

- Obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_t}{R} \left( \frac{1}{T_{k,A}} - \frac{1}{T_k} \right)$$

gdzie:  $T_k$ ,  $T_{k,A}$  - temperatura krzepnięcia odpowiednio roztworu i rozpuszczalnika.

Dla roztworów rozcieńczonych

$$\Delta T_k = T_{k,A} - T_k = K_k \cdot m$$

$$K_k = \frac{RT_{k,A}^2 \cdot M_A}{\Delta H_t \cdot 1000}$$

gdzie:  $\Delta T_k$  - obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu,  
 $K_k$  - stała krioskopowa rozpuszczalnika,  
 $\Delta H_t$  - molowe ciepło topnienia rozpuszczalnika.

### 2.2.5. Układ dwóch cieczy niemieszających się

- Prężność pary nad układem cieczy A i B:

$$P = P_A^{\circ} + P_B^{\circ}$$

gdzie:  $P_A^{\circ}$  i  $P_B^{\circ}$  - prężność pary nasyconej czystych cieczy odpowiednio A i B.

- Skład pary nad układem cieczy A i B:

$$y_A = \frac{P_A^{\circ}}{P_A^{\circ} + P_B^{\circ}}$$

### ZADANIA PRZYKŁADOWE

2.1. Prężność pary wodnej w 90°C wynosi  $7,01 \cdot 10^4$  Pa. Pod jakim ciśnieniem wrze woda w 110°C? Przy założeniu stałości ciepła parowania znaleźć zależność prężności pary wodnej od temperatury w zakresie temperatur 90 - 110°C oraz wartość ciepła parowania.

### Rozwiązanie

Wiadomo, że normalna temperatura wrzenia wody wynosi 100°C, co oznacza, że prężność pary wodnej w tej temperaturze wynosi  $1,013 \cdot 10^5$  Pa. Znając prężność pary wodnej w 90°C, możemy obliczyć ciepło parowania wody ze wzoru:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_p}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

gdzie:  $P_1 = 7,01 \cdot 10^4$  Pa,  
 $P_2 = 1,013 \cdot 10^5$  Pa,  
 $T_1 = (273 + 90) \text{ K} = 363 \text{ K}$ ,  
 $T_2 = 373 \text{ K}$ .

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$\Delta H_p = -8,314 \left( \ln \frac{1,013}{0,701} \right) \cdot \frac{373 \cdot 363}{363 - 373} = 41380 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 41,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Znając ciepło parowania wody, obliczamy prężność pary wodnej w 110°C, a równocześnie ciśnienie, pod którym woda wrze w 110°C, stosując tę samą zależność:

$$\ln P = -\frac{41380}{8,314} \left( \frac{1}{383} - \frac{1}{373} \right) + \ln 1,013 \cdot 10^5$$

$$\ln P = 11,8742$$

$$P = 1,435 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zależność prężności pary od temperatury ma postać ogólną:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_p}{R} \cdot \frac{1}{T} + c$$

Z danych dla pary wodnej otrzymujemy:

$$c = \ln 1,013 \cdot 10^5 + \frac{41380}{8,314} \cdot \frac{1}{373}$$

$$c = 24,87$$

$$\ln P = -\frac{41380}{8,314} \cdot \frac{1}{T} + 24,87$$

$$\ln P = -\frac{4977}{T} + 24,87$$



2.2. Temperatura wrzenia roztworu zawierającego 60% mol. składnika A wynosi 353 K pod ciśnieniem  $1 \cdot 10^5$  Pa, a para nad tym roztworem zawiera 75% mol. A. Obliczyć ciśnienie, pod którym w temperaturze 353 K wrze roztwór zawierający 50% mol. A.

### Rozwiązanie

Prężność pary nad roztworem w 353 K równa jest ciśnieniu, pod którym roztwór ten wrze, a więc prężność pary nad roztworem zawierającym 60% mol. A wynosi  $1 \cdot 10^5$  Pa. Ze składu tej pary można obliczyć prężność pary czystych składników w 353 K.

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A \cdot P_A^0}{P}$$

$$P_A^0 = \frac{y_A \cdot P}{x_A}$$

$$P_A^0 = \frac{0,75 \cdot 10^5}{0,6} = 1,25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{x_B \cdot P_B^0}{P}$$

$$P_B^0 = \frac{0,25 \cdot 10^5}{0,4} = 6,25 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Prężność pary nad roztworem zawierającym 50% mol. A, równą ciśnieniu, pod którym roztwór ten wrze w 353 K, obliczamy z prawa Raoult'a:

$$P = 0,5 \cdot P_A^0 + 0,5 \cdot P_B^0$$

$$P = 0,5 \cdot 1,25 \cdot 10^5 + 0,5 \cdot 6,25 \cdot 10^4 = 9,375 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

2.3. Parę zawierającą 2 mole składnika A i 3 mole składnika B poddano stopniowemu sprężaniu w stałej temperaturze. Obliczyć ciśnienie, przy którym para zaczyna się skraplać oraz ciśnienie, przy którym ułamek molowy składnika A w parze wynosi 0,45. Obliczyć także liczbę moli tej pary.  $P_A^0 = 6 \cdot 10^4$  Pa,  $P_B^0 = 4,5 \cdot 10^4$  Pa.

