

WYKŁAD 7

Diagramy fazowe Dwuskładnikowe układy doskonałe

Reguła Gibbssa. Układy dwuskładnikowe

Reguła faz Gibbssa określa liczbę stopni swobody układu w równowadze termodynamicznej:

$$z = 2 + s - f$$

z - liczba stopni swobody

s - liczba składników

f - liczba faz

Stan układu dwuskładnikowego określają następujące parametry intensywne:

- temperatura T
- ciśnienie p
- ułamki molowe jednego ze składników w poszczególnych fazach $(x_1)_\alpha, (x_1)_\beta \dots$

układy dwuskładnikowe $s=2$

$$z = 4 - f$$

- jednofazowe (f=1): z=3
- dwufazowe (f=2): z=2
- trójfazowe (f=3): z=1
- czterofazowe (f=4): z=0

Maksymalna liczba stopni swobody w układach dwuskładnikowych jest równa trzy.

przykład

- Dla układu dwuskładnikowego warunek równowagi termodynamicznej cieczeni-para ($f=2$) oznacza

$$\mu_{1(g)} = \mu_{1(c)}$$

$$\mu_{2(g)} = \mu_{2(c)}$$

Dla układów dwufazowych możemy dowolnie zmieniać tylko dwa parametry ($z=2$), np.

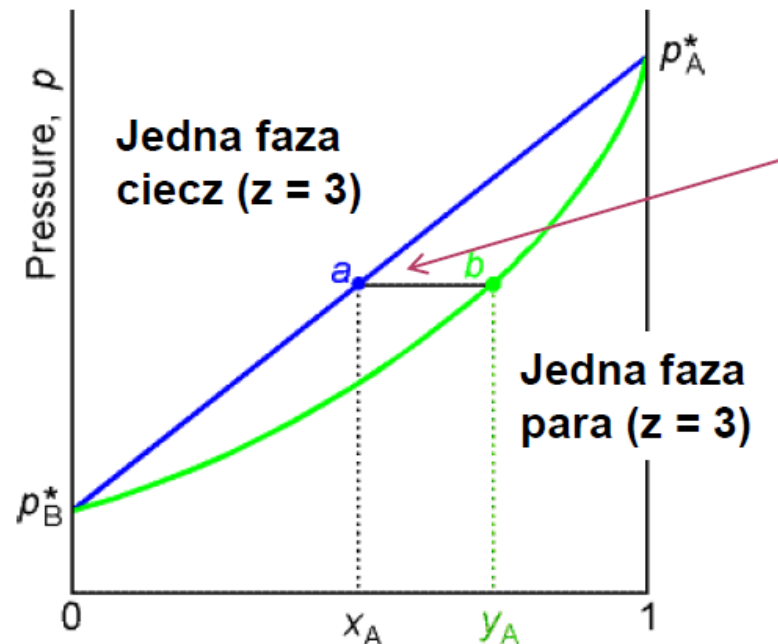
- ciśnienie i ułamek molowy składnika w fazie gazowej w ustalonej temperaturze
- temperatura i ułamek molowy jednego składnika w fazie ciekłej pod ustalonym ciśnieniem

Diagram fazowy ciśnienie-skład

diagram fazowy ciśnienie–skład pozwala określić wpływ ciśnienia na równowagę fazową ciec–para

Dwie fazy w równowadze ($z = 2$) ciec–para o składzie x_A i para nasyconą o składzie y_A . Ciec–para w punkcie a odpowiada para w punkcie b . Para jest wzbogacona w bardziej lotny składnik A.

Lotność
W warunkach ustalonej temperatury bardziej lotny jest ten składnik, który ma większą prężność.
W warunkach ustalonego ciśnienia bardziej lotny jest ten składnik, który ma niższą temperaturę wrzenia.



Ułamek molowy składnika A

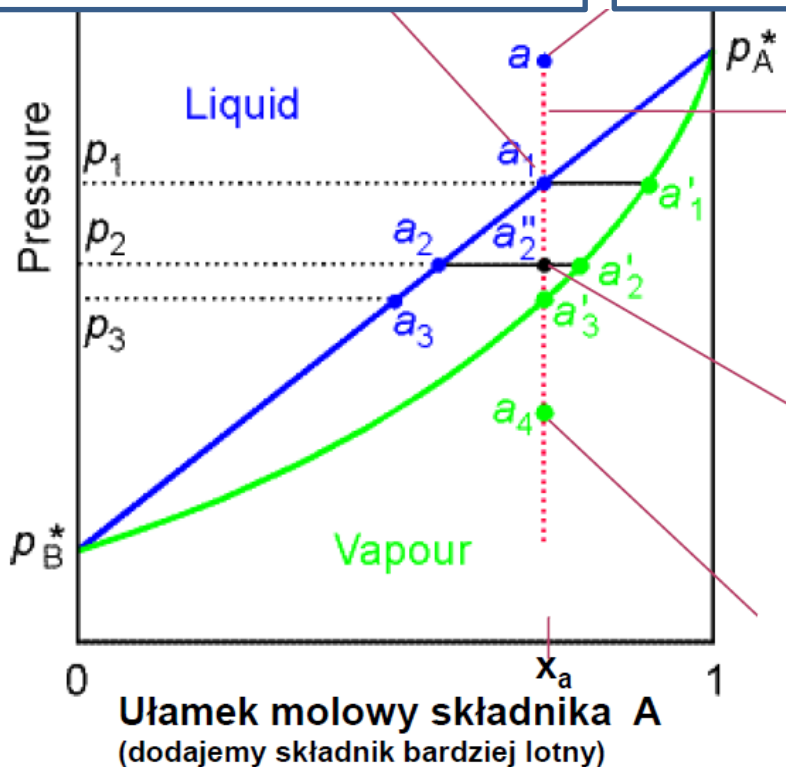
Zależność ciśnienia pary od składu w ustalonej temperaturze T dla układu o nieograniczonej mieszalności

Reguła dźwigni

Stosunek liczby moli cieczy o składzie x_A do liczby moli pary o składzie y_A można obliczyć stosując regułę dźwigni.

$p = p_1$ początek wrzenia
roztworu o składzie o składzie x_a

$p > p_1$ układ jednofazowy ciekły, roztwór o składzie x_a



$p_3 < p_2 < p_1$

układ dwufazowy: ciecz
o składzie x_{a_2} i para
nasycona o składzie $x_{a_2'}$.

