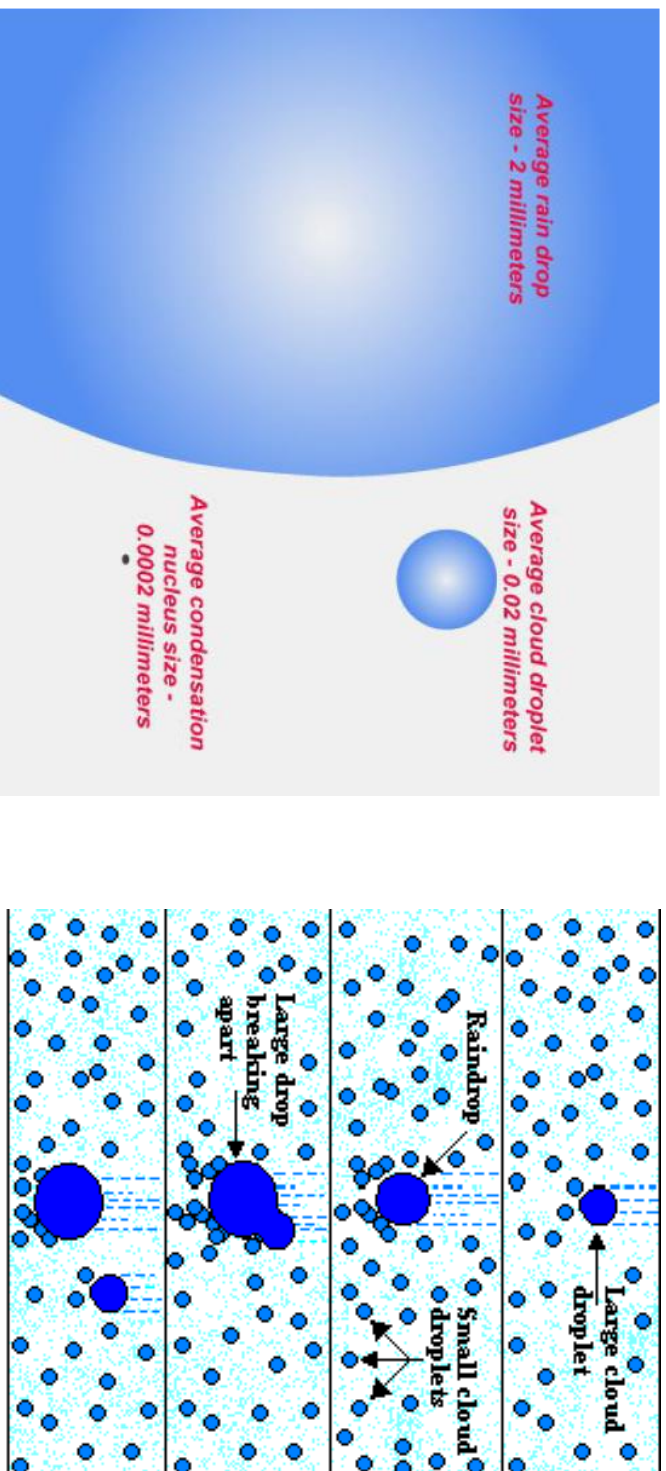
→ Chmury i deszcz nie są możliwe?!



$r \approx 1.5 \text{ cm}$, obwód $L \approx 9.42 \text{ cm}$ podziałka $L/60 \approx 1.5 \text{ mm}$

Średnica kropli ok. $1/15$ podziałki $\approx 0.1 \text{ mm}$

- Do wytworzenia się kropelek w chmurze potrzebne są jądra kondensacji, których rolę pełnią areozole, pyły, jony, cząstki soli, itp.



Kropla deszczu ma masę $\approx$ miliona kropeł chmurowych

Obecność substancji rozpuszczonych w wodzie (np. sól) obniża ciśnienie pary i ułatwia kondensację.

