

Mieszaniny 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 (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**

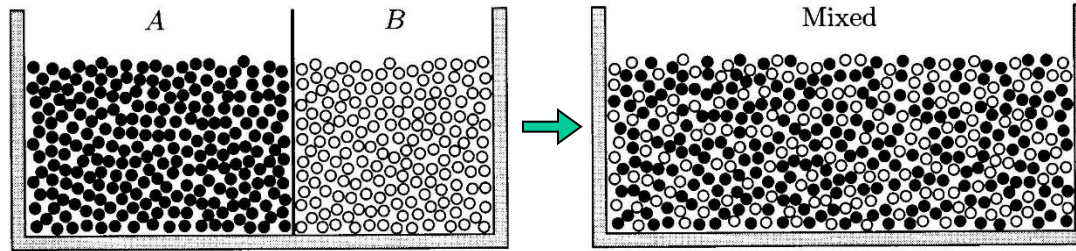
czyli ostatecznie, dla gazu doskonałego w mieszaninie:

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

gwiazdka oznacza wartość μ w stanie czystym.

Obraz ogólniejszy

Rozważmy mieszanie składników i związaną z tym zmianę entropii

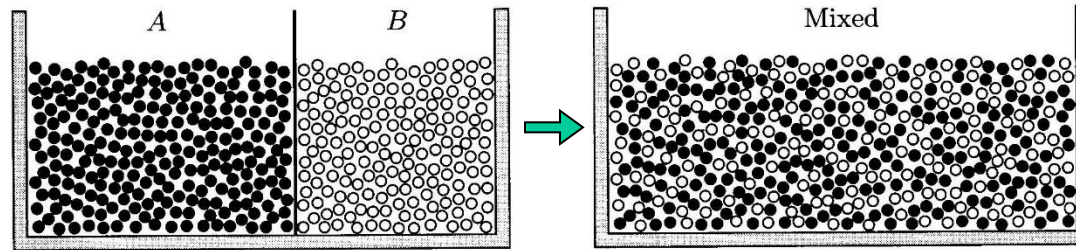


Rzeki Bodrog i Tisza spotykają się koło miasteczka Tokaj.



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

$$S = n C_V \ln(U / n) + n R \ln(V / n) + S_0$$

Całkowita zmiana entropii wynosi:

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

dla równych ciśnień i temperatur:

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

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

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

wprowadzamy ułamki molowe i dostajemy:

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

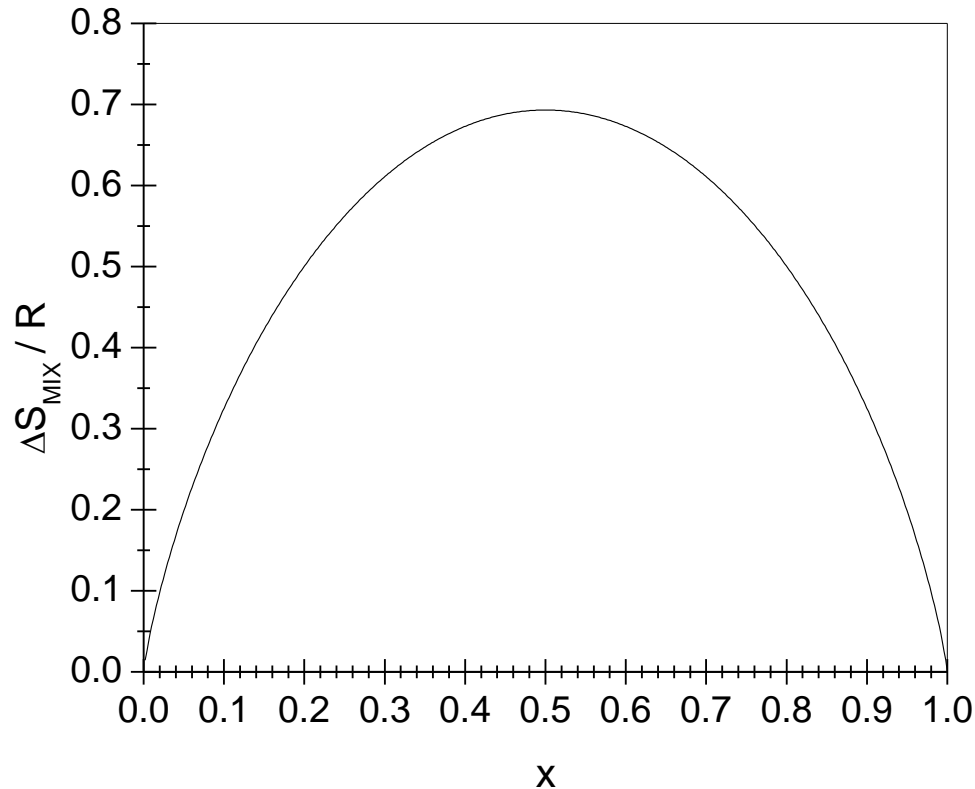
Można pokazać (zrobimy to później \Rightarrow **ćwiczenia**), że wyrażenie to jest słuszne nie tylko dla gazów doskonałych, ale także dla cieczy i ciał stałych, których cząsteczki są tej samej wielkości i nie wykazują żadnej preferencji co do swojego sąsiedztwa (oddziaływania A-A, B-B i A-B są takie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

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

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:

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

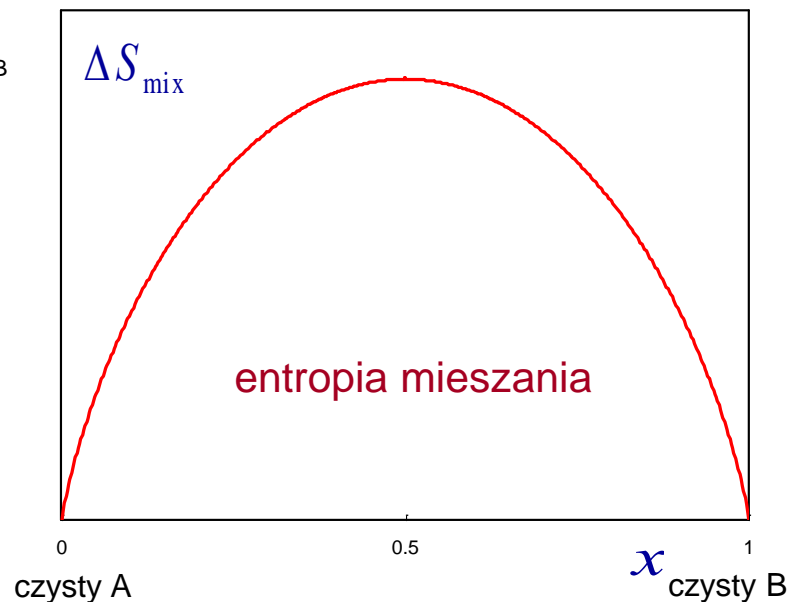
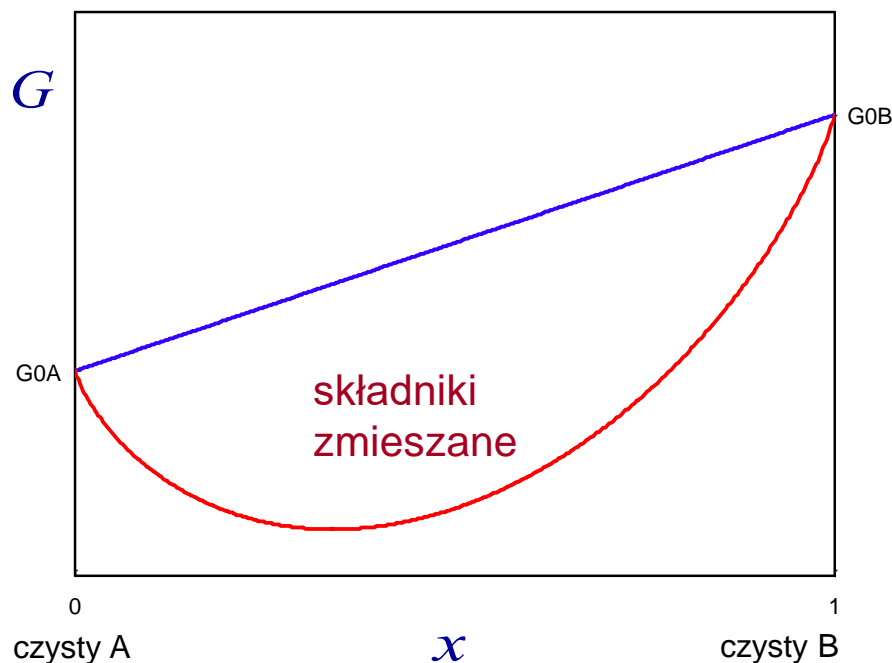
Potencjał chemiczny składnika w mieszaninie doskonałej (w roztworze doskonałym):