### Rozwiązanie

Początek skraplania pary pod ciśnieniem P odpowiada pojawieniu się cieczy o składzie  $x_A$ , będącej w równowadze z parą wyjściową o składzie  $y_A$ :

$$y_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{x_A \cdot P_A^0}{x_A \cdot P_A^0 + (1 - x_A) P_B^0}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych:

$$\frac{2}{5} = \frac{6 \cdot x_A}{6 \cdot x_A + 4,5(1 - x_A)} ; x_A = \frac{1}{3}$$

Ciśnienie P obliczamy z prawa Raoult'a:

$$P = \frac{1}{3} \cdot 6 \cdot 10^4 + \frac{2}{3} \cdot 4,5 \cdot 10^4 = 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Następnie obliczamy skład cieczy  $x'_A$ , któremu odpowiada ułamek molowy składnika A w parze równy 0,45:

$$y'_A = \frac{x'_A \cdot 6 \cdot 10^4}{x'_A \cdot 6 \cdot 10^4 + (1 - x'_A) \cdot 4,5 \cdot 10^4} = 0,45 ; x'_A = 0,38$$

Ciśnienie P' odpowiadające tej równowadze wynosi z prawa Raoult'a:

$$P' = 0,38 \cdot 6 \cdot 10^4 + 0,62 \cdot 4,5 \cdot 10^4 = 5,07 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Liczbę moli pary o składzie  $y'_A = 0,45$  możemy obliczyć z reguły dźwigni, biorąc pod uwagę, że skład układu jako całości jest równy składowi pary wyjściowej:  $X_A = 0,4$ , a  $n_p + n_c = 5$ :

$$\frac{n_p}{n_c} = \frac{X_A - x'_A}{y'_A - X_A}$$

$$\frac{n_p}{5 - n_p} = \frac{0,4 - 0,38}{0,45 - 0,4} ; n_p = 1,43$$

2.4. Roztwór cieczy A i B o ułamku molowym składnika A wynoszącym 0,3 destylowano do momentu, gdy ułamek molowy tego składnika wzrósł do wartości 0,5. Stwierdzono, że w destylacie znajduje się 1 mol składnika A i 3 mole składnika B. Ile moli A i B znajdowało się w roztworze wyjściowym?

### Rozwiązanie

Bilans składnika A zapisujemy:

$$X_A(n_c + n_d) = x_A \cdot n_c + y_A \cdot n_d$$

gdzie: liczba moli destylatu  $n_d = 1 + 3 = 4$ ,

liczba moli składnika A w destylacie  $y_A \cdot n_d = 1$ .



$$0,3(n_c + 4) = 0,5n_c + 1$$

$$n_c = 1$$

W 1 molu cieczy pozostałej o składzie  $x_A = 0,5$  znajduje się 0,5 mola A i 0,5 mola B. Stąd w roztworze wyjściowym liczba moli składnika A wynosiła 0,5 + 1 = 1,5, a liczba moli składnika B 0,5 + 3 = 3,5.

2.5. Roztwór zawierający 4 mole cieczy A i 6 moli cieczy B poddano destylacji aż do momentu, gdy ułamek molowy składnika A w destylacie wyniósł 0,1, a cieczy pozostałej w kolbie destylacyjnej 0,6. Obliczyć, jaka część składnika A przeszła do destylatu.

#### Rozwiązanie

Bilans składnika A zapisujemy:

$$4 = 0,6 \cdot n_c + 0,1 \cdot n_d$$

Ponieważ całkowita liczba moli w układzie wynosi 4 mole A + 6 moli B = 10 moli, liczba moli destylatu wynosi 10 -  $n_c$ . Stąd:

$$4 = 0,6 \cdot n_c + 0,1(10 - n_c); n_c = 6$$

Liczba moli składnika A w cieczy pozostałej wynosi:

$$n_{A,c} = n_c \cdot x_A$$

$$n_{A,c} = 6 \cdot 0,6 = 3,6$$

Do destylatu przeszło 4 - 3,6 = 0,4 mola A, co stanowi  $\frac{0,4}{4} = 0,1$  całkowitej liczby moli A.

