

Ćwiczenia rachunkowe z chemii fizycznej

**Równowagi fazowe w układach
wieloskładnikowych – właściwości
koligatywne**

Tomasz Lubera

Właściwości koligatywne

- Grupa zjawisk naturalnych niezależnych od rodzaju substancji rozpuszczonej a jedynie od jej ilości.
- Należą do nich:
 - obniżenie prężności pary,
 - podwyższenie temperatury wrzenia,
 - obniżenie temperatury krzepnięcia,
 - ciśnienie osmotyczne.
- Dotyczą one równowagi dwóch faz przy czym *substancja rozpuszczona* występuje tylko w jednej fazie a *rozpuszczalnik* w obu.

Stężenie molalne

- Stężenie molalne – liczba moli substancji rozpuszczonej ($i = II, III \dots$) w 1 kg rozpuszczalnika (I):

- $$b_i = \frac{n_i}{m_{\text{rozpuszczalnik}}} = \frac{n_i}{m_I} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$$

- Dla układu dwuskładnikowego:
$$b_{II} = \frac{n_{II}}{m_I} = \frac{x_{II} \times 1000 [\text{g/kg}]}{M_I(1-x_{II})}$$

- W przypadku dwuskładnikowych roztworów rozcieńczonych gdy $n_{II} \ll n_I$:

- $$x_{II} = \frac{n_{II}}{n_I + n_{II}} \cong \frac{n_{II}}{n_I}$$

- $$b_{II} [\text{mol/kg}] = \frac{n_{II} [\text{mol}] \times 1000 [\text{g/kg}]}{m_I [\text{g}]} = \frac{n_{II} [\text{mol}] \times 1000 [\text{g/kg}]}{n_I [\text{mol}] M_I [\text{g/mol}]} \cong x_{II} \times \frac{1000 [\text{g/kg}]}{M_I [\text{g/mol}]}$$

Współczynnik izotoniczny Van't Hoffa

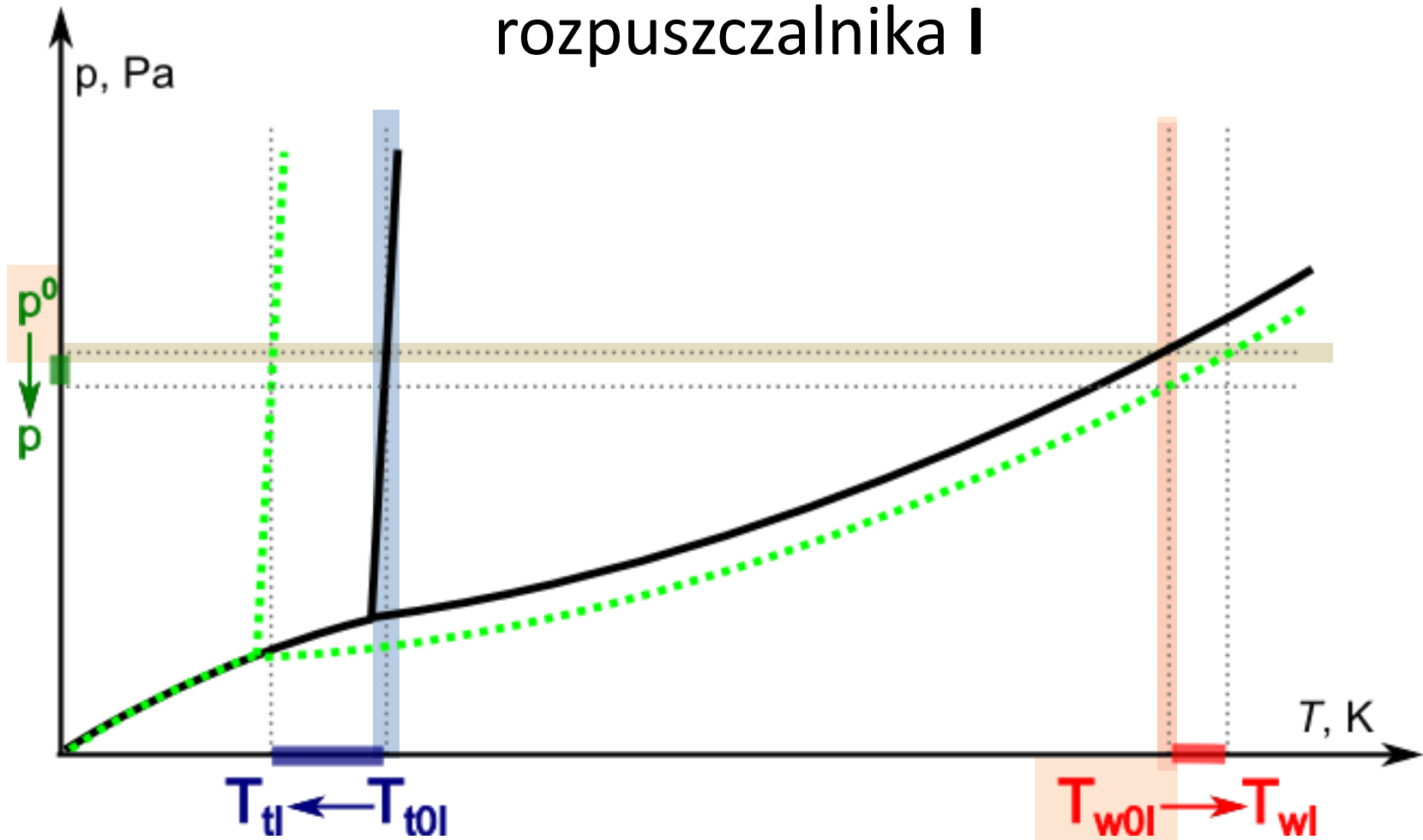
- Gdy substancja II ulega dysocjacji zwiększa się liczba indywidualów chemicznych obecnych w roztworze:
 - Dysocjacja substancji II o formalnej molalności b opisana stopniem dysocjacji α na $n=m+1$ indywidualów:
 - $H_m A \rightleftharpoons m H^+ + A^{m-}$
 - Liczba indywidualów zdysocjowanych: $bn\alpha$
 - Liczba indywidualów niezdisocjowanych: $b(1 - \alpha)$
 - Razem: $bn\alpha + b - b\alpha = b[1 + \alpha(n - 1)]$
 - Współczynnik izotoniczny Van't Hoffa dla dysocjacji:
 $i = [1 + \alpha(n - 1)]$