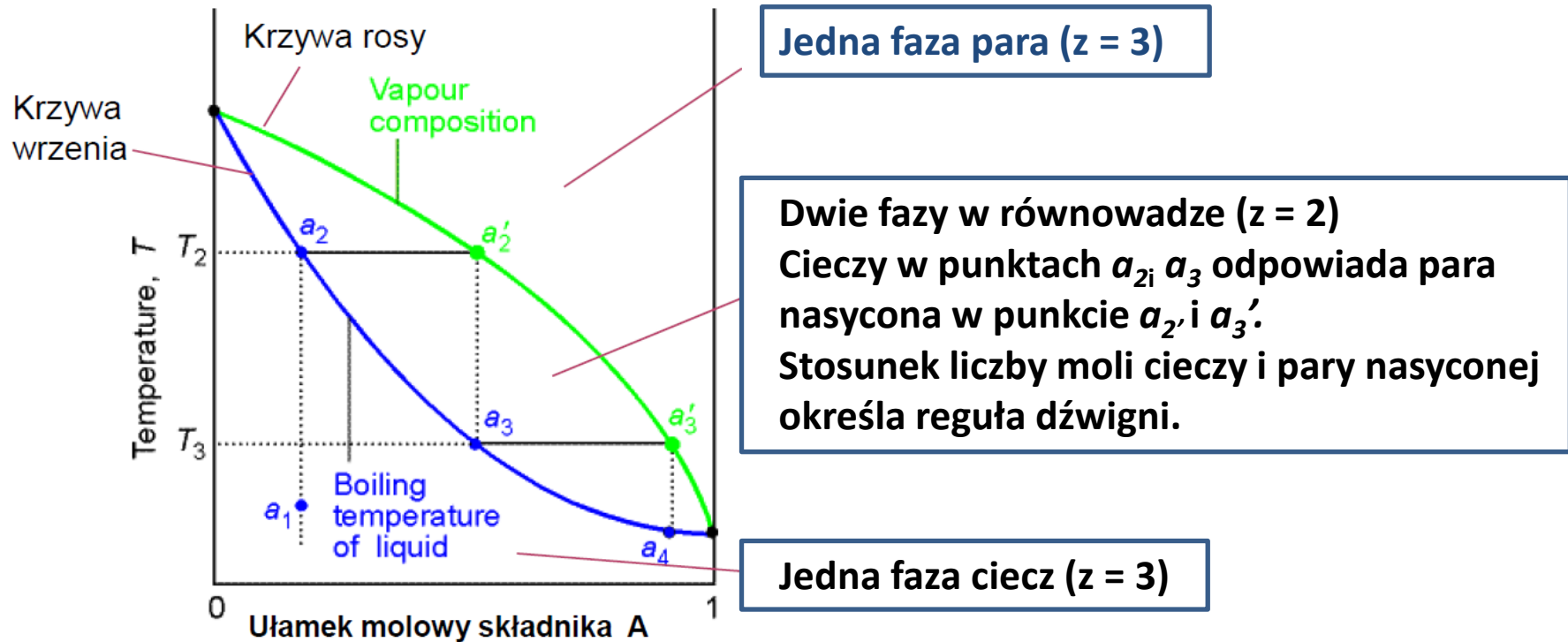
$$\frac{n_{\text{ciecz}}}{n_{\text{para}}} = \frac{a_2'' a_2'}{a_2 a_2''}$$

$p < p_3$ układ jednofazowy gazowy - para
nienasycona o składzie x_a

Układ o nieograniczonej mieszalności

Diagram fazowy temperatura-skład

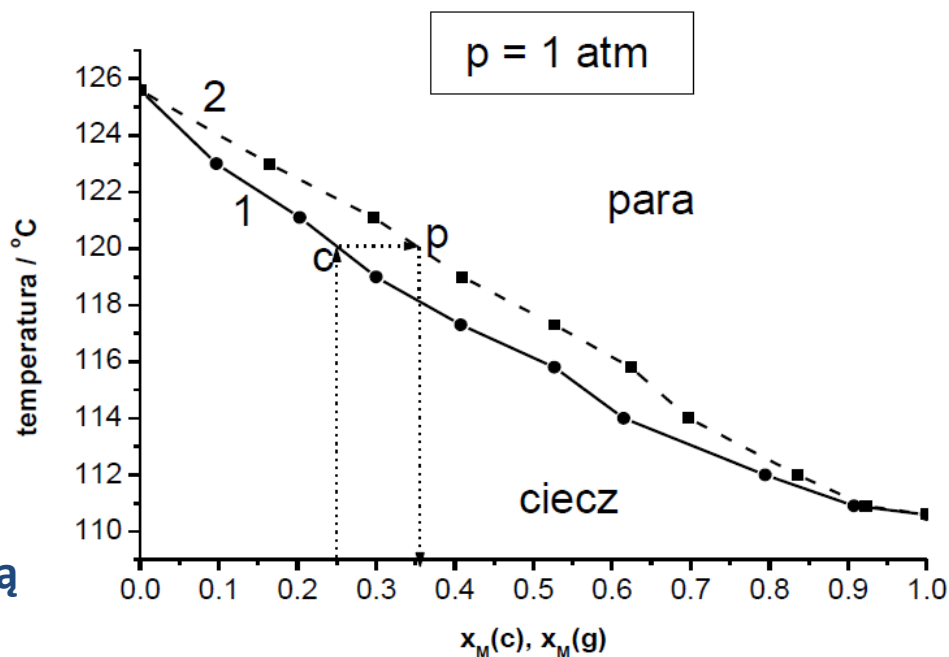
diagram fazowy temperatura–skład pozwala określić zależność temperatury wrzenia roztworu pod ustalonym ciśnieniem od składu