2.6. Roztwór zawierający 5 moli cieczy A i pewną liczbę moli cieczy B poddano destylacji prostej pod ciśnieniem  $10^5$  Pa. Wrzenie cieczy rozpoczęło się w temperaturze 80°C, w której  $P_A^0 = 8 \cdot 10^4$  Pa,  $P_B^0 = 1,4 \cdot 10^5$  Pa. Gdy temperatura wrzenia wzrosła do 110°C ( $P_A^0 = 9 \cdot 10^4$  Pa,  $P_B^0 = 1,5 \cdot 10^5$  Pa), destylat zawierał równe ilości moli obu składników. Ile moli cieczy oddestylowano?

#### Rozwiązanie

Oznaczając przez  $X_A$  skład cieczy wyjściowej, mamy z prawa Raoult'a:

$$10^5 = 8 \cdot 10^4 \cdot X_A + 1,4 \cdot 10^5(1 - X_A)$$

$$1 = 0,8 \cdot X_A + 1,4 - 1,4 \cdot X_A$$

$$X_A = \frac{2}{3}$$

Liczba moli składnika B w cieczy wyjściowej wynosi zatem:

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

$$\frac{2}{3} = \frac{5}{5 + n_B}$$

$$n_B = 2,5$$

Skład cieczy wrzącej w chwili zakończenia destylacji obliczamy z prawa Raoult'a:

$$10^5 = 9 \cdot 10^4 \cdot x_A + 1,5 \cdot 10^5(1 - x_A)$$

$$1 = 0,9 \cdot x_A + 1,5 - 1,5 \cdot x_A$$

$$x_A = \frac{5}{6}$$

Liczbę moli destylatu obliczamy z bilansu składnika A, uwzględniając całkowitą liczbę moli cieczy wynoszącą 5 + 2,5 = 7,5

$$5 = n_c \cdot \frac{5}{6} + n_d \cdot 0,5$$

*x<sub>A</sub> w destylacie*

$$5 = (7,5 - n_d) \frac{5}{6} + n_d \cdot 0,5$$

*x<sub>A</sub> w cieczy*

$$n_d = 3,75$$

2.7. Pewną ciecz destylowano z parą wodną w temperaturze 370 K pod ciśnieniem  $9,98 \cdot 10^4$  Pa, otrzymując destylat zawierający 65% wag. wody. Obliczyć masę cząsteczkową cieczy przy założeniu, że nie miesza się ona z wodą, jeżeli prężność pary wodnej w temperaturze destylacji wynosi  $9,09 \cdot 10^4$  Pa.

#### Rozwiązanie

Prężność pary badanej cieczy,  $P_A^0$ , w temperaturze 370 K wynosi:

$$P_A^0 = P - P_{H_2O}^0 = 9,98 \cdot 10^4 - 9,09 \cdot 10^4 = 8,9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Ułamek molowy badanej cieczy w destylacie jest zatem równy:

$$y_A = \frac{8,9 \cdot 10^3}{9,98 \cdot 10^4} = 0,0892$$



Z definicji ułamka molowego mamy:

$$y_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_w}{18}}$$

gdzie:  $m_A, m_w$  - masa odpowiednio cieczy A i wody w destylacie,  
 $M_A$  - masa cząsteczkowa A.

W 100 g destylatu znajduje się 65 g wody i 35 g cieczy A. Po podstawieniu wartości:

$$0,0892 = \frac{\frac{35}{M_A}}{\frac{35}{M_A} + \frac{65}{18}} ; \quad M_A = 99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.8. 2% roztwór wodny substancji nielotnej w wodzie krzepnie w temperaturze  $-0,372^\circ\text{C}$ . Obliczyć masę cząsteczkową tej substancji oraz względne obniżenie prężności pary wodnej nad roztworem. Stała krioskopowa wody wynosi  $1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Rozwiązanie

Obliczamy molalność roztworu korzystając z obniżenia temperatury jego krzepnięcia:

$$m = \frac{\Delta T}{K_k} = \frac{0 - (-0,372)}{1,86} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Masę cząsteczkową substancji nielotnej obliczamy ze wzoru definiującego molalność roztworu, wiedząc że w 2% roztworze 2 g substancji nielotnej,  $m_s$ , przypadają na 98 g rozpuszczalnika (wody),  $m_r$ :

$$m = \frac{\frac{m_s}{M} \cdot 1000}{m_r}$$

stąd

$$M = \frac{m_s \cdot 1000}{m \cdot m_r} = \frac{2 \cdot 1000}{0,2 \cdot 98} = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Względne obniżenie prężności pary nad roztworem substancji nielotnej równe jest ułaskowi molowemu substancji rozpuszczonej:

$$x_2 = \frac{\frac{2}{102}}{\frac{2}{102} + \frac{98}{18}} = 0,0036$$

Względne obniżenie prężności pary nad roztworem wynosi więc 0,36%.