Współczynnik izotoniczny Van't Hoffa

- Gdy substancja II ulega asocjacji zmniejsza się liczba indywidualów chemicznych obecnych w roztworze:
 - Asocjacja n cząsteczek substancji II o formalnej molalności b opisana stopniem asocjacji α :
 - $nH_mA \rightleftharpoons (H_mA)_n$
 - Liczba indywidualów zasocjowanych: $b\alpha/n$
 - Liczba indywidualów niezasocjowanych: $b(1 - \alpha)$
 - Razem: $b\alpha/n + b - b\alpha = b[1 + \alpha(1/n - 1)]$
 - Współczynnik izotoniczny Van't Hoffa dla asocjacji:
 $i = [1 + \alpha(1/n - 1)]$

Modyfikacje przemian fazowych

- Skutki dodania substancji nielotnej II do rozpuszczalnika I



Obniżenie prężności pary

- Z prawa Raoult'a i Daltona:
 - $p_c = x_I p_{0I} + x_{II} p_{0II}$
- Gdy substancja II jest nielotna ($p_{0II} = 0$) to:
 - $p_c = x_I p_{0I}$
- Obniżenie prężności pary I nad roztworem II w I w stosunku do prężności pary rozpuszczalnika I wynosi:
 - $\frac{\Delta p_I}{p_{0I}} = \frac{p_{0I} - p_c}{p_{0I}} = \frac{p_{0I} - x_I p_{0I}}{p_{0I}} = 1 - x_I = x_{II}$ czyli: $\frac{\Delta p_I}{p_{0I}} = x_{II}$
- Zastosowanie:
 - wyznaczanie masy molowej substancji II

Podwyższenie temperatury wrzenia

- Obniżenie prężności pary I nad roztworem II w I skutkuje podniesieniem temperatury wrzenia roztworu II w I w stosunku do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika I = **EBULIOSKOPIA**

- Dla rozpuszczalnika I:

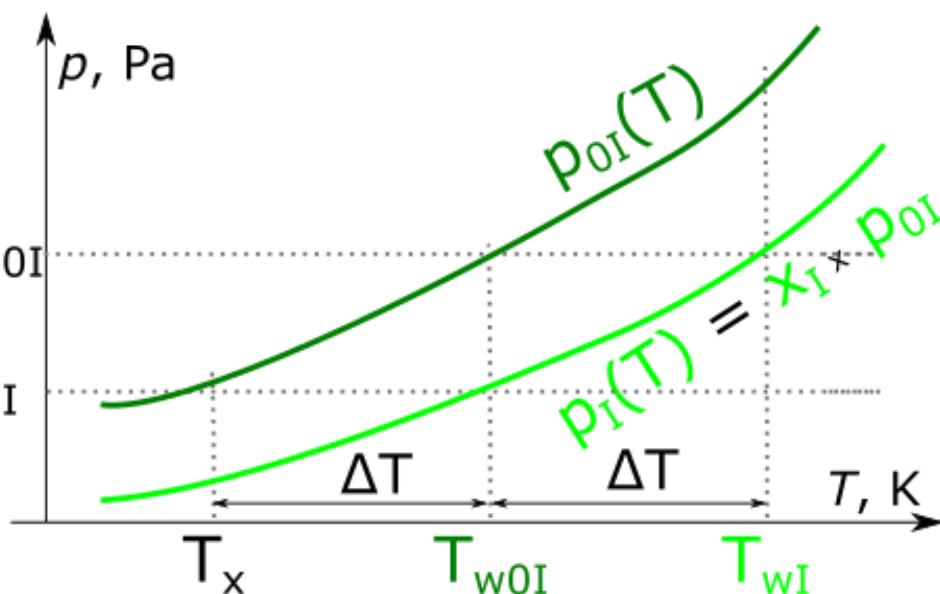
$$\bullet \int_{p_I}^{p_{I0}} d \ln p = \frac{\Delta H_{pI}}{R} \int_{T_x}^{T_{w0I}} \frac{dT}{T^2}$$

$$\bullet \ln \frac{p_{I0}}{p_I} = -\frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{w0I}} - \frac{1}{T_x} \right)$$

- Gdy linie są równoległe to dla roztworu II w I:

$$\bullet \ln \frac{p_{I0}}{p_I} = -\frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{wI}} - \frac{1}{T_{w0I}} \right) \Rightarrow \ln \frac{p_I}{p_{I0}} = \frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{wI}} - \frac{1}{T_{w0I}} \right) \Rightarrow$$

$$\bullet \ln \frac{p_{I0} x_I}{p_{I0}} = \frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{wI}} - \frac{1}{T_{w0I}} \right) \Rightarrow \ln x_I = \frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{wI}} - \frac{1}{T_{w0I}} \right)$$



Stała ebullioskopowa K_{eI}

$$\ln \frac{p_{I0}}{p_I} = -\frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{wI}} - \frac{1}{T_{w0I}} \right)$$

$$\bullet \ln \frac{p_{I0}}{p_I} \approx \frac{p_{I0}}{p_I} - 1 = \frac{p_{I0} - p_I}{p_I}$$

$$\approx \frac{p_{I0} - p_I}{p_{I0}} = \frac{p_{I0} - p_{I0}x_I}{p_{I0}}$$

$$= 1 - x_I = x_{II}$$

$$\bullet -\frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{wI}} - \frac{1}{T_{w0I}} \right) =$$

$$\frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{w0I}} - \frac{1}{T_{wI}} \right) =$$

$$\frac{\Delta H_{pI}}{R} \times \frac{T_{wI} - T_{w0I}}{T_{w0I}T_{wI}} \approx \frac{\Delta H_{pI}\Delta T_w}{T_{w0I}^2 R}$$

$$x_{II} = \frac{\Delta H_{pI}\Delta T_w}{T_{w0I}^2 R}$$

Skoro $x_{II} = b_{II} \times \frac{M_I}{1000}$ to $\Delta T_w = b_{II} \times \frac{T_{w0I}^2 R M_I}{1000 \Delta H_{pI}}$ gdy $K_{eI} = \frac{T_{w0I}^2 R M_I}{1000 \Delta H_{pI}} \left[\frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \right]$

$$\Delta T_w = b_{II} K_{eI}$$

Obniżenie temperatury topnienia

- Obniżenie temperatury topnienia roztworu II w I w stosunku do temperatury topnienia czystego rozpuszczalnika I = **KRIOSKOPIA**

- Sublimacja (punkt potrójny):

$$\bullet \ln \frac{p_{30I}}{p_{3I}} = -\frac{\Delta H_{sI}}{R} \left(\frac{1}{T_{30I}} - \frac{1}{T_{3I}} \right)$$

