

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 $T = \text{const.}$: $V = \frac{wRT}{MP} = \frac{kRT}{M} = \text{const.}$

Są także prawdziwe alternatywne sformułowania prawa Henry'ego:

$$m = k_m \cdot P$$

$$c = k_c \cdot P$$

$$x = k_x \cdot P$$

200 lat prawa Henry'ego (1803) !!!

W układzie dwuskładnikowym (ciecz + gaz), przy $T = \text{const.}$, istnieje 1 stopień swobody, zatem ciśnienie definiuje jednoznacznie stan układu. Prężność cieczy jest zazwyczaj mała w porównaniu z ciśnieniem gazu. Z samej zatem reguły faz Gibbsa wynika, że rozpuszczalność gazów w cieczech jest funkcją ciśnienia w warunkach izotermicznych.

Alternatywne sformułowania prawa Henry'ego są prawdziwe, ponieważ m , c i x są do siebie proporcjonalne w roztworach rozcieńczonych.

Prawo Henry'ego (2)

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

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

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:

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

Chem. Fiz. TCH II/11

2

Pierwszy wniosek narzuca się, jeśli zauważymy że dla niskich ciśnień ciśnienie całkowite nie jest niemal wyłącznie ciśnieniem składnika B, P_B , lecz sumą obu. Ułamek molowy w cieczy musi być wtedy proporcjonalny do prężności cząstkowej tego składnika. Jest to prawdziwe nawet dla gazów. Do tych stwierdzeń będziemy jeszcze wracać.

Na rozpuszczalność gazów ma wpływ ich natura (zdolność do oddziaływań z wodą, nawet do reakcji chemicznej – CO_2 , NH_3), temperatura oraz zawartość elektrolitów w rozpuszczalniku (interpretacja tego zjawiska będzie przedstawiona przy okazji dyskusji właściwości roztworów elektrolitów). S_0 – rozpuszczalność w czystej wodzie, S – w roztworze elektrolitu o stężeniu c , k – stała charakterystyczna dla elektrolitu, niezależna od rodzaju gazu.

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.

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

Odnosnie definicji cząstkowych molowych wielkości i równania Gibbsa – Duhema, patrz odpowiednie slajdy w wykładzie 5.

Cząstkowa molowa objętość (1)

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

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):

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

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

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

Chem. Fiz. TCH II/11

4

W pierwszym różniczkowaniu uwzględniamy $x_1=1-x_2$.

W ostatnim przekształceniu uwzględniamy $x_1+x_2=1$.

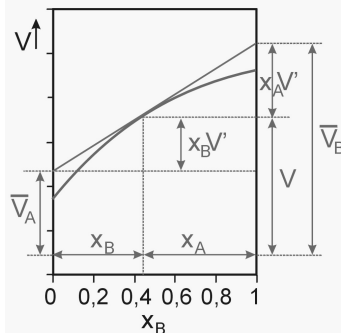
Cząstkowa molowa objętość (2)

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 wyznaczyć \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.



Chem. Fiz. TCH II/11

V' to oczywiście pochodne dV/dx_B .

Cząstkowa molowa objętość (3)

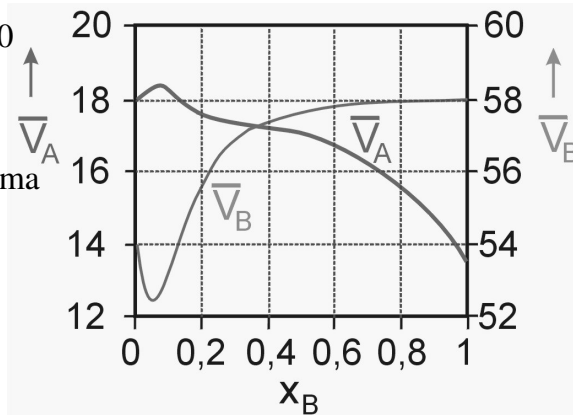
A – woda B - Etanol

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).



Chem. Fiz. TCH II/11

6

Kontrakcja. Stary dowcip „chemiczny”: Ile taty z mamą daje ½ taty i ½ mamy?