2.9. Rozpuszczalność pewnej substancji nielotnej w benzenu w 298 K wynosi 13 g na 100 g benzenu, a jej temperatura topnienia wynosi 395 K. Roztwór zawierający 69 g tej substancji w 1000 g benzenu wrze w temperaturze o  $0,774 \text{ K}$  wyższej niż benzen. Obliczyć masę cząsteczkową substancji oraz jej ciepło topnienia, zakładając doskonałość roztworu. Stała ebulioskopowa benzenu wynosi  $2,58 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Rozwiązanie

Z podwyższenia temperatury wrzenia obliczamy molalność roztworu:

$$m = \frac{\Delta T}{K_e} = \frac{0,774}{2,58} = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Z definicji molalności wynika, że 69 g substancji rozpuszczonej stanowi 0,3 mola. Stąd masa cząsteczkowa substancji wynosi  $\frac{69}{0,3} = 230 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Roztwór zawierający 13 g substancji w 100 g benzenu jest roztworem nasyconym względem tej substancji. Wobec tego temperatura 298 K może być traktowana jako temperatura krzepnięcia roztworu, w którym rozpuszczalnikiem jest badana substancja (bo krystalizuje z roztworu), a różnica temperatur  $395 \text{ K} - 298 \text{ K}$  jest obniżeniem temperatury krzepnięcia tego roztworu. Z równania na obniżenie temperatury krzepnięcia można obliczyć ciepło topnienia badanej substancji, mając jej ułamek molowy w roztworze nasyconym:

$$x = \frac{\frac{13}{230}}{\frac{13}{230} + \frac{100}{78}} = 0,0422$$

$$\ln 0,0422 = \frac{\Delta H_t}{R} \left( \frac{1}{395} - \frac{1}{298} \right) ; \quad \Delta H_t = 31,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 0,000824



## Roztwory i równowagi fazowe

### A. Przykłady i zadania dla początkujących

#### Przykład 6.1. Równanie Clapeyrona

Objętości właściwe wody i lodu w temp. 0°C i pod ciśnieniem atmosferycznym wynoszą odpowiednio 1,0001 i 1,0907 cm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>, natomiast ciepło topnienia lodu jest równe 334 J · g<sup>-1</sup>. Obliczyć temperaturę topnienia lodu pod ciśnieniem 10 MN · m<sup>-2</sup>.

Dla przemiany fazowej ciało stałe–ciecz równanie Clapeyrona przybiera postać

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{topn}}(V_c - V_s)}{\Delta H_{\text{topn}}}$$

gdzie  $\frac{dT}{dp}$  określa stosunek zmian temperatury topnienia do zmian ciśnienia,  $T_{\text{topn}}$  oznacza temperaturę topnienia (w K),  $\Delta H_{\text{topn}}$  — ciepło topnienia, natomiast  $V_c$  i  $V_s$  — objętości odpowiednio cieczy i fazy stałej.

Nie popełniając wielkiego błędu można przyjąć, że w rozważanym zakresie ciśnień  $T_{\text{topn}}$ ,  $\Delta H_{\text{topn}}$ ,  $V_c$  i  $V_s$  mają wartość stałą. Podane równanie przybiera wówczas postać:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{\Delta p} &= \frac{273(1,0001 - 1,0907) \cdot 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}} \\ &= -7,41 \cdot 10^{-8} \frac{\text{K}}{\text{N} \cdot \text{m}^{-2}} \end{aligned}$$

Gdy  $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ , wówczas  $T_{\text{topn}} = 0^\circ\text{C}$ . Ponieważ  $\Delta n/\text{N} \cdot \text{m}^{-2} = 10^{-7} - (1,013 \cdot 10^5) = 99 \cdot 10^5$ , to

$$\begin{aligned} \Delta T &= -7,41 \cdot 10^{-8} \cdot 99 \cdot 10^5 \text{ K} \\ &= -0,73 \text{ K} \end{aligned}$$

Temperatura topnienia lodu pod ciśnieniem 10 MN · m<sup>-2</sup> (ok. 100 atm) wynosi więc -0,73°C.

#### Przykład 6.2. Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Prężność pary benzenu wynosi 0,153 · 10<sup>5</sup> N · m<sup>-2</sup> w temp. 303 K i 0,520 · 10<sup>5</sup> N · m<sup>-2</sup> w temp. 333 K. Obliczyć średnie ciepło parowania benzenu w tym zakresie temperatury.