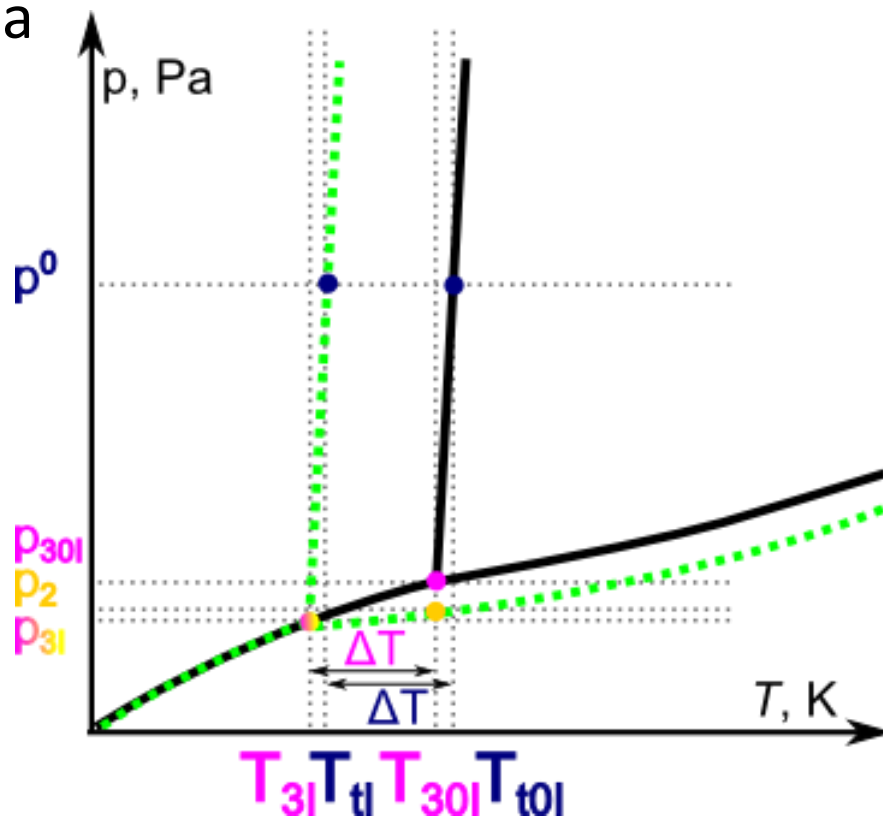
- Parowanie (temperatura punktu potrójnego):

$$\bullet \ln \frac{p_2}{p_{3I}} = -\frac{\Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{30I}} - \frac{1}{T_{3I}} \right)$$

- Odejmujemy od siebie powyższe równania:

$$\bullet \ln \frac{p_{30I}}{p_2} = -\frac{\Delta H_{sI} - \Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{30I}} - \frac{1}{T_{3I}} \right) \rightarrow \ln \frac{p_2}{p_{30I}} = \frac{\Delta H_{tI}}{R} \left(\frac{1}{T_{30I}} - \frac{1}{T_{3I}} \right) \rightarrow$$

$$\bullet \ln \frac{p_{I0}x_I}{p_{I0}} = \frac{\Delta H_{tI}}{R} \left(\frac{1}{T_{t0I}} - \frac{1}{T_{tI}} \right) \rightarrow \ln x_I = \frac{\Delta H_{tI}}{R} \left(\frac{1}{T_{t0I}} - \frac{1}{T_{tI}} \right)$$



Stała krioskopowa K_{kI}

$$\ln \frac{p_{30I}}{p_2} = -\frac{\Delta H_{sI} - \Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{30I}} - \frac{1}{T_{3I}} \right)$$

$$\bullet \ln \frac{p_{30I}}{p_2} \approx \frac{p_{30I}}{p_2} - 1 = \frac{p_{30I} - p_2}{p_2}$$

$$\approx \frac{p_{30I} - p_2}{p_{30I}} = \frac{p_{30I} - p_{30I}x_I}{p_{30I}}$$

$$= 1 - x_I = x_{II}$$

$$\bullet -\frac{\Delta H_{sI} - \Delta H_{pI}}{R} \left(\frac{1}{T_{30I}} - \frac{1}{T_{3I}} \right) =$$

$$\frac{\Delta H_{tI}}{R} \left(\frac{1}{T_{3I}} - \frac{1}{T_{30I}} \right) =$$

$$\frac{\Delta H_{tI}}{R} \left(\frac{1}{T_{tI}} - \frac{1}{T_{t0I}} \right) =$$

$$\frac{\Delta H_{tI}}{R} \times \frac{T_{t0I} - T_{tI}}{T_{t0I}T_{tI}} \approx \frac{\Delta H_{tI}\Delta T_k}{T_{t0I}^2 R}$$

