

# *Rozpuszczalność gazów w cieczech. Prawo Henry'ego*

Empirycznie stwierdzono, że,  $w = k \cdot P$ , czyli ilość gazu rozpuszczonego w cieczy jest w warunkach izotermicznych proporcjonalna do jego ciśnienia.

Jeśli gaz jest gazem doskonałym, to:  $w = M \cdot n = M \cdot \frac{PV}{RT}$

Skąd, dla  $T = const.$ :  $V = \frac{wRT}{MP} = \frac{kRT}{M} = const.$

Są także prawdziwe alternatywne sformułowania prawa Henry'ego:

$$m = k_m \cdot P$$

$$c = k_c \cdot P$$

$$x = k_x \cdot P$$

# *Prawo Henry'ego (2)*

W ostatniej postaci prawo Henry'ego jest spełniane granicznie (dla małych stężeń) praktycznie dla każdej substancji rozpuszczonej B:

$$x_B = k_{x_B} \cdot P_B \qquad m_B = k_{m_B} \cdot P_B \qquad c_B = k_{c_B} \cdot P_B$$

Z prawa Henry'ego (dla gazów) wynika, że:  $dc = kdP$ ; oraz  $\frac{dc}{c} = \frac{dP}{P}$

Zatem słuszne jest r-nie Cl.-Cl.:  $\frac{d \ln c}{dT} = \frac{\Delta H_{rozp}}{RT^2}$

Efekt wysalania (w wodzie) opisuje równanie:

$$\lg \frac{S_0}{S} = k \cdot c$$

# *Charakterystyka termodynamiczna roztworów*

Taka charakterystyka wymaga podania cząstkowych molowych wielkości składników roztworu, a także ich zależności od składu, oraz P i T.

## *Cząstkowa molowa objętość*

Molowa objętość roztworu:  $V = \frac{v}{n_A + n_B}$  a słuszne też są równania:

$$\rho v = n_A M_A + n_B M_B \quad \frac{\rho v}{n_A + n_B} = x_A M_A + x_B M_B \quad V = \frac{x_A M_A + x_B M_B}{\rho} \quad \text{zaś}$$

$v = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$  jest słuszne z definicji w układzie dwuskładnikowym.

$$\text{ergo: } V = \frac{v}{n_A + n_B} = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B$$

# *Cząstkowa molowa objętość (1)*

Różniczkując ostatnie równanie  $V = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B$  względem  $x_B$ :

$$\text{otrzymujemy: } \frac{dV}{dx_B} = -\bar{V}_A + x_A \frac{d\bar{V}_A}{dx_B} + \bar{V}_B + x_B \frac{d\bar{V}_B}{dx_B}$$

Z równania Gibbsa-Duhema (dla cząstkowych molowych objętości):

$$x_A d\bar{V}_A + x_B d\bar{V}_B = 0 \quad \text{co po obustronnym podzieleniu przez } dx_B \text{ daje:}$$

$$\frac{x_A d\bar{V}_A}{dx_B} + \frac{x_B d\bar{V}_B}{dx_B} = 0 \quad \text{i: } \frac{dV}{dx_B} = \bar{V}_B - \bar{V}_A \quad \text{co pozwala zapisać pierwsze}$$

$$\text{równanie jako: } V = x_A \left( \bar{V}_B - \frac{dV}{dx_B} \right) + x_B \bar{V}_B \quad \text{oraz: } \bar{V}_B = V + x_A \frac{dV}{dx_B}$$

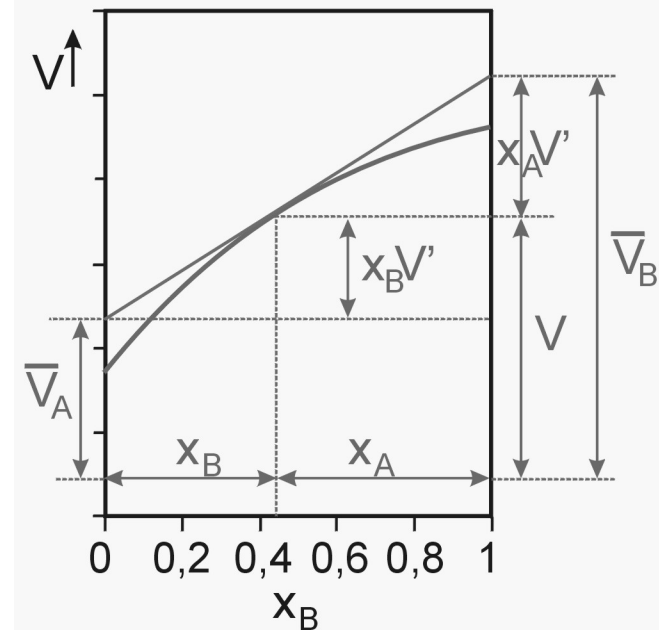
# Cząstkowa molowa objętość (2)