Wykorzystuje się tu równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{dH_{\text{par}}}{RT^2}$$

Całkując to równanie w przedziale prężności pary od  $p_1$  do  $p_2$  i w przedziale temperatury od  $T_1$  do  $T_2$  otrzymuje się

$$\begin{aligned} 2,303 \log \frac{p_2}{p_1} &= \frac{-\Delta H_{\text{par}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{+\Delta H_{\text{par}}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \end{aligned}$$

gdzie  $\Delta H_{\text{par}}$  oznacza średnie ciepło parowania w rozważanym przedziale temperatury. Podstawienie do podanego równania wartości liczbowych daje

$$2,303 \log \frac{0,520 \cdot 10^5}{0,153 \cdot 10^5} = \frac{\Delta H_{\text{par}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314} \left( \frac{30}{303 \cdot 333} \right)$$

Stąd

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{par}} &= 34\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 34,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

#### Przykład 6.3. Równanie Clausiusa-Clapeyrona

Wartości prężności pary czterochlorku węgla w różnych temperaturach podaje następujące zestawienie:

temperatura/°C	20	30	40	50	60	70	80
prężność pary/10 <sup>5</sup> N · m <sup>-2</sup>	0,121	0,191	0,288	0,423	0,601	0,829	1,124



Obliczyć a) średnie molowe ciepło parowania czterochlorku węgla w podanym zakresie temperatury oraz b) molową entropię parowania czterochlorku węgla w jego normalnej temperaturze wrzenia.

Całkując równanie Clausiusa-Clapeyrona

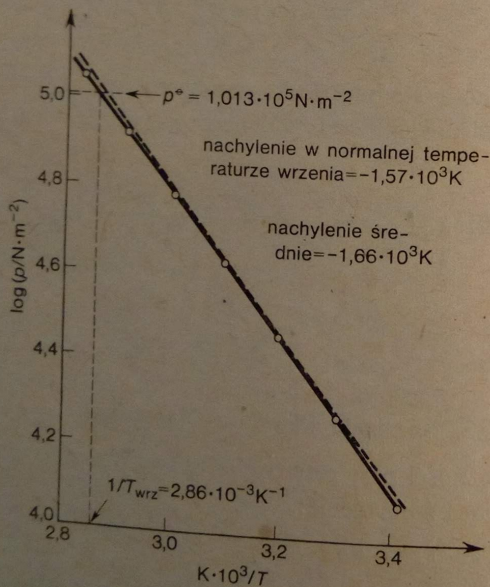
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{dH_{\text{par}}}{RT^2}$$

otrzymuje się

$$\log p = \frac{-\Delta H_{\text{par}}}{2,303RT} + \text{const}$$

Ponieważ ciepło parowania  $\Delta H_{\text{par}}$  w nieznanym tylko stopniu zależy od temperatury, wykres zależności  $\log p$  od  $\frac{1}{T}$  (czyli logarytmu prężności pary od odwrotności temperatury termodynamicznej) powinien stanowić w przybliżeniu linię prostą o nachyleniu  $-\frac{\Delta H_{\text{par}}}{2,303R}$ .

T/K	293	303	313	323	333	343	353
$K \cdot 10^3 / T$	3,413	3,300	3,195	3,096	3,003	2,915	2,833
$\log(p/N \cdot m^{-2})$	4,083	4,281	4,459	4,626	4,779	4,919	5,051



Rys. 6.1

Niewielka krzywizna wykresu (rys. 6.1) jest związana z nieznaczną zależnością  $\Delta H_{\text{par}}$  od temperatury. Z nachylenia średniego

$$\frac{-(\Delta H_{\text{par}}/J \cdot \text{mol}^{-1})}{2,303 \cdot 8,314} = -1,66 \cdot 10^3$$

wynika

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{par}} &= 31\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 31,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entropia parowania  $\Delta S_{\text{par}}^{\ominus}$  w normalnej temperaturze wrzenia  $T_{\text{wrz}}^{\ominus}$  jest określona wzorem

$$\Delta S_{\text{par}}^{\ominus} = \frac{\Delta H_{\text{par}}^{\ominus}}{T_{\text{wrz}}^{\ominus}}$$

Interpolacja wykresu dla wartości  $p^{\ominus} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  [tj.