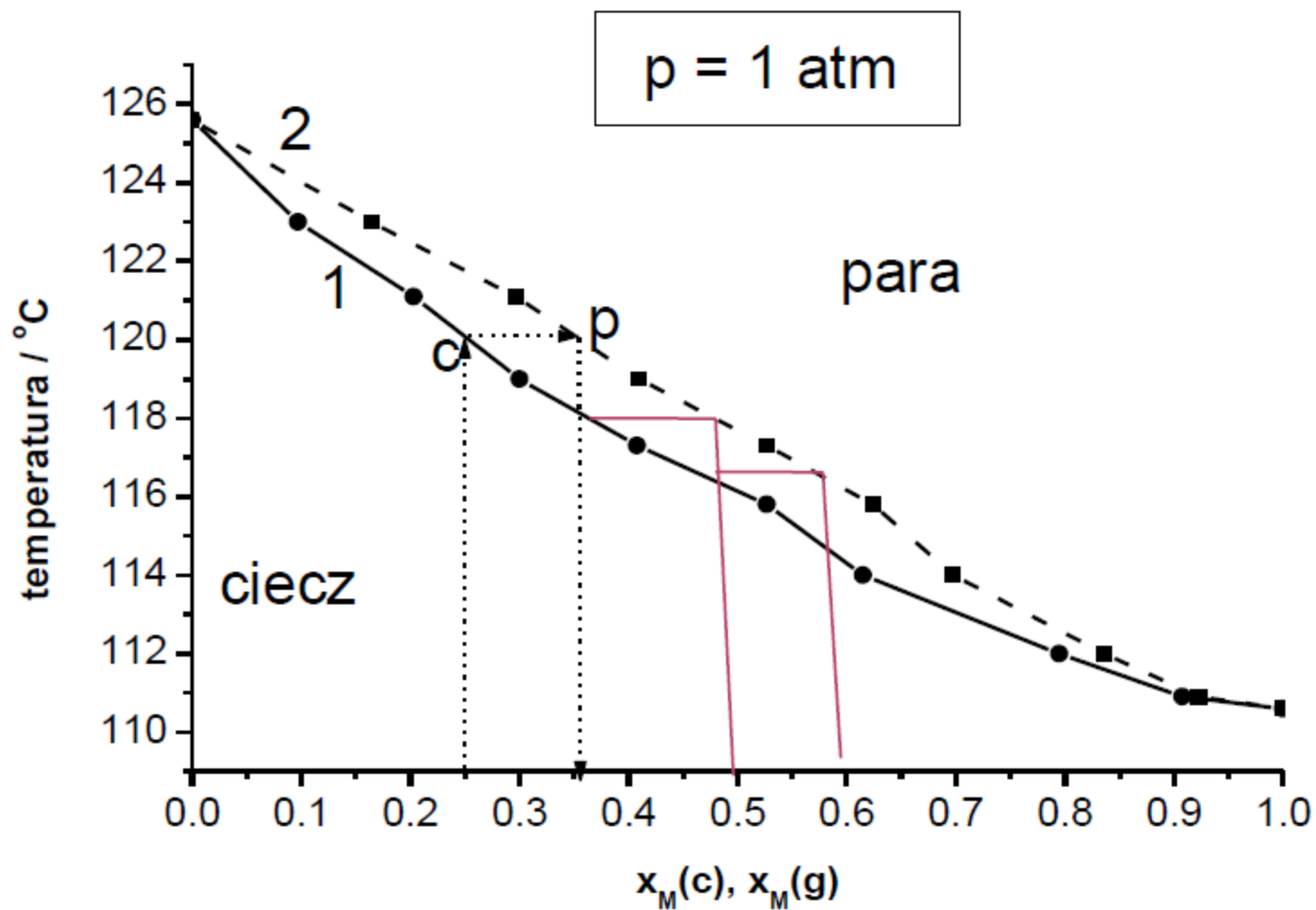
Zależność temperatury wrzenia roztworu od składu dla układu o nieograniczonej mieszalności

Tabela. Zależność normalnej temperatury wrzenia roztworu oktanu i metylobenzenu od ułamka molowego metylobenzenu w cieczy, $x_M(c)$, oraz równowagowy skład pary wyrażony za pomocą ułamka molowego metylobenzenu w parze $x_M(g)$:

$t / ^\circ\text{C}$	110,9	112,0	114,0	115,8	117,3	119,0	121,1	123,0
$x_M(c)$	0,908	0,795	0,615	0,527	0,408	0,300	0,203	0,097
$x_M(g)$	0,923	0,836	0,698	0,624	0,527	0,410	0,297	0,164

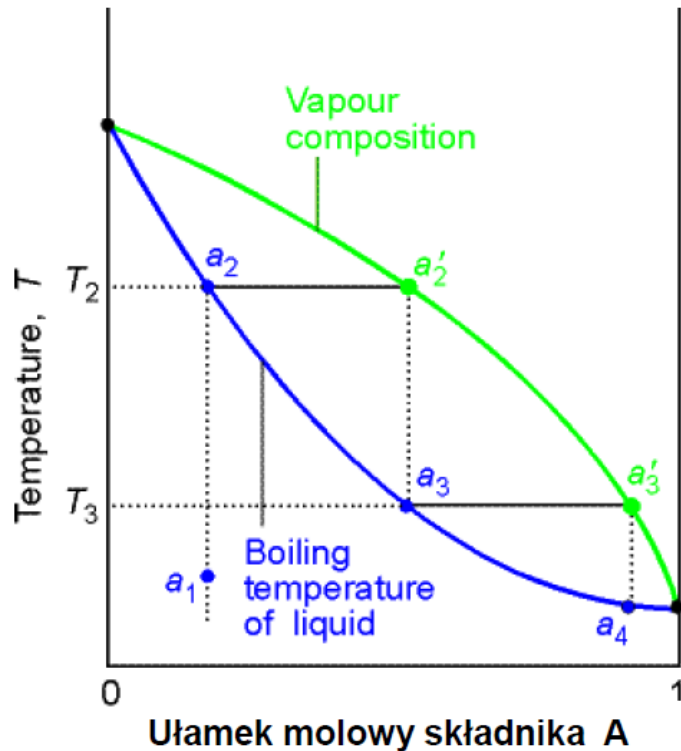


Normalne temperatury wrzenia metylobenzenu i oktanu wynoszą odpowiednio $110,6^\circ\text{C}$ i $125,6^\circ\text{C}$.



Otrzymanie roztworu zawierającego $x_M = 0.6$ metylobenzenu wymaga zrealizowania 3 półek teoretycznych