Wg analogicznej procedury można otrzymać:  $\bar{V}_A = V - x_B \frac{dV}{dx_B}$

Oba wzory ( $\bar{V}_B = V + x_B \frac{dV}{dx_B}$ ) pozwalają wyznaczać  $\bar{V}_B$  i  $\bar{V}_A$

w oparciu o doświadczalnie zmierzone wartości  $V$  roztworu.

Można to robić graficznie, można też numerycznie, znajdując dla danej wartości  $x_B$  pochodną z wykresu funkcji  $V(x_B)$  i wyliczyć obie cząstkowe molowe wielkości z powyższych wzorów.



# Cząstkowa molowa objętość (3)

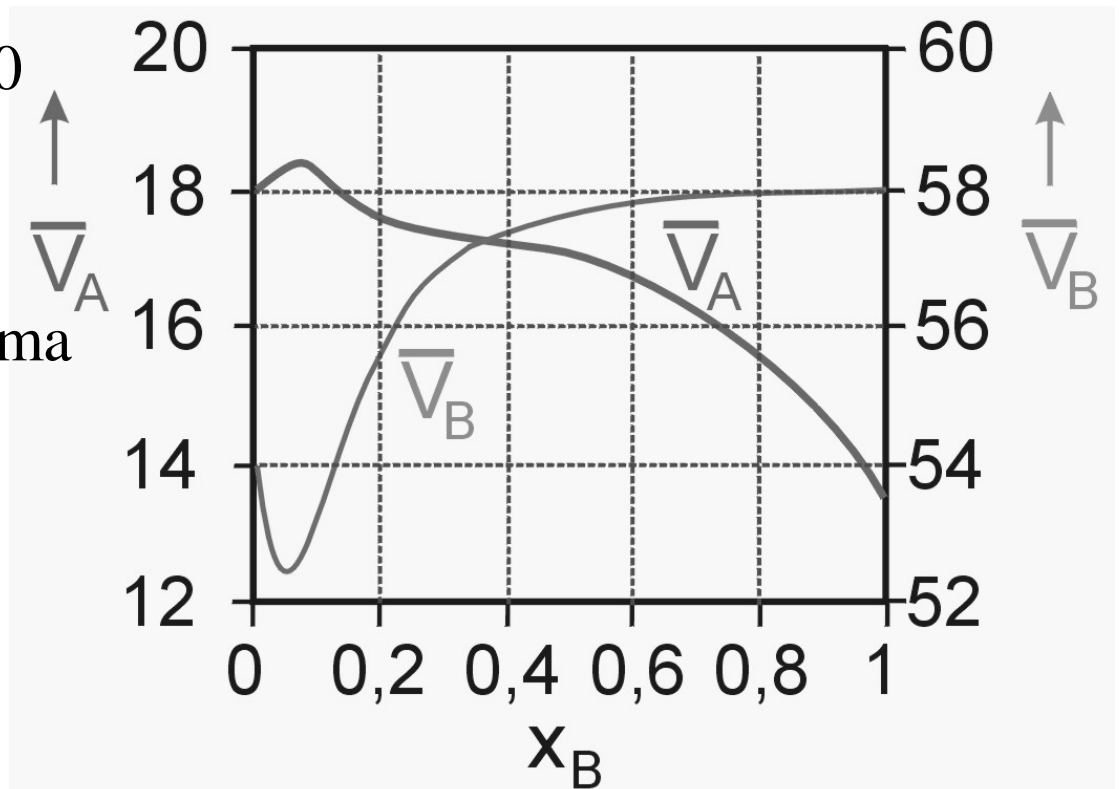
A – woda B - Etanol

Ze wzoru: 
$$\frac{x_A d\bar{V}_A}{dx_B} + \frac{x_B d\bar{V}_B}{dx_B} = 0$$

Wynika związek między obiema krzywymi:

$$\frac{d\bar{V}_A}{dx_B} = - \frac{x_B}{x_A} \frac{d\bar{V}_B}{dx_B}$$

(pewien rodzaj symetrii).