$\log(p^{\ominus}/N \cdot m^{-2}) = 5,006$ ] daje  $\frac{1}{T_{\text{wrz}}^{\ominus}} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Nachylenie wykresu w tej temperaturze wynosi  $-1,57 \cdot 10^3 \text{ K}$ . A zatem

$$\Delta H_{\text{par}}^{\ominus} = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 1,57 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

oraz

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{par}}^{\ominus} &= 2,303 \cdot 8,314 \cdot 1,57 \cdot 10^3 \cdot 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Jest to zgodne z regułą Troutona stwierdzającą, że entropia parowania w normalnej temperaturze wrzenia wynosi w przybliżeniu  $85\text{--}90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  dla wszystkich normalnych cieczy.

#### Przykład 6.4. Destylacja

Prężność pary nasyconej benzenu i toluenu jest określona równaniem

$$\log(p^{\circ}/N \cdot m^{-2}) = \frac{-0,05223A}{T} + B$$

gdzie  $T$  oznacza temperaturę termodynamiczną, natomiast  $A$  i  $B$  mają wartości następujące:

	$A$	$B$
benzen	32 295 K	9,7795
toluen	39 198 K	10,4549



Zakładając, że mieszaniny benzenu z toluenem stanowią roztwory doskonałe, obliczyć procent molowy benzenu a) w mieszaninie, która wrze w temp. 97°C pod ciśnieniem zewnętrznym 1 atm ( $1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ) i b) w początkowym kondensacie powstającym podczas destylacji mieszaniny.

a) Dla benzenu (B) w temp. 97°C (370,15 K) można napisać

$$\log(p_B^*/\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) = \frac{-0,05223 \cdot 32295}{370,15} + 9,7795$$

$$= 5,2225$$

Stąd

$$p_B^* = 1,669 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

Dla toluenu (T) w temp. 97°C (370,15 K)

$$\log(p_T^*/\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) = \frac{-0,05223 \cdot 39198}{370,15} + 10,4549$$

$$= 4,9239$$

Stąd

$$p_T^* = 0,839 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

Oznaczmy przez  $x_B(1)$  ułamek molowy benzenu, a przez  $1 - x_B(1)$  — ułamek molowy toluenu w mieszaninie benzenu i toluenu wrzącej w temp. 97°C pod ciśnieniem zewnętrznym  $1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ . Zakładając, że mieszanina zachowuje się zgodnie z prawem Raoult'a, można napisać

$$x_B(1) \cdot 1,669 \cdot 10^5 + [1 - x_B(1)] \cdot 0,839 \cdot 10^5 = 1,013 \cdot 10^5$$

Stąd

$$x_B(1) = 0,210$$

Ciekła mieszanina zawiera więc 21,0% mol. benzenu.

b) Ułamek molowy  $x_B(g)$  benzenu w parze (tj. w początkowym kondensacie powstającym podczas destylacji rozważanej mieszaniny) jest równy ilorazowi ciśnienia cząstkowego benzenu  $p_B$  przez jego ciśnienie całkowite ( $1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Ciśnienie cząstkowe benzenu jest równe iloczynowi ułamka molowego benzenu w cieczy i prężności pary czystego benzenu. A zatem

$$p_B = x_B(1) \cdot p_B^*$$

$$= 0,210 \cdot 1,669 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

oraz

$$x_B(g) = \frac{0,210 \cdot 1,669 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5}$$

$$= 0,346$$

Początkowy kondensat zawiera więc 34,6% mol. benzenu.

### Przykład 6.5. Destylacja z parą wodną

Mieszaninę bromobenzenu i wody (ciecze wzajemnie nierozpuszczalne) poddano destylacji pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym. Wykorzystując podane prężności pary czystych cieczy, obliczyć a) temperaturę wrzenia mieszaniny i b) stosunek wagowy bromobenzenu i wody w destylacie:

temperatura/°C	92	94	96	98	100
$p(\text{H}_2\text{O})/10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$	0,756	0,814	0,877	0,943	1,013
$p(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})/10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$	0,141	0,152	0,164	0,176	0,188

Ponieważ bromobenzen i woda nie mieszają się z sobą, prężność pary każdej z cieczy w mieszaninie jest równa prężności pary czystej cieczy w danej temperaturze. Całkowita prężność pary mieszaniny jest więc określona wzorem:

$$p(\text{całk.}) = p^*(\text{H}_2\text{O}) + p^*(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})$$

Temperaturą wrzenia mieszaniny jest taka temperatura, w której ciśnienie  $p(\text{całk.})$  jest równe ciśnieniu zewnętrznemu (w tym przypadku  $1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ). W danym przykładzie temperatura ta, wyznaczona drogą interpolacji krzywej  $p(\text{całk.})$  (rys. 6.2), wynosi 95,2°C.