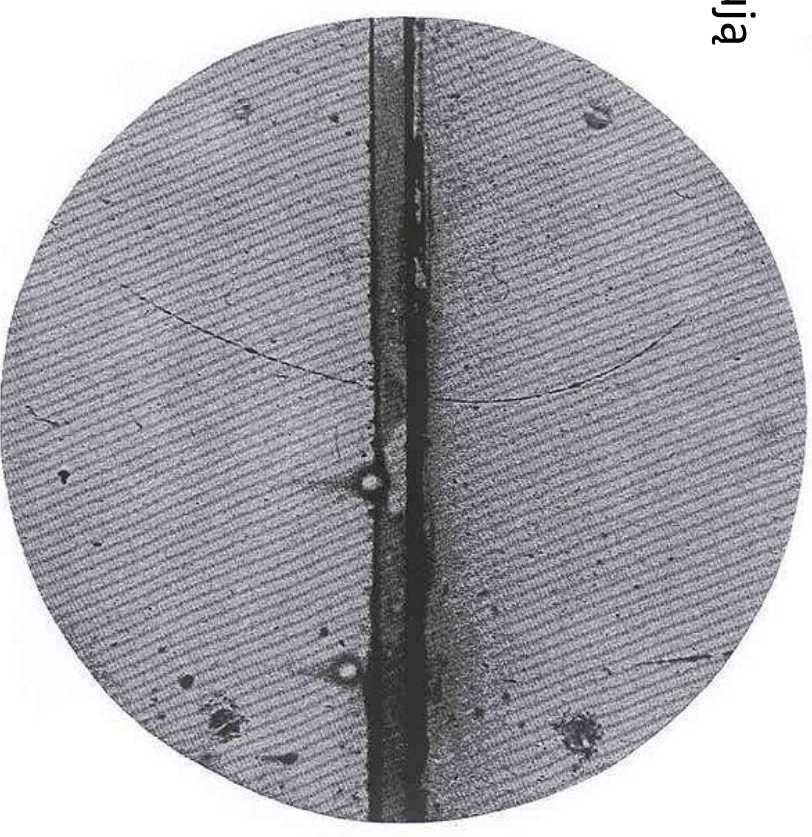
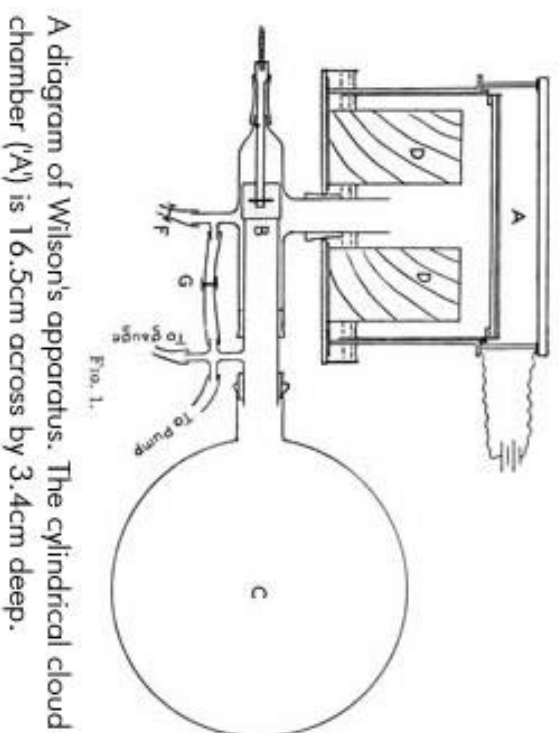
➔ Zakład Fizyki Atmosfery, IG: <http://www.igf.fuw.edu.pl/zfa/> 

➔ Pogoda na Pasteura: <http://metobs.igf.fuw.edu.pl/> 

 kondensacja kropeł, „chmury w piwie”

Komora mgłowa (Wilsona)

W przesyconej parze kropelki cieczy kondensują na jonach wytworzonych przez przelatującą cząstkę naładowaną