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

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

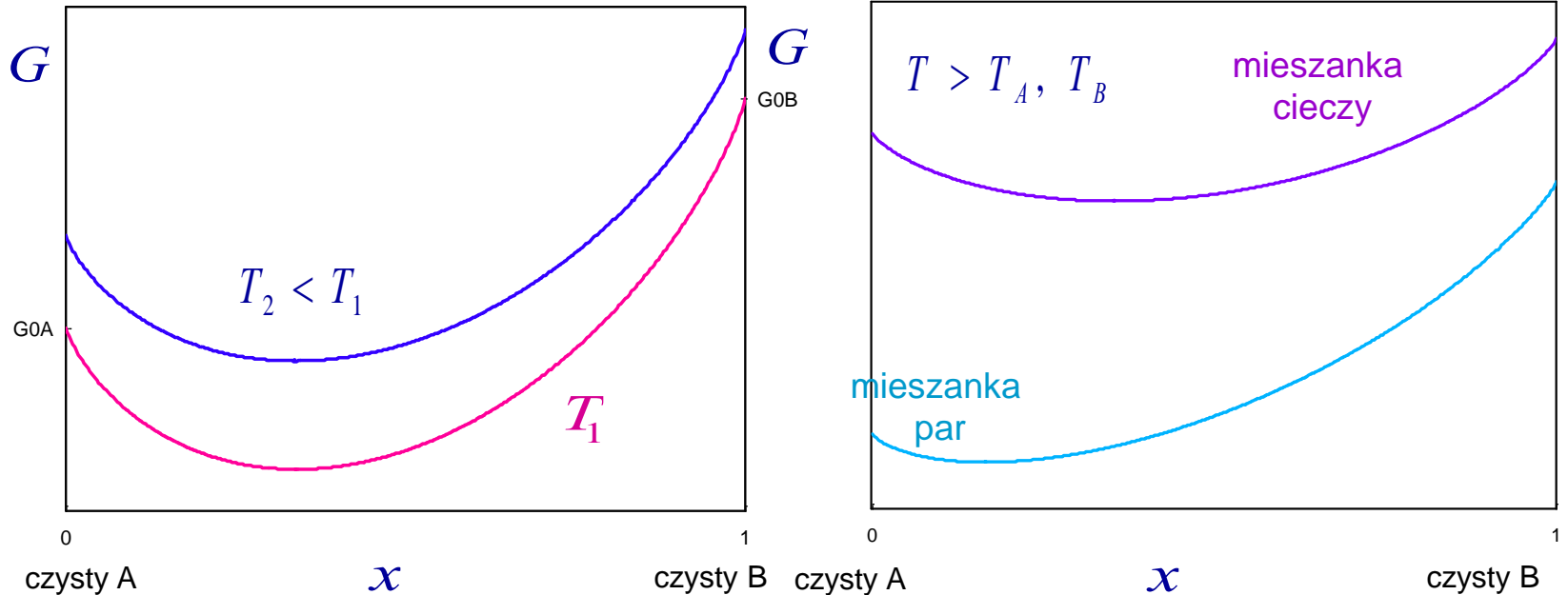
$$\Delta S_{\text{mix}} = -R [(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$$

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



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

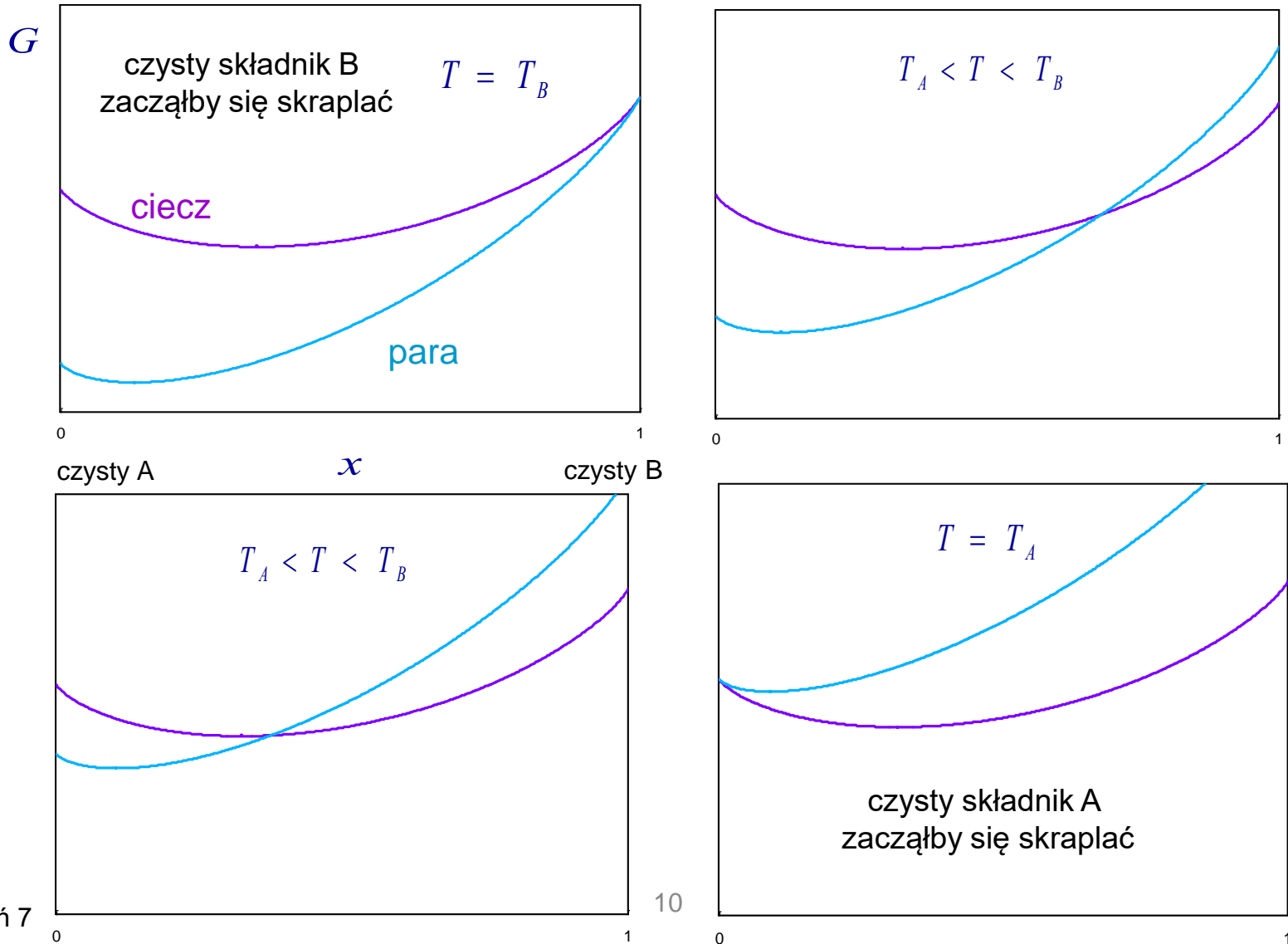
Pamiętamy, że: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ czyli, gdy temperatura maleje, G rośnie