# *Cząstkowa molowa entalpia (1)*

Nie można wyznaczyć entalpii bezwzględnej roztworu, ale możliwe jest znalezienie entalpii mieszania (utworzenia roztworu w wyniku zmieszania czystych składników) :

$$\Delta h = h - (n_A H_A + n_B H_B)$$

Odpowiednie pochodne cząstkowe wynoszą:

Ponieważ:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta h)}{\partial n_A} \right]_{n_B} = \bar{H}_A - H_A^0 \quad \left[ \frac{\partial(\Delta h)}{\partial n_B} \right]_{n_A} = \bar{H}_B - H_B^0 \quad \left( \frac{\partial h}{\partial n_A} \right)_{n_B} = \bar{H}_A \quad \left( \frac{\partial h}{\partial n_B} \right)_{n_A} = \bar{H}_B$$

Różniczkowe ciepła rozpuszczenia:

$$\bar{Q}_A = \left[ \frac{\partial(\Delta h)}{\partial n_A} \right]_{n_B} = \bar{H}_A - H_A^0 \quad \bar{Q}_B = \left[ \frac{\partial(\Delta h)}{\partial n_B} \right]_{n_A} = \bar{H}_B - H_B^0$$

# *Cząstkowa molowa entalpia (2)*

Ponieważ:  $h = n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B$  to:  $\Delta h = n_A (\bar{H}_A - H_A^0) + n_B (\bar{H}_B - H_B^0)$

Co, przez podzielenie obustronne przez  $n_1 + n_2$  i podstawienie różniczkowych ciepł rozpuszczania, daje:

$$\Delta H = x_A \bar{Q}_A + x_B \bar{Q}_B$$

gdzie  $\Delta H$  jest molowym ciepłem mieszania.

Możemy je wyznaczać kalorymetrycznie i analizować w sposób omawiany przy cząstkowych molowych objętościach, co nie pozwala wszakże otrzymać cząstkowych molowych entalpii składników w roztworze, a jedynie różniczkowe ciepła rozpuszczania.



# Potencjał chemiczny

Dla roztworu będącego w równowadze z parą nasyconą:

w parze:

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,g}^0 + RT \ln \frac{f_A}{P^0}$$

nad czystym składnikiem A

$$\mu_{A,g}^* = \mu_{A,g}^0 + RT \ln \frac{f_A^0}{P^0}$$

w roztworze:

$$\mu_A = \mu_{A,g}^0 + RT \ln \frac{f_A}{P^0}$$

czysty ciekły A:

$$\mu_A^0 = \mu_{A,g}^0 + RT \ln \frac{f_A^0}{P^0}$$

Ostatecznie, po odjęciu stronami prawych równań:

$$\mu_A - \mu_A^0 = RT \ln \frac{f_A}{f_A^0} \cong RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \qquad \mu_B - \mu_B^0 = RT \ln \frac{f_B}{f_B^0} \cong RT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$$

# *Cząstkowa molowa entropia*

Wyznacza się ją pośrednio poprzez związki z potencjałem chemicznym i cząstkową molową entalpią:

dla roztworu:

$$\mu_A + T\bar{S}_A = \bar{H}_A$$

dla czystego składnika:

$$\mu_A^0 + TS_A^0 = H_A^0$$

co daje:

$$\mu_A - \mu_A^0 + T(\bar{S}_A - S_A^0) = \bar{H}_A - H_A^0$$

Można zatem wyznaczyć  $\bar{S}_A - S_A^0$

jeśli znane są  $\mu_A - \mu_A^0$  i  $\bar{H}_A - H_A^0$

# *Roztwory doskonałe (idealne)*

Roztworem doskonałym jest roztwór, którego składniki spełniają prawo Raoult'a w całym zakresie składów.