Zasady destylacji frakcyjnej



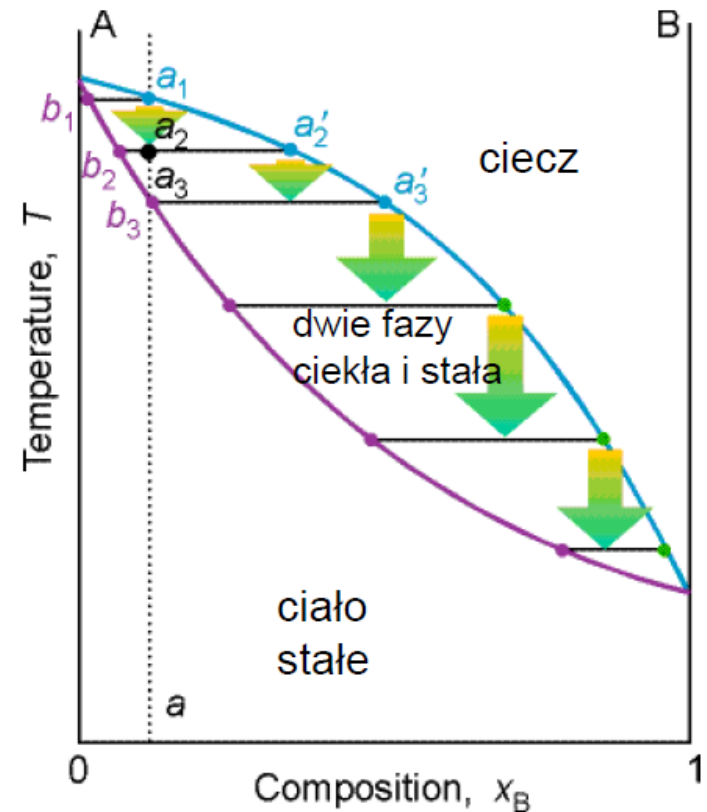
- Ciecz o składzie x_{a1} ogrzana do temperatury T_2 wrze dając parę nasyconą o składzie x_{a3}
- Po skropleniu pary powstaje kondensat o składzie x_{a3} , który ogrzany do temperatury T_3 wrze, dając parę nasyconą o składzie x_{a4} .
- Każde kolejne odparowanie i skroplenie powoduje powstanie pary bogatszej w bardziej lotny składnik A, a tym samym cieczy bogatszej w mniej lotny składnik B. Każdy taki cykl nazywa się półką teoretyczną
- Diagram fazowy cieczo-pary ma praktyczne zastosowanie do wyznaczania długości kolumny niezbędnej do rozdzielenia dwóch cieczy przez destylację.

Równowaga fazowa ciec-ciało stałe

- Układy o nieograniczonej mieszalności wzajemnej w fazie ciekłej i fazie stałej

- Składniki krystalizują wspólnie tworząc kryształy mieszane, czyli stopy, np. Cu + Ni, Co + Ni, Au + Ag, AgCl + NaCl, PbCl₂ + PbBr₂ Składniki można rozdzielić metodą frakcyjną.
- Temperatura topnienia roztworu stałego o dowolnym składzie leży pomiędzy temperaturami topnienia składników.
- Skład cieczy i stopu w punkcie a_2 określają odpowiednio ułamki $x_{a_2'}$ i x_{b_2} . Stosunek liczby moli cieczy o składzie $x_{a_2'}$ do liczby moli stopu o składzie x_{b_2} można obliczyć stosując regułę dźwigni:

$$\frac{n_c}{n_{c.s}} = \frac{b_2 a_2}{a_2 a_2'}$$



Roztwory nieskończenie rozcieńczone

Roztwory nieskończenie rozcieńczone

Ułamek molowy rozpuszczalnika

$$x_{r(c)} \rightarrow 1$$

Ułamek molowy substancji rozpuszczonej

$$x_{s(c)} \rightarrow 0$$

W warunkach bardzo dużego rozcieńczenia cząsteczki substancji rozpuszczonej są otoczone cząsteczkami rozpuszczalnika.

Wówczas dla rozpuszczalnika spełnione jest prawo Raoult'a:

$$p_r = p_r^* \cdot x_{r(c)}$$

W warunkach dużego rozcieńczenia cząsteczkowa prężność substancji rozpuszczonej p_s spełnia prawo Henry'ego

$$p_s = K_H \cdot x_{s(c)}$$

Stała Henry'ego

Ułamek molowy substancji rozpuszczonej w roztworze

Prawo Henry'ego

Badając rozpuszczalność gazów w wodzie w zależności od temperatury i ciśnienia gazu angielski lekarz William Henry stwierdził, że stężenie gazu w roztworze nasyconym jest wprost proporcjonalne do jego ciśnienia nad powierzchnią wody.



Roztwory nieskończenie rozcieńczone

Rozpuszczanie substancji S w rozpuszczalniku R związane jest z zastępowaniem oddziaływań typu R-R oddziaływaniami typu S-R. Oddziaływania S-R, słabe w stosunku do oddziaływań R-R, prowadzą do dużych wartości K_H .

- duża wartość K_H oznacza relatywnie słabe oddziaływania S-R słaba wiązalność gazu w cieczy i duża prężność;
- mała wartość K_H oznacza relatywnie silne oddziaływania S-R duża wiązalność gazu w cieczy i mała prężność.

Różne sformułowania prawa Henry'ego i odpowiadające im jednostki stałej Henry'ego

$K_{H,p,x} = \frac{p_s}{x_{s(c)}}$	$K_{H,p,c} = \frac{p_s}{c_{s(c)}}$	$K_{H,c,p} = \frac{c_{s(c)}}{p_s}$	$K_{H,c,c} = \frac{c_{s(c)}}{c_{\text{gaz}}}$
Jednostka ciśnienia, najczęściej Tr lub atm	$\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{atm} \cdot \text{L}}$	wielkość bezwymiarowa

Wartość stałej Henry'ego K_H zależy od rozpuszczalnika (R), substancji rozpuszczonej (S) i od temperatury

	woda	benzen
CH₄	3,14 10⁵ Tr	4,27 10⁵ Tr
CO₂	1,25 10⁶ Tr	8,57 10⁴ Tr
N₂	6,51 10⁷ Tr	1,79 10⁶ Tr
O₂	3,30 10⁷ Tr	

Rozpuszczalność

W rozumieniu ścisłym rozpuszczalność związana jest z roztworami ciał stałych i gazów w cieczach. Gdy oba składniki są cieczami lub gazami zamiennie używa się pojęcia mieszalności. Rozpuszczalnością substancji S w R nazywamy ułamek molowy składnika S w ciekłym roztworze nasyconym. Roztwór nasycony to roztwór pozostający w równowadze termodynamicznej z substancją rozpuszczoną.

Równowaga termodynamiczna

Roztwór nasycony

$$c = c_{\text{nas}}$$

Roztwór nienasycony

$$c < c_{\text{nas}}$$

Roztwór przesycony

$$c > c_{\text{nas}}$$

Roztwory przesycone są nietrwałe termodynamicznie i łatwo wydzielają nadmiar substancji rozpuszczonej

Roztwory rozcieńczone gazów.