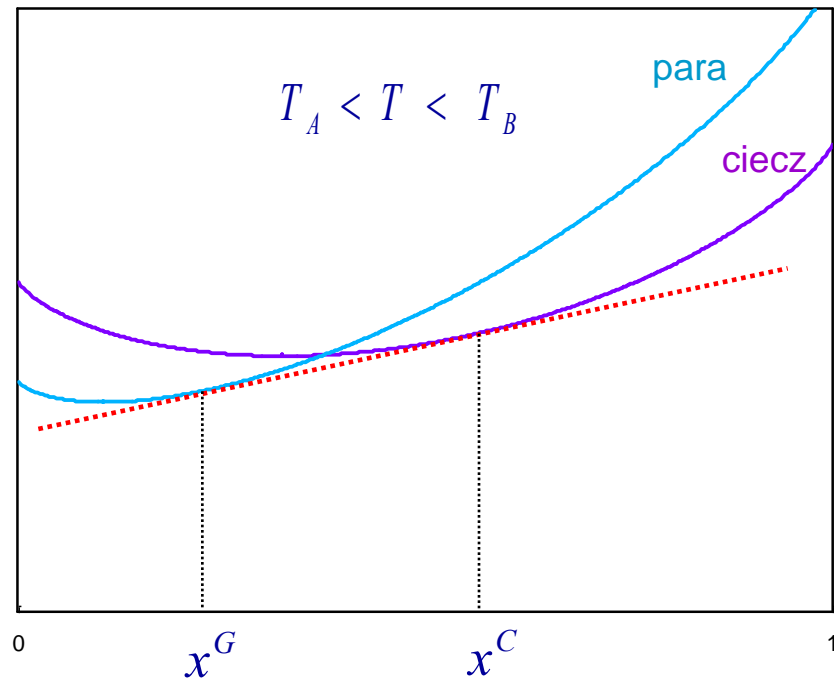
Temperatury skraplania obydwu składników (pod ciśnieniem normalnym): T_A, T_B

- 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)



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

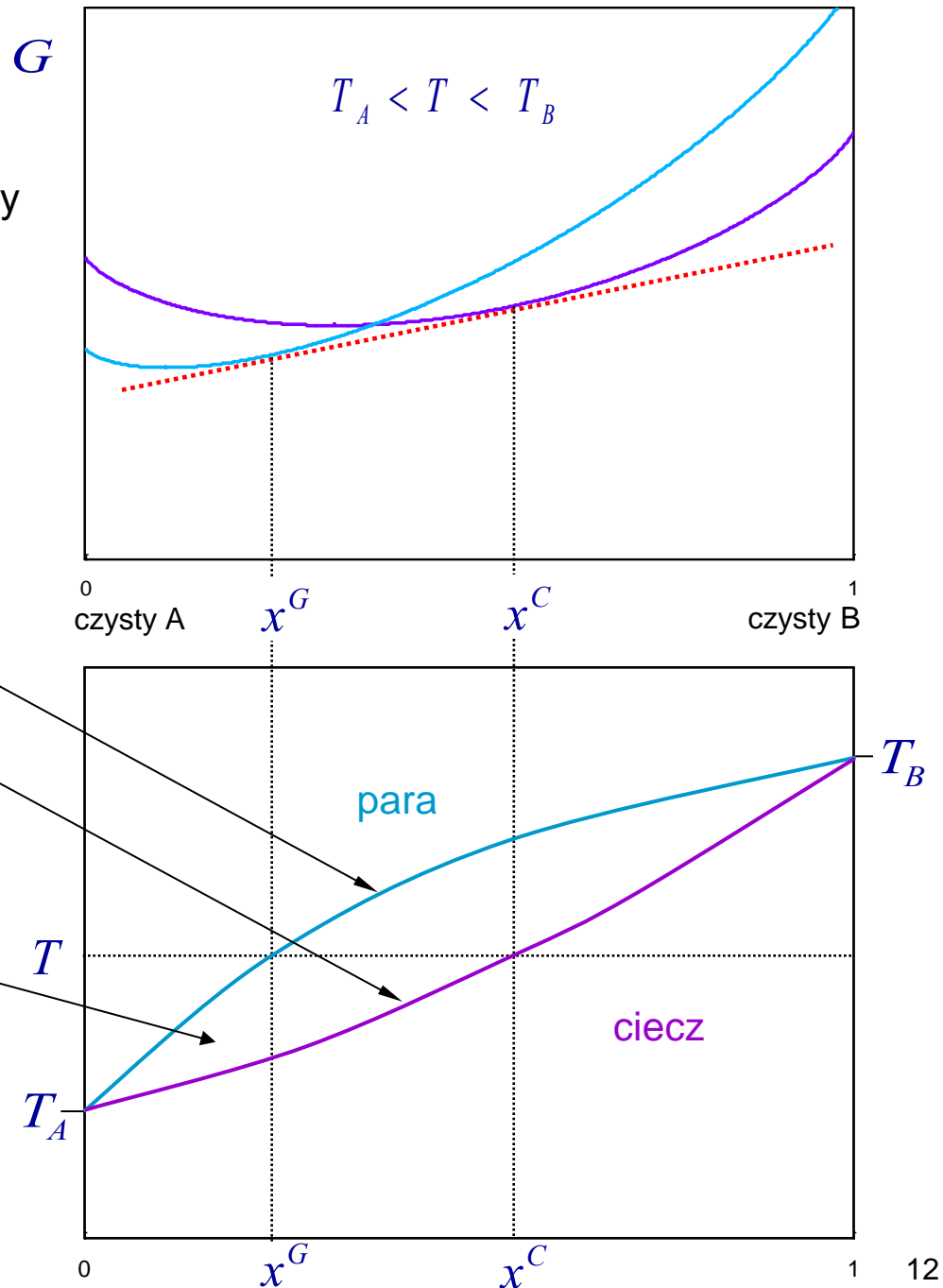


- Zauważmy, że styczna do obu wykresów leży poniżej nimi! To oznacza, że pomiędzy punktami stycznymi stanem równowagi jest taki stan, w którym występuje ciecz o składzie x^C i para o składzie x^G , które nie są zmieszane!