Ciśnienie cząstkowe każdego składnika jest proporcjonalne do ilości (liczby moli) składnika w parze, a więc

$$\frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})}{p(\text{H}_2\text{O})}$$

Przez interpolację krzywych cząstkowej prężności pary otrzymuje się

$$p(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) \quad \text{w temp. } 95,2^\circ\text{C} = 0,160 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{w temp. } 95,2^\circ\text{C} = 0,853 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

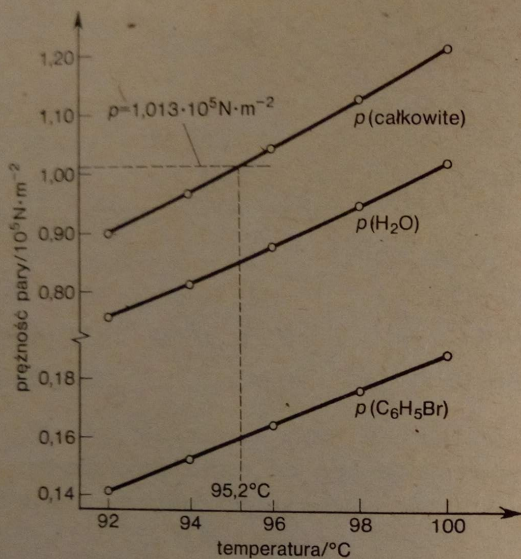


Stosunek wagowy bromobenzenu do wody w destylacji jest więc równy

$$\frac{\text{masa } C_6H_5Br}{\text{masa } H_2O} = \frac{n(C_6H_5Br) \cdot M(C_6H_5Br)}{n(H_2O) \cdot M(H_2O)}$$

$$= \frac{0,160 \cdot 10^5 \cdot 157 \cdot 10^{-3}}{0,853 \cdot 10^5 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 1,64$$



Rys. 6.2

### Przykład 6.6. Podział substancji rozpuszczonej między niemieszające się rozpuszczalniki

Następujące dane dotyczą podziału kwasu benzoowego między benzen a wodę w temp. 6°C ( $c_B$  i  $c_W$  oznaczają stężenia równowagowe kwasu benzoowego odpowiednio w warstwie benzenowej i wodnej):

$c_B/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,0156	0,0495	0,0835	0,195
$c_W/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,00329	0,00579	0,00749	0,0114

Pomijając nieznaczną dysocjację w warstwie wodnej, wykazać, że kwas benzoowy ulega w benzenie dimeryzacji.

Jeżeli kwas benzoowy występuje w wodzie w postaci cząsteczek  $C_6H_5COOH$ , w benzenie zaś w postaci zasocjowanej  $(C_6H_5COOH)_n$ , to,

zakładając doskonałość roztworów, można podział kwasu benzoowego między te dwa rozpuszczalniki opisać równaniem

$$\frac{(c_B)^{1/n}}{c_W} = k$$

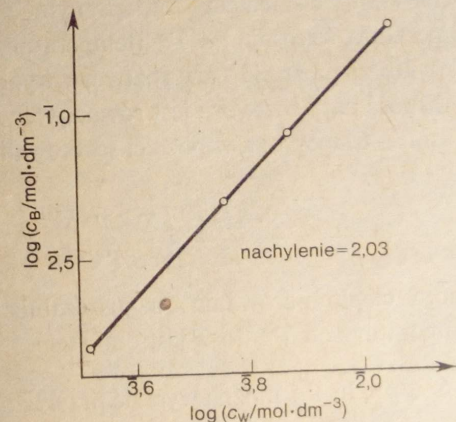
gdzie  $k$  jest stałą. Logarytmując to równanie otrzymuje się

$$\frac{1}{n} \log c_B = \log c_W + \log k$$

Wykres zależności  $\log c_B$  od  $\log c_W$  powinien więc być linią prostą o nachyleniu  $n$ .

$\log(c_B/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	2,193	2,695	2,922	1,290
$\log(c_W/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	3,517	3,763	3,875	2,057

Z wykresu (rys. 6.3) wynika, że  $n = 2,03$ , co jest zgodne z dimeryzacją kwasu benzoowego w benzenie.