Rozpuszczalność gazów

Jeśli substancją rozpuszczoną jest gaz, to jego ułamek molowy w roztworze nasyconym określa prawo Henry'ego :

$$p_s = K_H \cdot x_{s(c)}$$

ułamek $x_{s(c)}$ określa stężenie roztworu nasyconego



Przykład

	K_H
N_2	$6,51 \cdot 10^7 \text{ Tr}$
O_2	$3,30 \cdot 10^7 \text{ Tr}$

Rozpuszczalność tlenu z powietrza w wodzie, $T = 293 \text{ K}$

$$p_{\text{całk}} = 1 \text{ atm}: x_{\text{tlenu}} = 4,81 \cdot 10^{-6}$$

Rozpuszczalność azotu z powietrza w wodzie, $T = 293 \text{ K}$

$$p_{\text{całk}} = 1 \text{ atm}: x_{\text{azotu}} = 9,01 \cdot 10^{-6}$$

Stosunek tlenu i azotu w wodzie nasyconej powietrzem

$$x_{\text{tlenu}} / x_{\text{azotu}} = 0,534$$

WNIOSEK: Tlen jest lepiej rozpuszczalny w wodzie niż azot. Stosunek molowy tlenu do azotu w wodzie nasyconej powietrzem (0,534) jest dwukrotnie większy niż w powietrzu (0,265). Przepuszczając powietrze przez wodę usuwa się z niego głównie tlen.

Wymywanie rozpuszczalnika

- Jeżeli składniki mieszaniny gazowej mają w danym rozpuszczalniku różne wartości stałych Henry'ego, to składnik, którego stała jest najmniejsza, jest lepiej rozpuszczalny. Można go usunąć przepuszczając mieszaninę gazów przez rozpuszczalnik.
- Wymywanie rozpuszczalnikiem stosuje się na skalę przemysłową do usuwania CO_2 z gazu syntezowego (mieszanina zawierająca CO_2 , CO i H_2).

"Sztuczna krew" ???

W warunkach pokojowych gazy są na ogół słabo rozpuszczalne w cieczach, ale istnieją wyjątki. Dużą zdolność rozpuszczania gazów wykazują perfluorowęglowodory. Stężenie tlenu atmosferycznego rozpuszczonego w tych cieczach jest tak duże, że mogą nim oddychać zwierzęta lądowe całkowicie zanurzone w cieczy.

Warunek równowagi termodynamicznej

$$\mu_{S(\text{gaz})}^* = (\mu_S)_{\text{r.nas}}$$

potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej w roztworze nieskończenie rozcieńczonym:

$$\mu_S = \mu_S^\otimes + RT \ln x_S$$

stan odniesienia - potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej w roztworze nieskończenie rozcieńczonym $x_S \sim 0$

potencjał chemiczny rozpuszczalnika:

$$\mu_r = \mu_r^* + RT \ln x_r$$

stan odniesienia - potencjał chemiczny czystego rozpuszczalnika $x_r = 1$

$$\mu_{S(\text{gaz})}^* = (\mu_S)_{\text{r.nas}} \equiv \mu_S^\otimes + RT \ln(x_S)_{\text{r.nas}}$$

$$\ln(x_S)_{\text{r.nas}} = \frac{\mu_{S(\text{gaz})}^* - \mu_S^\otimes}{RT} = \frac{-\overline{\Delta G}_{\text{rozp}}}{RT}$$

Wpływ temperatury na rozpuszczalność gazów

$$\ln(x_S)_{r.nas} = \frac{\mu_{S(c.s)}^* - \mu_S^\ominus}{RT} = \frac{-\overline{\Delta G}_{rozp}}{RT}$$

$$\frac{\partial \ln(x_S)_{r.nas.}}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\overline{\Delta G}_{rozp}}{T} \right) = \frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT^2}$$

Jeżeli entalpia rozpuszczania nie zależy od temperatury lub zależność ta jest słaba, to:

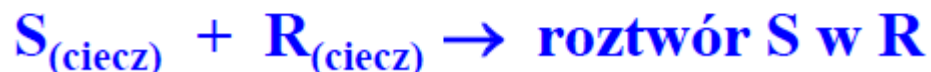
$$\ln(x_S)_{r.nas} = -\frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT} + \text{const}$$

Molowa entalpia rozpuszczania $\overline{\Delta H}_{rozp}$ to ciepło wymienione z otoczeniem w warunkach izobarycznych w wyniku rozpuszczenia 1 mola substancji w tak dużej ilości rozpuszczalnika, aby powstał roztwór nieskończenie rozcieńczony.

Pomiar rozpuszczalności w funkcji temperatury pozwala wyznaczyć entalpię rozpuszczania

$$\ln(x_S)_{r.nas} = -\frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT} + \text{const}$$

Rozpuszczanie gazów:

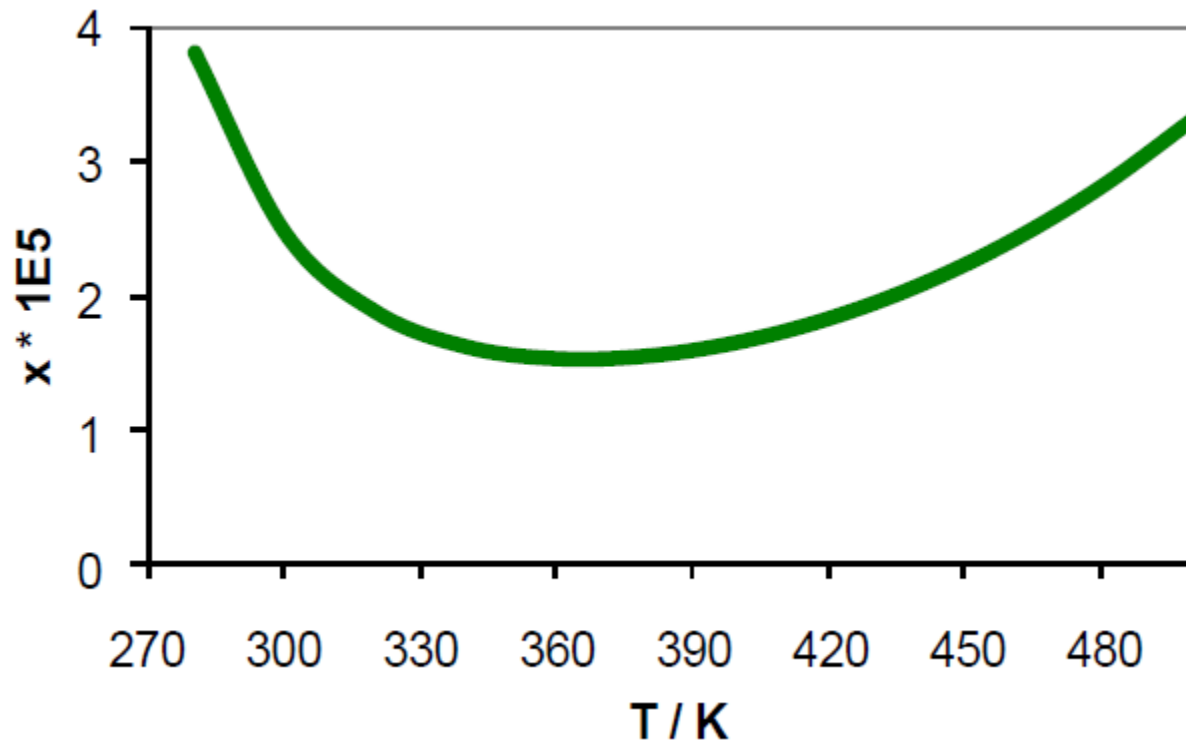


$$\Delta H_{rozp} = \Delta H_{skrap} + \Delta H_{miesz}$$

rozpuszczanie gazów jest na ogół procesem egzotermicznym

$$(\Delta H_{rozp} < 0)$$

Rozpuszczalność gazów na ogół maleje ze wzrostem temperatury, ale jeśli w pewnych warunkach, $\Delta H_{rozp} > 0$, to rozpuszczalność gazu może rosnąć. Na przykład temperaturowe zależności rozpuszczalności metanu, tlenu i azotu w wodzie pod stałym ciśnieniem gazu nad powierzchnią cieczy nie są monotoniczne.



Wpływ temperatury na rozpuszczalność metanu w wodzie pod stałym ciśnieniem metanu równym 1 atm.

Wpływ temperatury na stałą Henry'ego

$$\ln(x_S)_{r.nas} = -\frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT} + \text{const}$$

dla $p = 1 \text{ atm}$

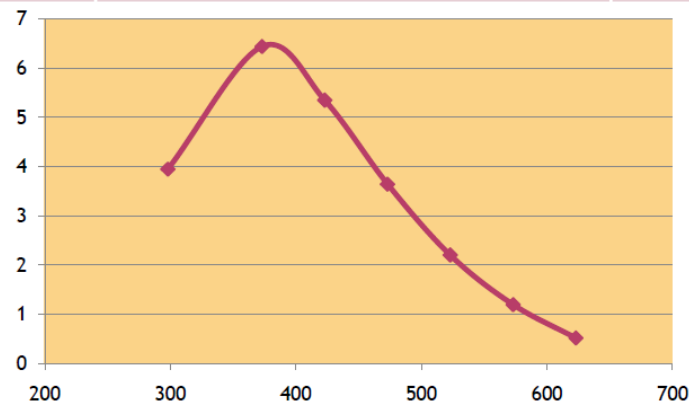
$$\ln\left(\frac{p}{K_H}\right) = -\frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT} + \text{const}$$

$$\ln\left(\frac{K_H}{1 \text{ atm}}\right) = \frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT} + C$$

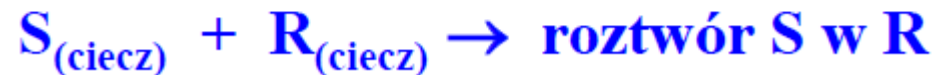
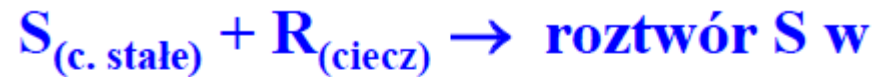
$$K_H(T) = K_{H(298)} \exp\left[\frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right]$$

Stała Henry'ego dla wodoru i wody

T (K)	k_H (GPa)	k_H (atm)
298	3.95	38963
373	6.44	63558
423	5.35	52764
473	3.64	35937
523	2.20	21709
573	1.19	11793
623	0.51	5076



Rozpuszczanie ciał stałych



$$\Delta H_{\text{rozp}} = \Delta H_{\text{top}} + \Delta H_{\text{miesz}}$$

Dla roztworu doskonałego $\Delta H_{\text{miesz}} = 0$, wówczas entalpia rozpuszczania substancji stałej wynosi

$$\Delta H_{\text{rozp}} = \Delta H_{\text{top}} > 0$$

Rozpuszczanie ciał stałych najczęściej jest procesem endotermicznym

Przykładowe wartości ΔH_{rozp} dla roztworów wodnych w 298K:

NaCl	+5,4 kJ/mol
KCl	+20 kJ/mol
Ca(OH) ₂	-13 kJ/mol
MgCl ₂	-154 kJ/mol

Wpływ temperatury na rozpuszczalność ciał stałych

$$\ln(x_S)_{r.nas} = \frac{-\overline{\Delta G}_{rozp}}{RT}$$

$$\frac{\partial \ln(x_S)_{r.nas.}}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\overline{\Delta G}_{rozp}}{T} \right) = \frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT^2}$$

$$\ln(x_S)_{r.nas} = -\frac{\overline{\Delta H}_{rozp}}{RT} + \text{const}$$

Roztwory rozcieńczone substancji nielotnych

Właściwości koligatywne

- Właściwości koligatywne wykazują rozcieńczone roztwory substancji nielotnych, czyli takich których prężność w danych warunkach termodynamicznych jest pomijalnie mała ($p_s^* \sim 0$)
- Właściwości koligatywne zależą od liczby cząsteczek substancji rozpuszczonej, natomiast nie zależą od rodzaju substancji rozpuszczonej.

Roztwory rozcieńczone substancji nietlotnych

Właściwościom koligatywnym odpowiadają następujące wielkości koligatywne:

- obniżenie prężności rozpuszczalnika
 - podwyższenie temperatury wrzenia rozpuszczalnika –oznacza to, że roztwór wrze w temperaturze wyższej niż czysty rozpuszczalnik
 - obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika -roztwór krzepnie w temperaturze w niższej niż czysty rozpuszczalnik
 - ciśnienie osmotyczne
-
- Pomiar wielkości koligatywnych najczęściej stosuje się do: -
wyznaczenia stężenia substancji rozpuszczonej w roztworze
-oznaczenia masy molowej substancji rozpuszczonej
-wyznaczenia współczynników aktywności

Zależności opisujące wielkości koligatywne

Przy założeniu, że rozważamy

- Roztwór idealny rozcieńczony
- Substancja rozpuszczona jest nielotna $p_s^* = 0$

• **Obniżenie prężności rozpuszczalnika (ciśnienia pary nasyconej)**

Prężność roztworu wyraża się wzorem:

$$p = p_r^* X_{r(c)} + p_s^* X_{s(c)} \cong p_r^* X_{r(c)} = p_r^* \cdot (1 - X_{s(c)})$$

$$\Delta p = p_r^* - p = X_{s(c)} \cdot p_r^*$$

Wnioski

- Prężność roztworu jest mniejsza od prężności czystego rozpuszczalnika.
- Obniżenie prężności nie zależy od rodzaju substancji rozpuszczonej, tylko od ułamka molowego substancji rozpuszczonej w roztworze.