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 mieszkanką 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:

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

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

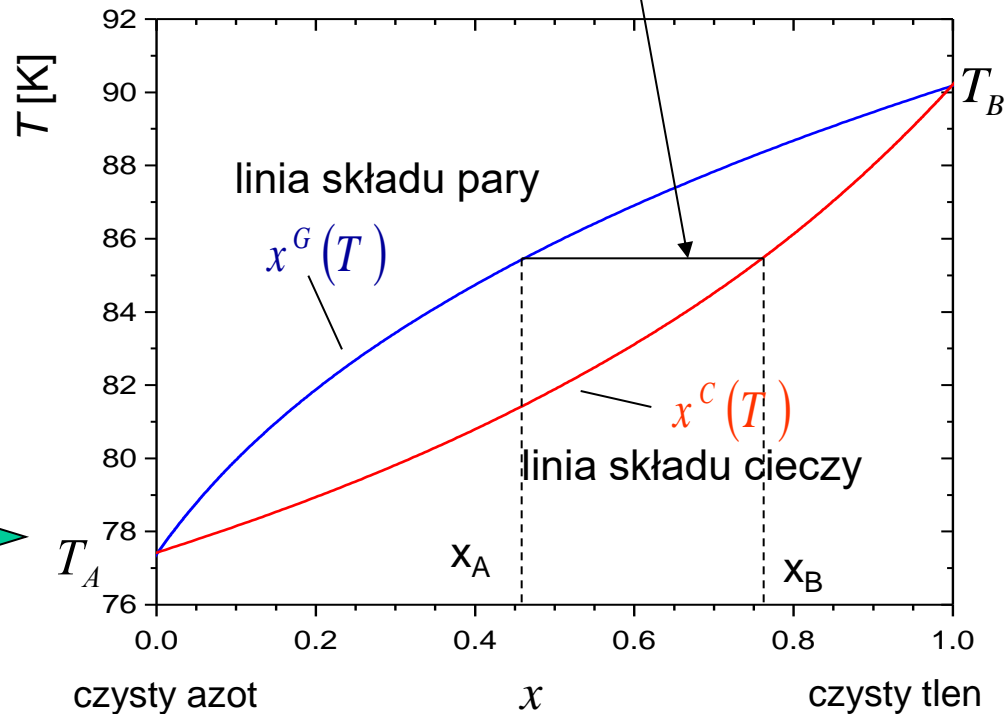
które można rozwiązać i otrzymać zależności $x^C(T)$, $x^G(T)$

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 



➤ Zobaczymy jak w tym obrazie wygląda skraplanie powietrza:

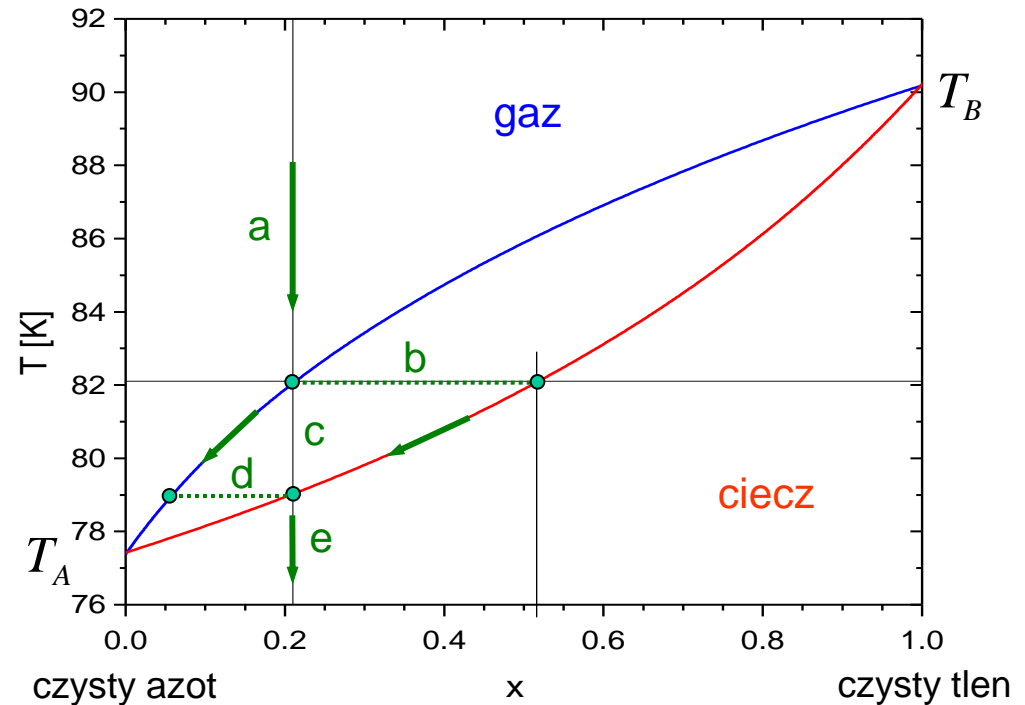
a) obniżamy temperaturę gazu, w którym jest 21% tlenu

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 obniżać temperaturę ciekłego powietrza, w którym jest 21% tlenu



Mieszanie w roztworze niedoskonałym

Jako przykład mieszaniny 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).

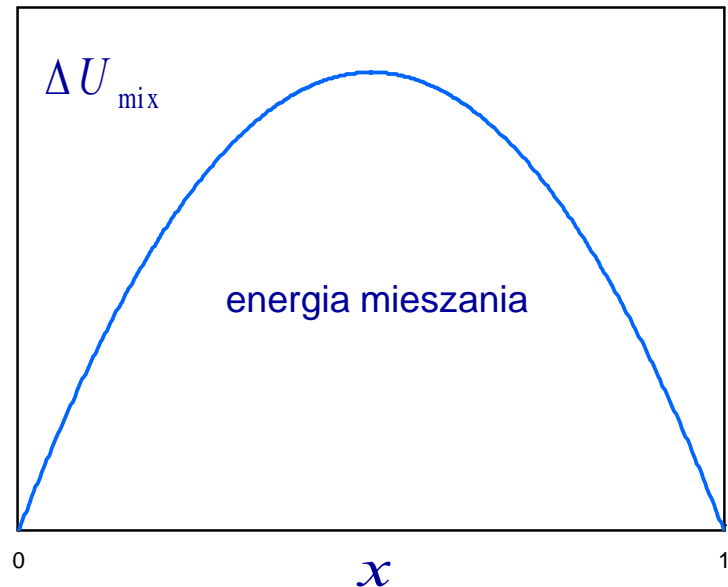
Wówczas do funkcji Gibbsa układu musimy dodać człon związany ze zmianą energii wewnętrznej wskutek mieszania:

$$G = G_{\text{nomix}} + \Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{nomix}} + \Delta U_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