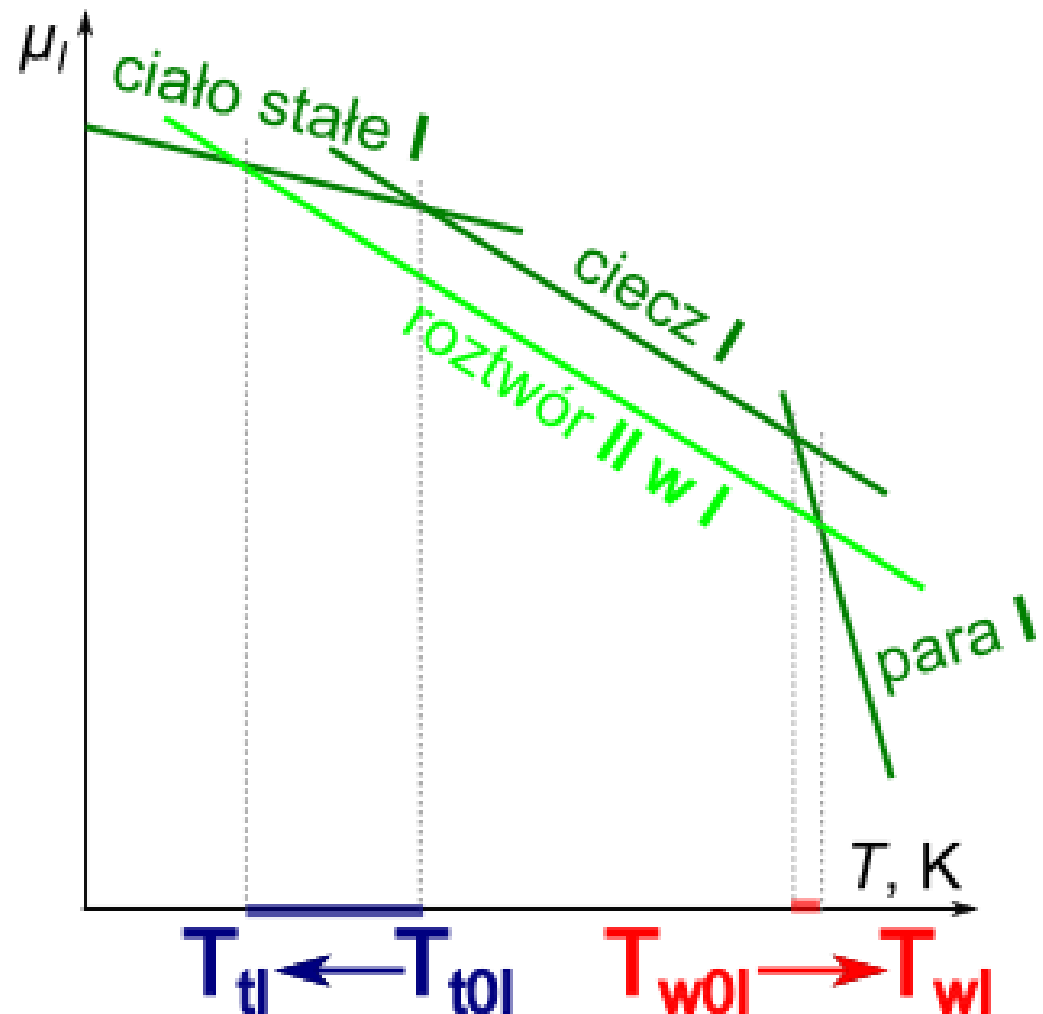
$$x_{II} = \frac{\Delta H_{tI}\Delta T}{T_{t0I}^2 R}$$

Skoro $x_{II} = b_{II} \times \frac{M_I}{1000}$ to $\Delta T_k = b_{II} \times \frac{T_{t0I}^2 R M_I}{1000 \Delta H_{tI}}$ gdy $K_{kI} = \frac{T_{t0I}^2 R M_I}{1000 \Delta H_{tI}} \left[\frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \right]$

$$\Delta T_k = b_{II} K_{kI}$$

Potencjał chemiczny:

- Zmiany temperatury topnienia i wrzenia rozpuszczalnika I spowodowane dodatkiem substancji nielotnej II wynikają ze zmian potencjału chemicznego rozpuszczalnika I



Koniec