Rys. 6.3

### Przykład 6.7. Obniżenie prężności pary i podwyższenie temperatury wrzenia

Wiedząc, że ciepło parowania wody w temp. 100°C wynosi  $2250 \text{ J} \cdot \text{g}^{-3}$  obliczyć, zakładając doskonałość roztworu, a) prężność pary w temp. 100°C i b) temperaturę wrzenia pod zewnętrznym ciśnieniem  $1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  roztworu 50 g glukozy ( $M_{wzgl} = 180$ ) w 1 kg wody.



a) Oznaczając przez  $p$  prężność pary roztworu, a przez  $p^\bullet$  — prężność pary czystego rozpuszczalnika, można, zakładając doskonałość roztworu, napisać zgodnie z prawem Raoult'a

$$x_B = \frac{p^\bullet - p}{p^\bullet}$$

gdzie  $x_B$  oznacza ułamek molowy substancji rozpuszczonej. W temperaturze  $100^\circ\text{C}$

$$p^\bullet = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

Stąd

$$x_B = \frac{\frac{50}{180}}{\frac{1000}{18} + \frac{50}{180}} = 0,004975 = \frac{1,013 \cdot 10^5 - (p/\text{N} \cdot \text{m}^{-2})}{1,013 \cdot 10^5}$$

A zatem

$$p = 1,008 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

b) Roztwór wrze pod ciśnieniem zewnętrznym  $p^\bullet$  (tj.  $1,013 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ), gdy temperatura wzrośnie od  $T^\bullet$  (temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika), w której prężność pary roztworu wynosi  $p$ , do temperatury  $T$ , w której prężność pary roztworu jest równa  $p^\bullet$ .

Równanie Clausiusa–Clapeyrona w postaci scałkowanej (patrz przykład 6.2) ma postać

$$\ln \frac{p}{p^\bullet} = \frac{-\Delta H_{\text{par}}}{R} \left( \frac{T - T^\bullet}{TT^\bullet} \right)$$

gdzie  $\Delta H_{\text{par}}$  oznacza ciepło parowania rozpuszczalnika; przyjmuje się, że w przedziale temperatury od  $T^\bullet$  do  $T$  jest ono stałe.

Ponieważ  $p^\bullet - p \ll p^\bullet$ ,  $\ln \frac{p}{p^\bullet}$  można wyrazić przybliżonym wzorem

$$\ln \frac{p}{p^\bullet} = \ln \left[ 1 - \left( \frac{p^\bullet - p}{p^\bullet} \right) \right] \approx - \left( \frac{p^\bullet - p}{p^\bullet} \right)$$

Można zastosować również inne przybliżenie, przyjmując, że  $TT^\bullet$  jest równe  $(T^\bullet)^2$ . Błędy związane z tym przybliżeniem są w pewnym stopniu kompensowane przez błędy wprowadzone przez założenie stałości  $\Delta H$ . A zatem

$$\frac{p^\bullet - p}{p^\bullet} = x_B = 0,004975 = \frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \left( \frac{T - T^\bullet}{(T^\bullet)^2} \right)$$

czyli

$$0,004975 = \frac{2250 \cdot 18(T - T^\bullet)/\text{K}}{8,314(373,15)^2}$$

Stąd

$$T - T^\bullet = 0,142 \text{ K}$$

oraz

$$T = 373,29 \text{ K}$$

### Przykład 6.8. Wyznaczanie względnej masy cząsteczkowej na podstawie obniżenia temperatury krzepnięcia

Czysty benzen krzepnie w temp.  $5,40^\circ\text{C}$ , natomiast roztwór  $0,223 \text{ g}$  kwasu fenylooctowego ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ ) w  $4,4 \text{ g}$  benzenu krzepnie w temp.  $4,47^\circ\text{C}$ . Ciepło topnienia benzenu wynosi  $9,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Obliczyć pozorną względną masę cząsteczkową kwasu fenylooctowego i skomentować otrzymany wynik.

Obniżenie temperatury krzepnięcia doskonałego roztworu rozcieńczonego jest określone przybliżonym wyrażeniem

$$T_{\text{krz}}^\bullet - T_{\text{krz}} = \frac{R(T_{\text{krz}}^\bullet)^2 n_B}{\Delta H_{\text{topn}}(n_A + n_B)}$$

gdzie  $T_{\text{krz}}$  oznacza temperaturę krzepnięcia roztworu,  $T_{\text{krz}}^\bullet$  i  $\Delta H_{\text{topn}}$  — odpowiednio temperaturę krzepnięcia i ciepło topnienia rozpuszczalnika, natomiast  $n_A$  i  $n_B$  — ilości (liczby moli) odpowiednio rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Oznaczając przez  $M_{\text{wzgl}}$  pozorną względną masę cząsteczkową kwasu fenylooctowego można więc napisać

$$5,40 \cdot 4,47 = \frac{8,314 \cdot (278,5)^2 \cdot \left( \frac{0,223}{M_{\text{wzgl}}} \right)}{9890 \left( \frac{4,4}{78} + \frac{0,223}{M_{\text{wzgl}}} \right)}$$

Stąd

$$M_{\text{wzgl}} = 273$$

Ponieważ  $M_{\text{wzgl}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}) = 136$ , otrzymany wynik wskazuje na dimeryzację kwasu fenylooctowego w roztworze benzenowym.