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

Efekt ten możemy przybliżyć funkcją kwadratową:

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

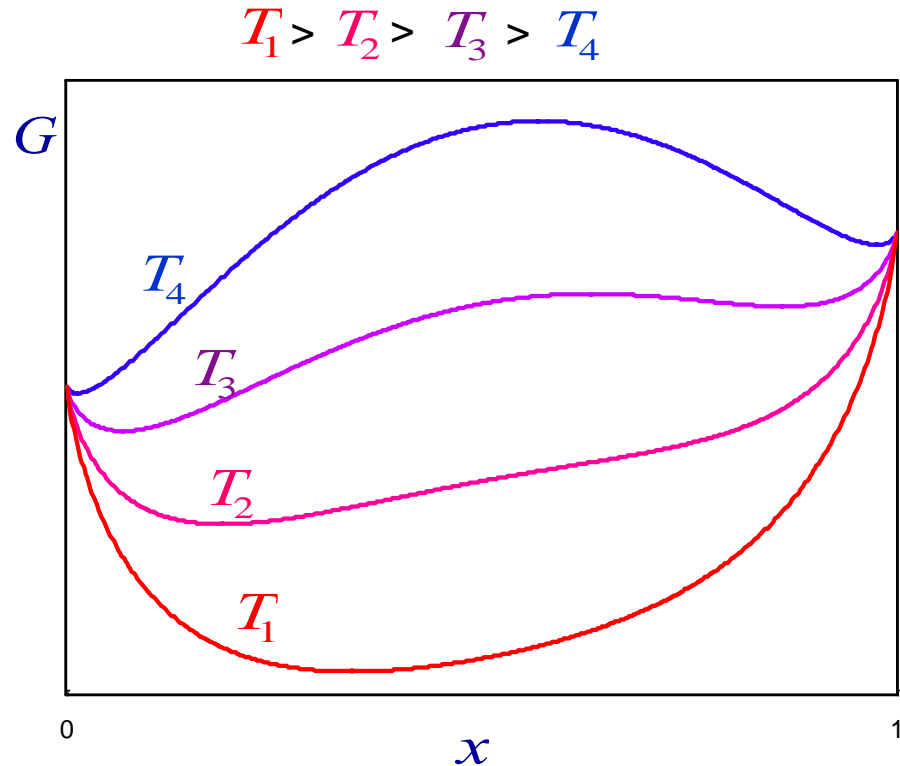


Funkcja Gibbsa ma wtedy postać:

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

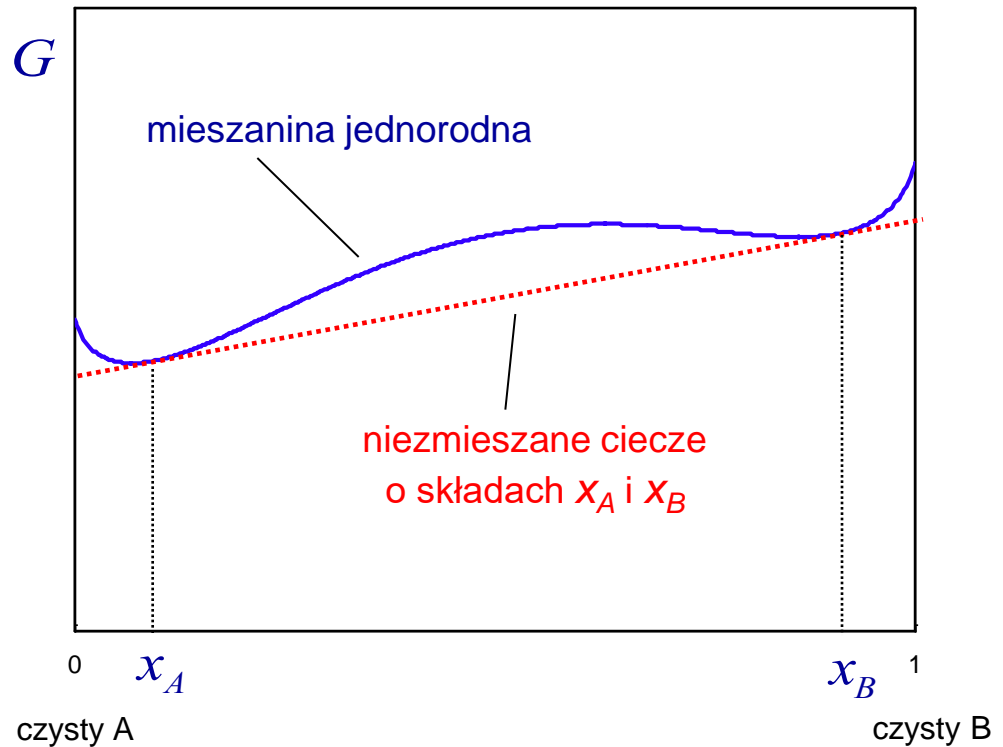
Jej postać istotnie zależy od temperatury.

- 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.

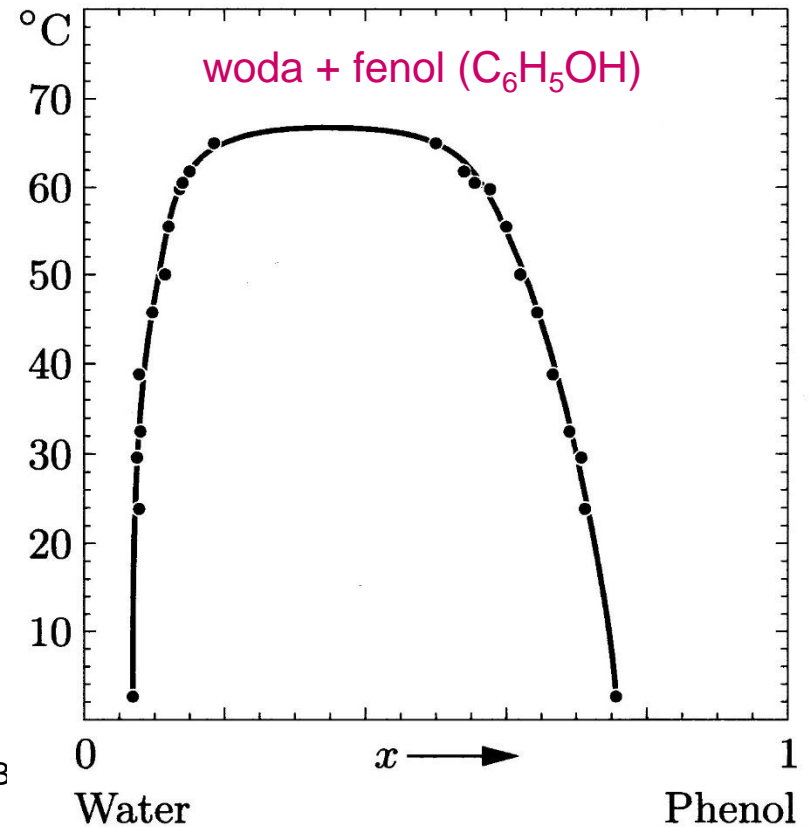
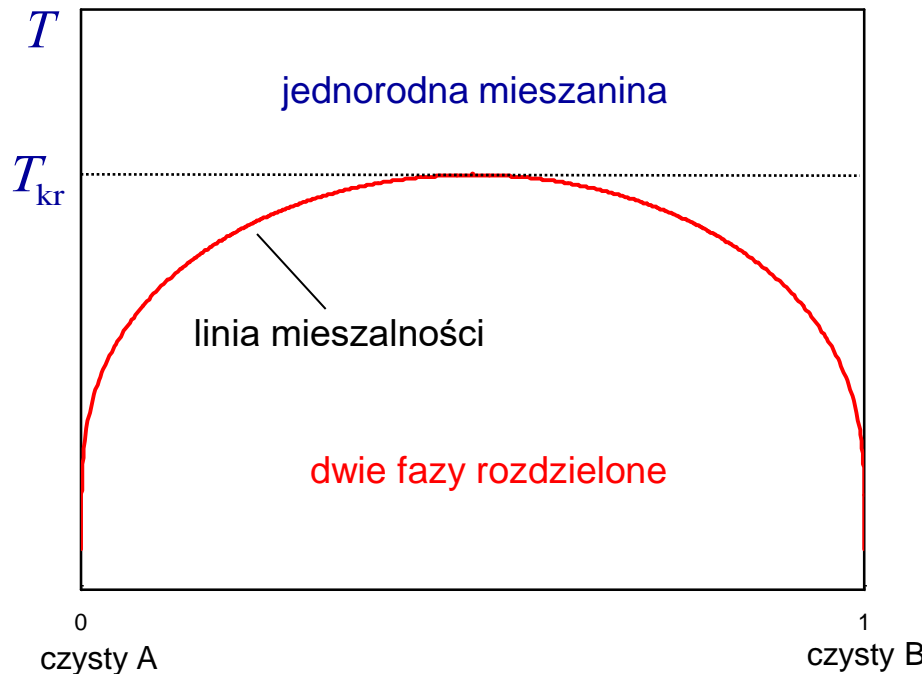