Zastosowanie:

Zjawisko obniżenia prężności par rozpuszczalnika wykorzystuje się w izopiesticznej metodzie oznaczania masy molowej substancji rozpuszczonej M_x .



Roztwór substancji o nieznannej masie molowej oraz roztwór znanej substancji w takim samym rozpuszczalniku umieszczone obok siebie w otwartych naczyniach w zamkniętym eksykatorze.

Po ustaleniu się stanu równowagi (zrównaniu prężności obu roztworów) określone są ułamki wagowe substancji rozpuszczonej w każdym naczyniu. Stąd

$$M_x = M_s \frac{\frac{1}{y_s} - 1}{\frac{1}{y_x} - 1}$$

I. Podwyższenie temperatury wrzenia rozpuszczalnika

Obniżenie prężności powoduje, że temperatura wrzenia roztworu jest wyższa od temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika. Z warunku równowagi termodynamicznej dla rozpuszczalnika w temperaturze wrzenia roztworu T_w :

$$\mu_{r(g)} = \mu_{r(c)}$$

$$\mu_{r(g)}^* + RT_w \ln \frac{p_r}{p_{rozt}} = \mu_{r(c)}^* + RT_w \ln x_{r(c)} = \mu_{r(c)}^* + RT_w \ln(1 - x_{s(c)})$$

Substancja rozpuszczona jest nielotna, czyli $p_{rozt} \sim p_r$

$$\mu_{r(g)}^* = \mu_{r(c)}^* + RT_w \ln(1 - x_{s(c)})$$

$$\ln[1 - x_{s(c)}] = \frac{(\mu_r^*)_g - (\mu_r^*)_c}{RT_w} = \frac{\overline{\Delta G}_{par}}{RT_w} = \frac{\overline{\Delta H}_{par}}{RT_w} - \frac{\overline{\Delta S}_{par}}{R}$$

Dla warunków standardowych

$$\overline{\Delta S}_{par}^o = \frac{\overline{\Delta H}_{par}^o}{T_w^*} \quad \ln[1 - x_{s(c)}] = \frac{\overline{\Delta H}_{par}^o}{R} \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_w^*} \right) \quad \ln[1 - x_{s(c)}] \approx -x_{s(c)}$$

$$x_{s(c)} = \frac{\overline{\Delta H}_{\text{par}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_w^*} - \frac{1}{T_w} \right) = \frac{\overline{\Delta H}_{\text{par}}^0}{RT_w^* T_w} (T_w - T_w^*)$$

$$T_w \sim T_w^*$$

$$\Delta T_w = (T_w - T_w^*) \approx \frac{R \cdot (T_w^*)^2}{\overline{\Delta H}_{\text{par}}^0} \cdot x_{s(c)}$$

dla roztworu rozcieńczonego

$$x_{s(c)} = \frac{n_s}{n_r + n_s} \cong \frac{n_s}{n_r} = M_r \cdot \frac{n_s}{m_r}$$

$$\Delta T_w \approx \frac{R \cdot M_r \cdot (T_w^*)^2}{\overline{\Delta H}_{\text{par}}^0} \cdot \frac{n_s}{m_r} = E \cdot m$$

$$E = \frac{R \cdot M_r \cdot (T_w^*)^2}{\overline{\Delta H}_{\text{par}}^0}$$

Stała ebullioskopowa zależy wyłącznie od rozpuszczalnika.

Jeśli do rozpuszczalnika zostanie dodana mała ilość nietlotnej substancji, to temperatura wrzenia tego roztworu będzie wyższa od temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika. Podwyższenie temperatury wrzenia jest wprost proporcjonalne do molalności roztworu.

II. Obniżenie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika

Wychodząc z warunku równowagi termodynamicznej dla rozpuszczalnika w temperaturze topnienia roztworu T_{top}

$$\mu_{\text{r(s)}} = \mu_{\text{r(c)}}$$

można wykazać, że

$$\Delta T_{\text{krz}} = (T_{\text{top}}^* - T_{\text{top}}) \cong \frac{R \cdot (T_{\text{top}}^*)^2 \cdot M_{\text{r}}}{\overline{\Delta H}_{\text{top}}^0} \cdot \frac{n_{\text{s}}}{m_{\text{r}}} = K \cdot m$$

$$K = \frac{R \cdot M_{\text{r}} \cdot (T_{\text{top}}^*)^2}{\overline{\Delta H}_{\text{top}}^0}$$

Stała krioskopowa zależy wyłącznie od rozpuszczalnika.

Jeśli do rozpuszczalnika zostanie dodana mała ilość nietopnej substancji, to temperatura krzepnięcia (topnienia) tego roztworu będzie niższa od temperatury krzepnięcia czystego rozpuszczalnika, Obniżenie temperatury jest proporcjonalne do molalności roztworu.

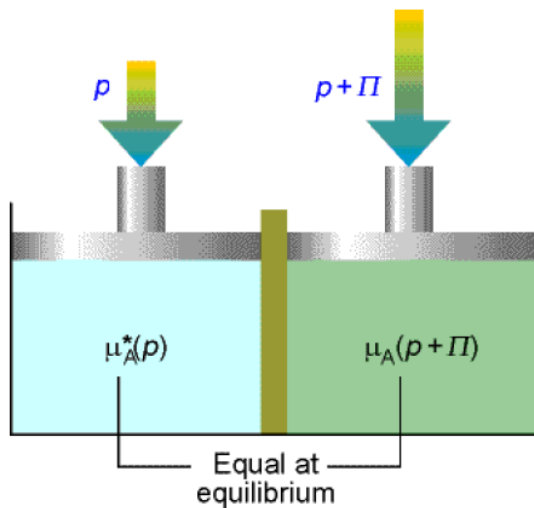
Wartości stałych krioskopowych i ebulioskopowych dla wybranych rozpuszczalników

	K [K·kg·mol ⁻¹]	E [K·kg·mol ⁻¹]
woda	1,86	0,51
benzen	5,12	2,53
fenol	7,27	3,04
tetrachlorek węgla	30	4,95
naftalen	6,94	5,8

Metoda krioskopowa wyznaczenia masy molowej substancji rozpuszczonej ma obecnie głównie znaczenie historyczne.