Przyczyny takiego czy innego przebiegu krzywych są trudne, ale możliwe do wytłumaczenia. Ich badanie pozwala badać oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach.

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 rozpuszczania:

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

Chem. Fiz. TCH II/11

7

Entalpię, Δh , o której mowa w pierwszym akapicie określa się jako tzw. całkowite ciepło mieszania (integralne ciepło mieszania). h to entalpia roztworu, H_A i H_B to molowe entalpie czystych składników.

Oczywiście cząstkowe molowe entalpie są także różniczkami przy $P, T = const$.

Różniczkowe ciepło rozpuszczania odpowiada wprowadzeniu 1 mola składnika do bardzo wielkiej objętości roztworu o danym stężeniu.

Dla składnika uważanego za rozpuszczalnik różniczkowe ciepło rozpuszczania nazywamy ciepłem rozcieńczenia.

Różniczkowe ciepło rozpuszczania dla roztworu nieskończenie rozcieńczonego nazywamy „pierwszym ciepłem rozpuszczania”, a dla roztworu nasyconego – „ostatnim ciepłem rozpuszczania”.

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 ΔH 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.

Chem. Fiz. TCH II/11

8

Molowe ciepło mieszania – ciepło otrzymania 1 mola roztworu.

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:

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

Chem. Fiz. TCH II/11

9

Bezwzględna wartość tej funkcji (cząstkowej molowej entalpii swobodnej) dla składnika roztworu jest niewyznaczalna, lecz możemy wyznaczyć różnicę pomiędzy jej wartością w roztworze o danym składzie a jej wartością w umownym stanie standardowym.

Równość potencjałów chemicznych składnika w obu fazach jest warunkiem równowagi. Patrz slajd „Równowaga w układzie wieloskładnikowym” – wykład 8. Definicja lotności – patrz slajdy „Potencjał chemiczny mieszanin gazowych (1-2)” – wykład 5.

Zastąpienie lotności prężnościami jest całkiem uzasadnione.

μ_A^0 to molowa entalpia swobodna czystego składnika.

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 $\bar{H}_A - H_A^0$

Chem. Fiz. TCH II/11

10

Możliwość wyznaczenia bezwzględnych wartości cząstkowych molowych entropii składników roztworu też istnieje (III zasada).

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:

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

Roztwór doskonały dla termodynamiki roztworów jest analogiem gazu doskonałego w termodynamice gazów.

Prawo Raoult'a – patrz także odnośne slajdy w wykładzie 8.

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:

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

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'a, $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A$ $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B$
to otrzymamy:

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

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

μ_A^0 i μ_B^0 to molowe entalpie swobodne czystych składników.

Zauważmy analogię otrzymanego wzoru ze wzorem na entalpię swobodną mieszania gazów doskonałych – slajdy „*Entalpia swobodna mieszania (1)*”, wykład 6.

Funkcje termodynamiczne mieszania (1)

Jeśli zróźniczkować 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 $\Delta H = 0$

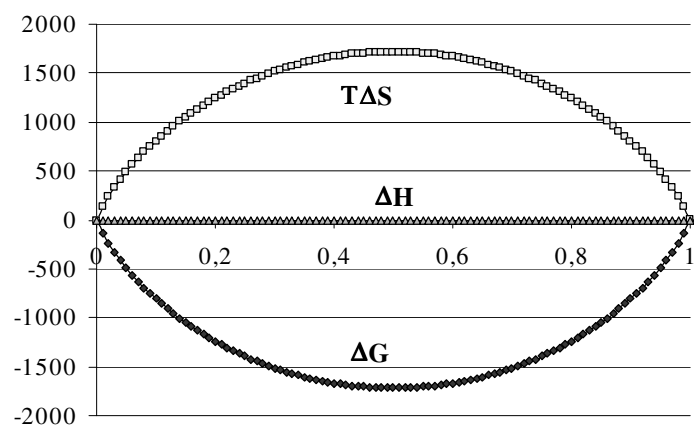
Cząstkowa molowa objętość

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



Chem. Fiz. TCH II/11

16