- Ponownie zauważamy, że gdy wykres „wybrzusza” się do góry, można poprowadzić styczną leżącą poniżej! Jak już wiemy oznacza to, że pomiędzy punktami stycznymi w stanie równowagi współistnieją dwie nie zmieszane ciecze o składach x_A i x_B .

- 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, $T_{kr} = 67\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 Jest to przykład roztworu z tzw. **luką mieszalności**

 rozpuszczanie fenolu

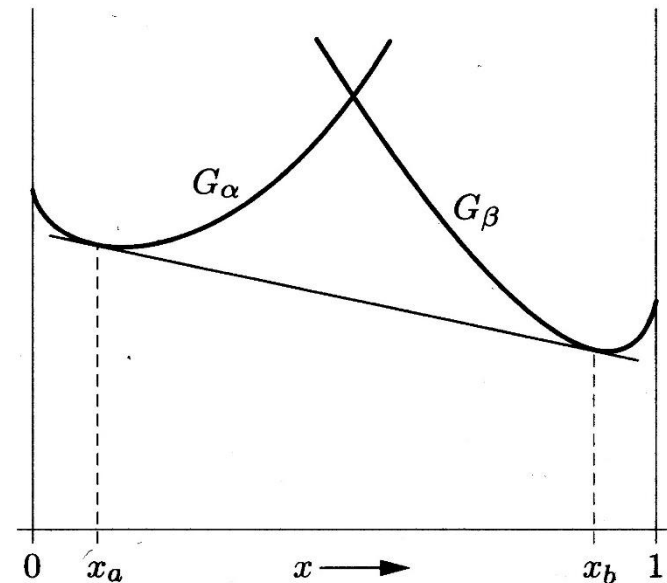
Układy eutektyczne

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 niez mieszana kombinacja kryształów a i b .



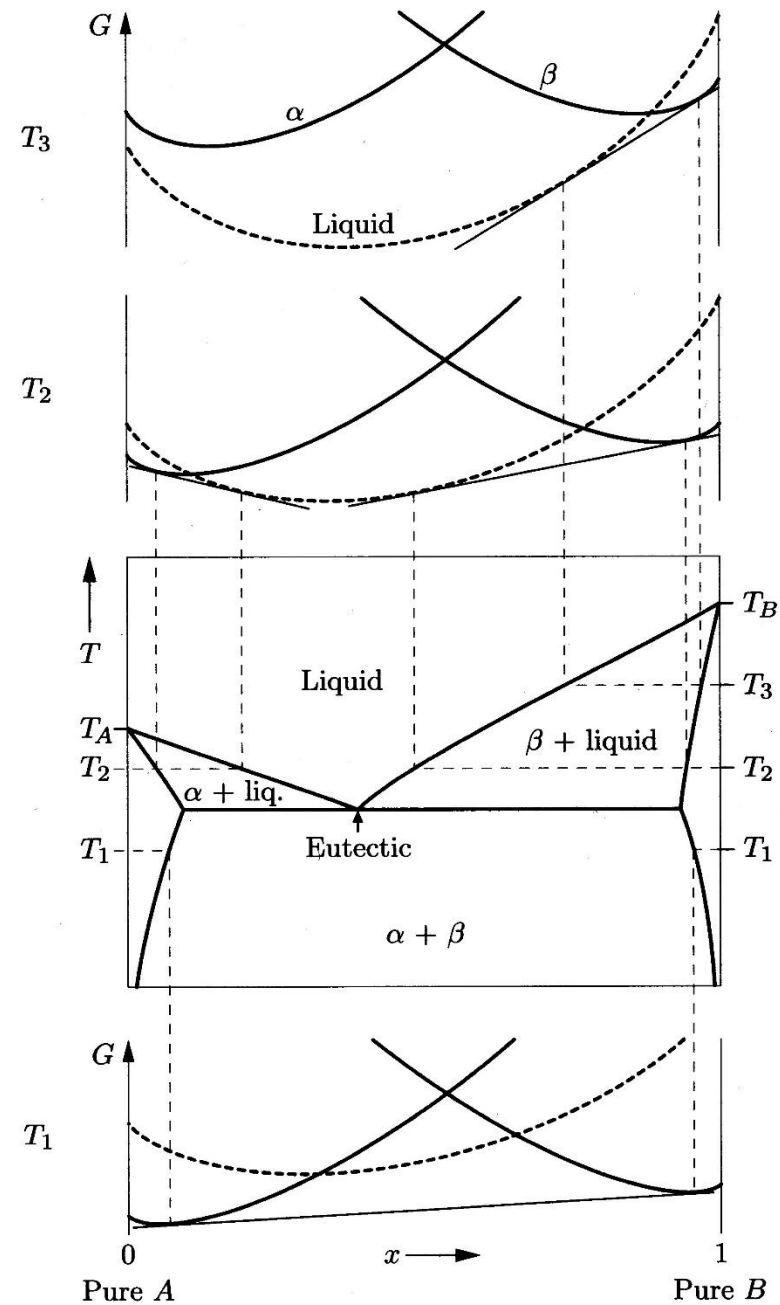
- Zbadamy zachowanie takiego układu, zakładając, że w stanie ciekłym oba składniki doskonale się mieszają.