III. Ciśnienie osmotyczne

- Osmoza (po grecku znaczy pchanie) jest to zjawisko transportu rozpuszczalnika przez półprzepuszczalną przegrodę z roztworu o mniejszym stężeniu do roztworu o większym stężeniu substancji rozpuszczonej.
- Ciśnienie osmotyczne jest to ciśnienie, które ustala się przy membranie półprzepuszczalnej, oddzielającej czysty rozpuszczalnik i roztwór. Jest to ciśnienie, którym należy działać na roztwór, aby powstrzymać przepływ rozpuszczalnika do roztworu.



Aby rozpuszczalnik nie przepływał przez membranę jego potencjały chemiczne po obu stronach membrany muszą być jednakowe.

Potencjał chemiczny rozpuszczalnika w roztworze jest mniejszy od potencjału czystego rozpuszczalnika, więc warunek równowagi (równość potencjałów po obu stronach membrany) wymaga zwiększenia ciśnienia po stronie roztworu:

$$\mu_{\text{r(c)}}^*(p) = \mu_{\text{r(c)}}(x_{\text{r}}, p + \Pi) = \mu_{\text{r(c)}}^*(p + \Pi) + RT \ln x_{\text{r}}$$

$$\mu_{\text{r(c)}}^*(p + \Pi) = \mu_{\text{r(c)}}^*(p) + \int_p^{p+\Pi} \bar{V}_{\text{r}} dp \approx \mu_{\text{r(c)}}^*(p) + \bar{V}_{\text{r}} \cdot \Pi$$

$$\bar{V}_{\text{r}} \cdot \Pi = -RT \ln x_{\text{r(c)}} = -RT \ln(1 - x_{\text{s(c)}}) \approx RT \cdot x_{\text{s(c)}}$$

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{V}_{\text{r}}} \cdot \frac{n_{\text{s}}}{n_{\text{r}} + n_{\text{s}}}$$

Ciśnienie osmotyczne zależy od składu roztworu, lecz nie zależy od rodzaju substancji rozpuszczonej.

Wzory przybliżone wynikające z równania ogólnego

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{V}_{\text{r}}} \cdot \frac{n_{\text{s}}}{n_{\text{r}} + n_{\text{s}}} \approx \frac{RT}{\bar{V}_{\text{r}}} \cdot \frac{n_{\text{s}}}{n_{\text{r}}} = RT \cdot \frac{n_{\text{s}}}{V_{\text{r}}}$$

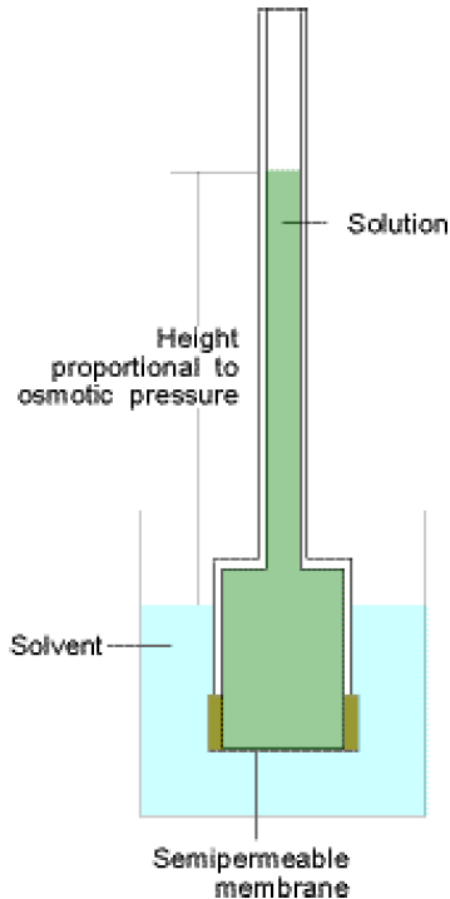
$$\Pi = RT \cdot \frac{n_{\text{s}}}{V_{\text{r}}} \approx c \cdot RT$$

Zastosowania zjawiska osmozy

Osmometria, czyli pomiar ciśnienia osmotycznego jest szeroko stosowana do wyznaczania masy molowej substancji rozpuszczonej, zwłaszcza makrocząsteczek. Makrocząsteczki mają masy molowe rzędu setek tysięcy Daltonów ($1 \text{ Da} = 1 \text{ g/mol}$)



Jednym z najważniejszych przykładów osmozy jest transport płynów przez ścianki komórek.



Ciśnienie osmotyczne równoważone jest ciśnieniem hydrostatycznym.

Ciśnienie osmotyczne jest duże i można je łatwo zmierzyć, co jest wykorzystywane do wyznaczania masy cząsteczkowej polimerów:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} \left(1 + \frac{Bc}{M} + \dots \right)$$

W roztworach elektrolitów stężenie jonów różni się od chemicznego stężenia elektrolitu m :

$$X_S = X_{\text{jon}} = \frac{(v_+ + v_-) \cdot n_S}{(v_+ + v_-) \cdot n_S + n_I} \approx \frac{(v_+ + v_-) \cdot n_S}{n_I}$$

$$m_S = m_{\text{jon}} = (v_+ + v_-) \cdot m$$

Obniżenie prężności, podwyższenie temperatury wrzenia, obniżenie temperatury krzepnięcia i ciśnienie osmotyczne dla roztworu elektrolitu są większe, niż wynikałoby to z chemicznego stężenia elektrolitu:

$$\Delta T_{\text{wrz}} = i \cdot E \cdot m$$

$$\Delta T_{\text{krz}} = i \cdot K \cdot m$$

$$i = \gamma_{\pm} \cdot (v_+ + v_-)$$

$$\Pi = i \cdot RT \cdot c$$

współczynnik van't Hoffa lub
współczynnikami osmotycznym

Osmometria umożliwia wyznaczenie średniego współczynnika aktywności jonów:

$$a_{\text{jon}} = (v_+ + v_-) \cdot \gamma_{\pm} \cdot m$$

Osmoza odwrócona – poprzez zwiększenie ciśnienia o $\Delta p > \Delta p_o$ stronie roztworu bardziej stężonego, można odwrócić kierunek przepływu rozpuszczalnika z roztworu bardziej do mniej stężonego.

Odwrócona osmoza stosowana jest do separacji: odzyskiwania substancji rozpuszczonej lub oczyszczania rozpuszczalnika (np. odsalanie wody morskiej)