$$P_A = P_A^0 x_A$$

$$P_B = P_B^0 x_B$$

Można udowodnić termodynamicznie, że jeśli jeden ze składników roztworu spełnia prawo Raoult'a, to drugi też musi je spełniać:

Z równania:  $\mu_A - \mu_A^0 = RT \ln P_A - RT \ln P_A^0$  wynika że:  $d\mu_A = RT d \ln P_A$

zatem równanie Gibbsa-Duhema (dla potencjałów chemicznych) można zapisać jako:

$$x_A d \ln P_A + x_B d \ln P_B = 0$$

# *Roztwory doskonałe (2)*

Przekształcając ostatnie równanie i dzieląc obustronnie przez  $dx_A = -dx_B$

$$x_A d \ln P_A = -x_B d \ln P_B \qquad \frac{x_A}{P_A} \frac{dP_A}{dx_A} = \frac{x_B}{P_B} \frac{dP_B}{dx_B}$$

Jeżeli składnik A spełnia prawo Raoult'a, to:  $\frac{dP_A}{dx_A} = P_A^0 = \frac{P_A}{x_A}$

A wtedy mamy także:  $\frac{x_B}{P_B} \frac{dP_B}{dx_B} = 1$  i  $\frac{dx_B}{x_B} = \frac{dP_B}{P_B}$

Po scałkowaniu ostatniej postaci równania, z uwzględnieniem warunków granicznych, tzn., gdy  $x_B=1$ , to  $P_B=P_B^0$ , otrzymamy:

$$\ln P_B = \ln x_B + \ln P_B^0 \qquad \text{co oznacza:} \qquad P_B = x_B P_B^0 \qquad \mathbf{QED}$$

# *Potencjał chemiczny roztworów doskonałych*

Jeżeli do równań:  $\mu_A - \mu_A^0 = RT \ln \frac{P_A}{P_A^0}$      $\mu_B - \mu_B^0 = RT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$

wstawimy prawo Raoult,  $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A$      $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B$   
to otrzymamy:

co pozwala obliczyć  $\Delta G$  mieszania:  $\Delta g = n_A \mu_A + n_B \mu_B - n_A \mu_A^0 - n_B \mu_B^0$

$$\Delta G = x_A (\mu_A - \mu_A^0) + x_B (\mu_B - \mu_B^0) \qquad \Delta G = RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

# *Funkcje termodynamiczne mieszania (1)*

Jeśli zróżniczkować równanie:  $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A$  obustronnie  
względem  $T$  przy stałym  $P$ , to otrzymamy:  $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_A^0}{\partial T}\right)_P + R \ln x_A$

ponieważ:  $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_A$   $\left(\frac{\partial \mu_A^0}{\partial T}\right)_P = -S_A^0$  to (dla obu składników):

$\bar{S}_A = S_A^0 - R \ln x_A$   $\bar{S}_B = S_B^0 - R \ln x_B$  a molowa entropia mieszania:

$$\Delta S = x_A (\bar{S}_A - S_A^0) + x_B (\bar{S}_B - S_B^0) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

# *Funkcje termodynamiczne mieszania (2)*

## *Cząstkowa molowa entalpia*

Mnożąc obustronnie przez  $T$  równanie:  $\bar{S}_A = S_A^0 - R \ln x_A$

otrzymamy po przekształceniu:  $S_A^0 T - \bar{S}_A T = RT \ln x_A$

a łącząc otrzymane z:  $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A$  mamy  $\mu_A^0 + S_A^0 T = \mu_A + \bar{S}_A T$

co prowadzi do wniosku, że:  $H_A^0 = \bar{H}_A$  a także:  $H_B^0 = \bar{H}_B$  i  $\Delta H = 0$

## *Cząstkowa molowa objętość*

Różniczkując obustronnie względem  $P$  przy stałym  $T$  równanie:  $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A$  otrzymamy:

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_A^0}{\partial P}\right)_T \text{ co oznacza: } V_A^0 = \bar{V}_A \text{ a także: } V_B^0 = \bar{V}_B \text{ i } \Delta V = 0$$

# *Funkcje termodynamiczne mieszania (3)*

*Roztwór doskonały, 298,15 K*