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

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

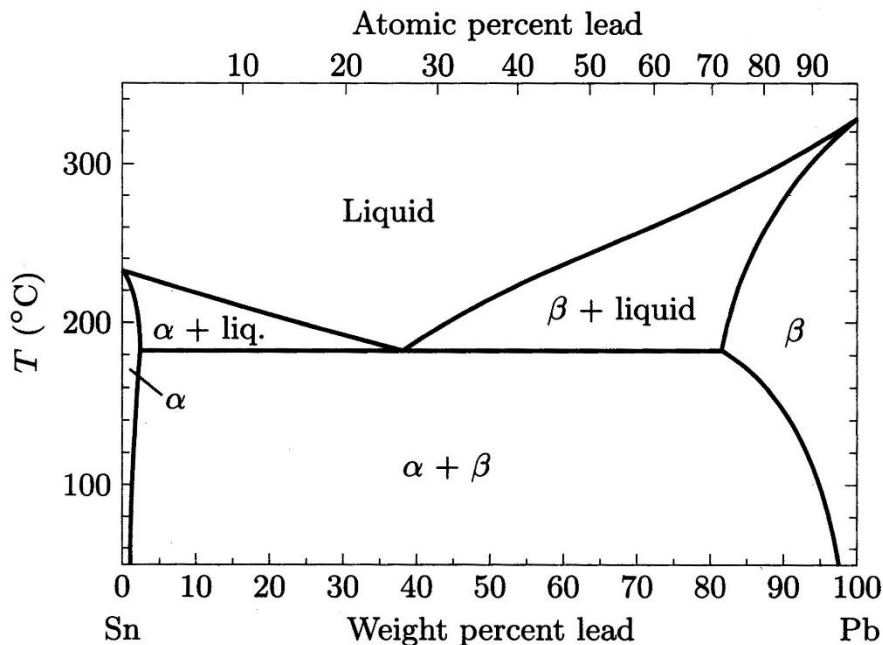
Otrzymujemy dość złożony diagram fazowy.

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**. Mieszanina faz stałych wydzielająca się w tym punkcie nazywa się **eutektykiem** (gr. *eutektos* – łatwo topliwy).



Przykłady eutektyków

Cyna i ołów



Temperatura topnienia:

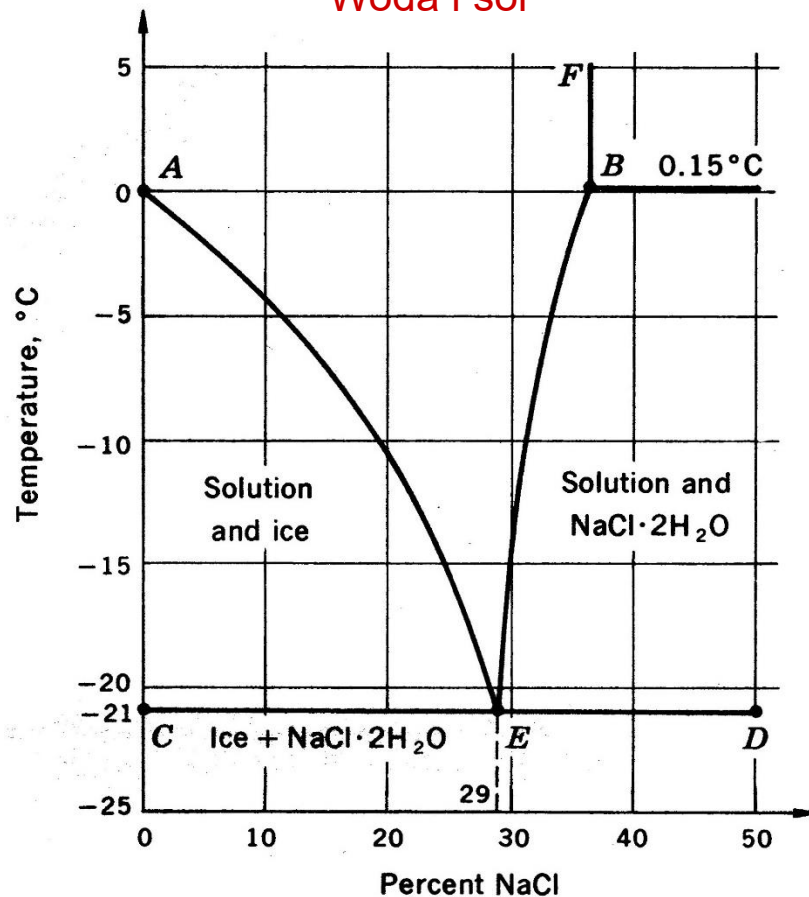
cyny – 231°C

ołowiu – 328°C

eutektyka – 183°C

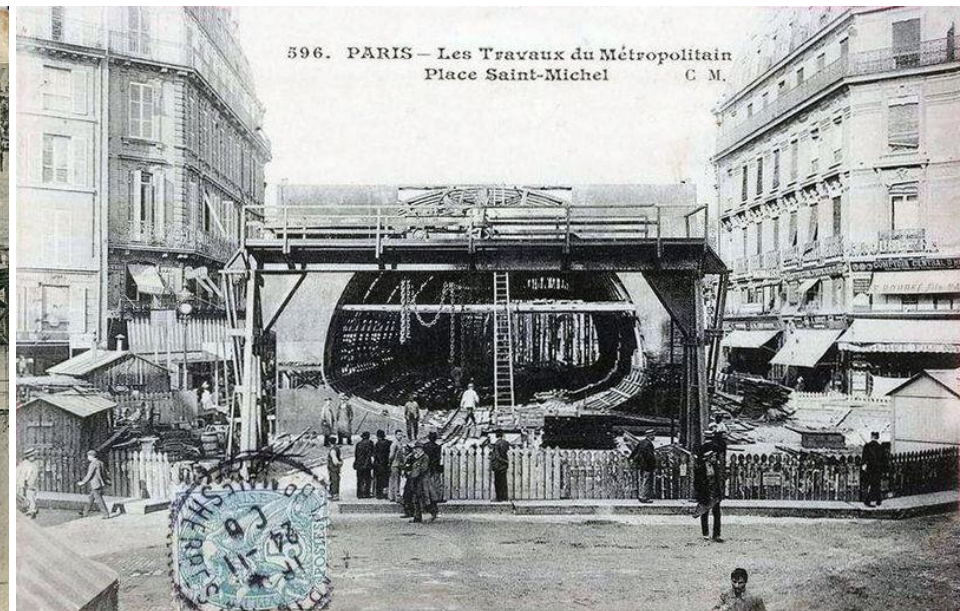
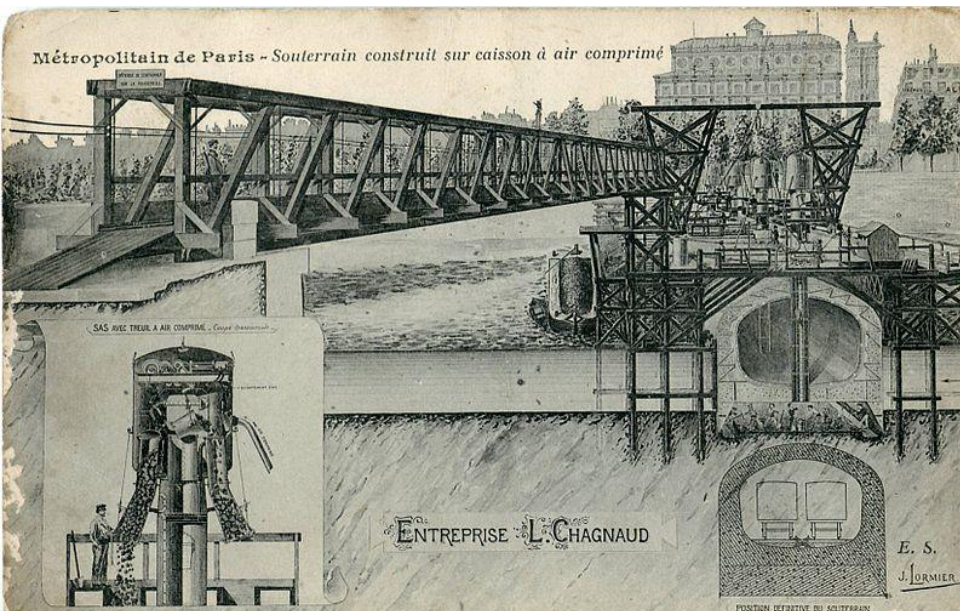
Wykorzystanie w cynie lutowniczej