Pierwsza fotografia pozytonu

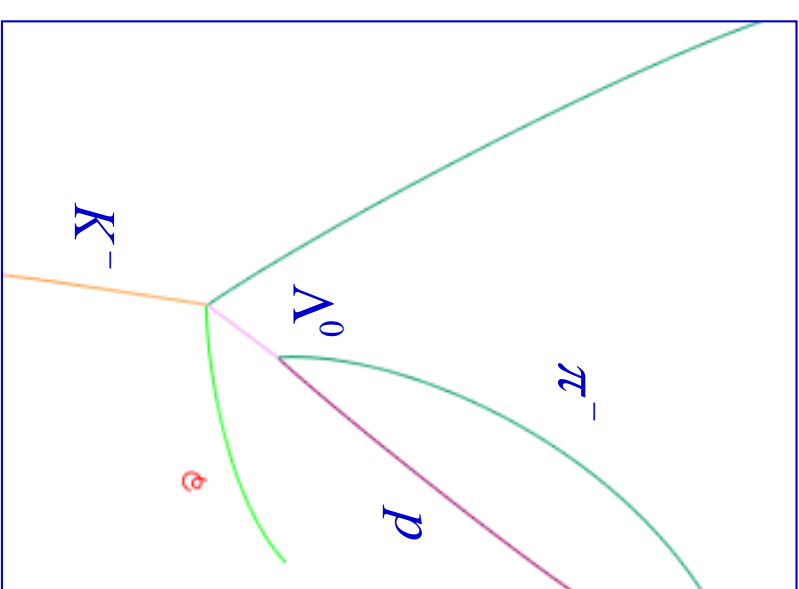
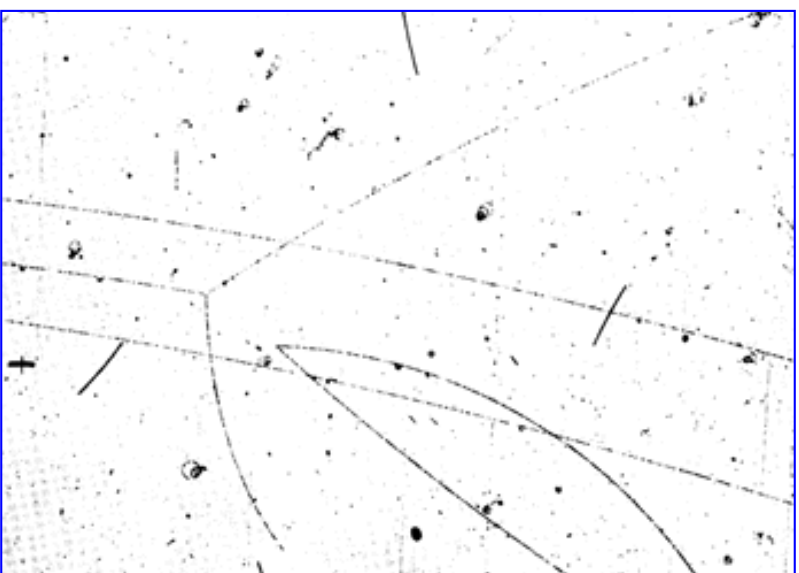
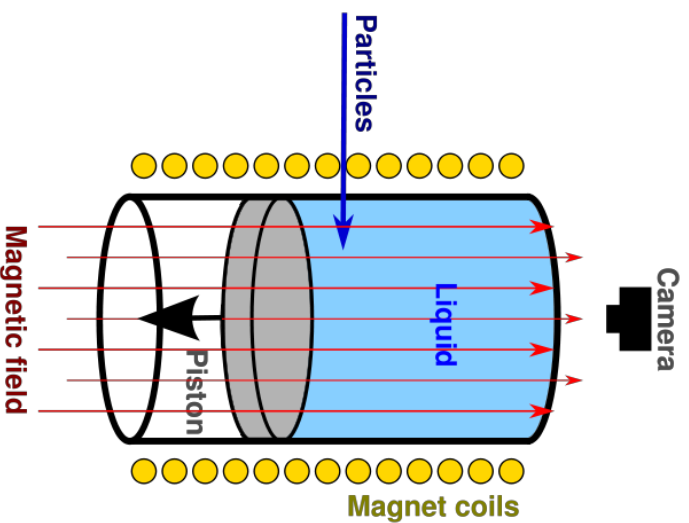
- Charles Wilson – pierwsza komora mgłowa 1900, Nagroda Nobla 1927
- Carl D. Anderson – odkrycie pozytonu 1932, Nagroda Nobla 1936



komora mgłowa

Komora pęcherzykowa (Glasera)

W przegrzanej cieczy pęcherzyki pary tworzą się na wokół jonów wytworzonych przez cząstkę naładowaną.



Wytworzenie i rozpad hiperonu Λ^0 w reakcji $K^- + p$ (CERN)

- Donald D. Glaser – konstrukcja komory 1952, Nagroda Nobla 1960
- Emilio Segre, Owen Chamberlain – odkrycie antyprotonu, Nagroda Nobla 1959
- Luis W. Alvarez – odkrycie wielu cząstek, Nagroda Nobla 1968