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 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in dozens of tubes to stabilize the ground.^[4]



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

http://en.wikipedia.org/wiki/Paris_M%C3%A9tro_Line_4

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



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)**:

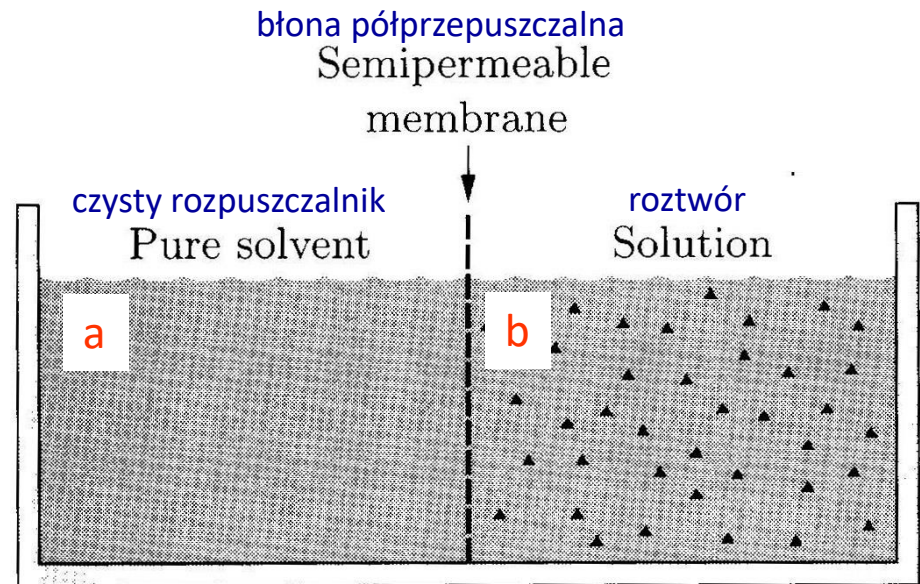
$$\mu^a = \mu^b$$

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

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

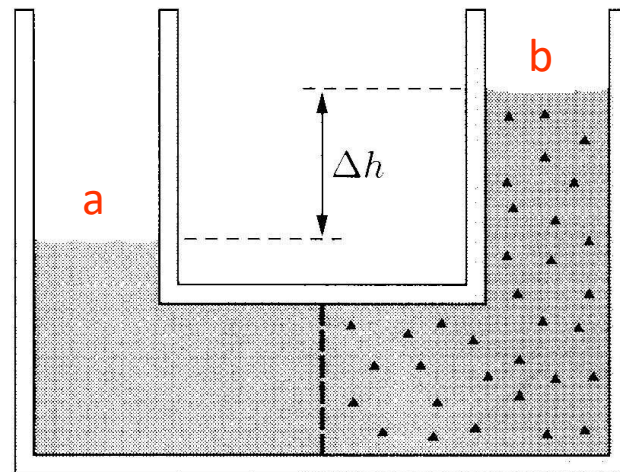
Ostatecznie:

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

wzór van't Hoffa



osmoza



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

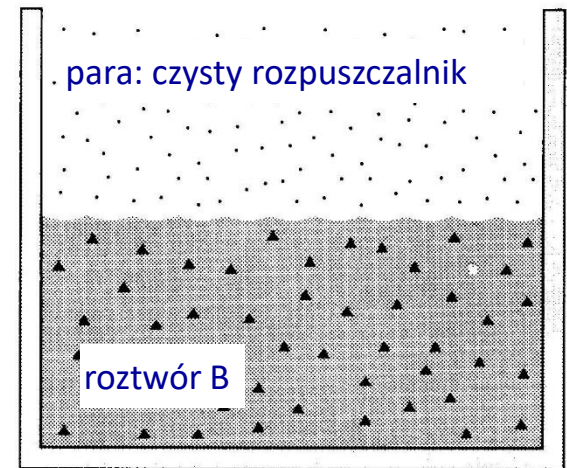
Masa molowa NaCl wynosi 23 g + 35.5 g = 58.5 g. Czyli 35 g to ok. 0.6 mola.

Zakładając, że wszystkie 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. Załóżmy dla prostoty, że substancja B jest nielotna, tzn. paruje tylko rozpuszczalnik. Załóżmy też, że ciśnienie jest stałe, np. normalne. Warunkiem wrzenia, czyli równowagi między fazą ciekłą i gazową rozpuszczalnika jest:



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

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

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

gdzie L jest ciepłem przemiany fazowej (parowania).

Łącząc ostatnie wyrażenia dostajemy:

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

A zatem temperatura wrzenia doskonałego roztworu o małym stężeniu wzrasta o:

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

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):

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

Wtedy:

$$T_w - T_0 \cong K_e m_B \quad K_e = \frac{M_A R T_0^2}{1000 \cdot L_w} \quad \text{stała ebullioskopowa}$$

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

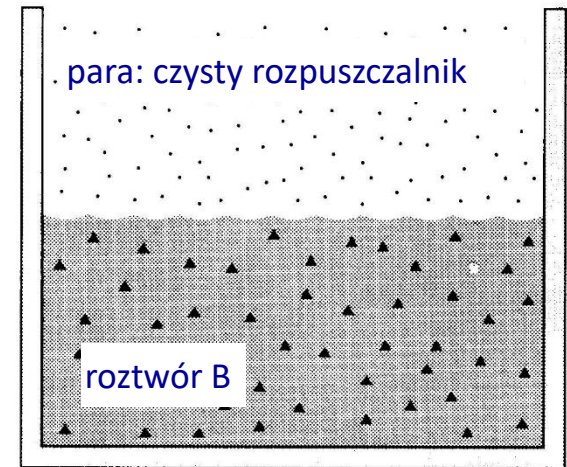
Rozważaliśmy doskonały roztwór nielotnej substancji B. Napisaliśmy warunek równowagi ciecz-para dla rozpuszczalnika:

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

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

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

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



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

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

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

$$(p - p_0) \frac{RT}{p_0} = -RT x_B \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\frac{p}{p_0} = 1 - x_B = x_A} \quad \text{prawo Raoula}$$

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. **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.