

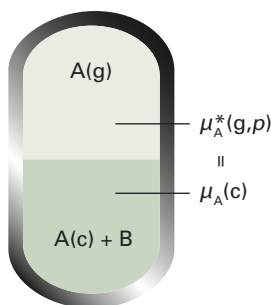
Rys. 5B.7 Prężność pary czystej cieczy jest określona przez równowagę pomiędzy wzrostem nieuporządkowania spowodowanym parowaniem i zmniejszeniem nieuporządkowania otoczenia. (a) Na rysunku struktura cieczy jest przedstawiona w sposób bardzo schematyczny w postaci sieci kwadratów. (b) Gdy obecna jest substancja rozpuszczona (ciemniejsze kwadraty), nieuporządkowanie fazy skondensowanej jest większe niż w przypadku czystej cieczy, zmniejsza się zatem tendencja do osiągnięcia nieuporządkowania charakterystycznego dla fazy gazowej

Ilościowa dyskusja o podwyższeniu temperatury wrzenia i obniżeniu temperatury krzepnięcia opiera się na poszukiwaniu temperatury, w której pod ciśnieniem 1 atm jakaś faza (czysta para rozpuszczalnika lub czysty, stały rozpuszczalnik) ma taki sam potencjał chemiczny, jak rozpuszczalnik w roztworze. Temperatura nowej, przesuniętej równowagi przejścia fazowego pod ciśnieniem 1 atm odpowiada nowej temperaturze wrzenia lub nowej temperaturze krzepnięcia rozpuszczalnika.

(b) Podwyższenie temperatury wrzenia

Interesująca nas równowaga podczas wrzenia dotyczy rozpuszczalnika w roztworze i jego par pod ciśnieniem 1 atm (rys. 5B.8). Równowaga ustala się w temperaturze, w której

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(c) + RT \ln x_A \quad (5B.8)$$



Rys. 5B.8 Równowaga pomiędzy składnikiem A w mieszaninie i jego czystą parą, wykorzystywana przy obliczaniu podwyższenia temperatury wrzenia. A jest rozpuszczalnikiem, B zaś nielotną substancją rozpuszczoną

gdzie $\mu_A^*(g)$ jest potencjałem chemicznym czystej pary. Ponieważ nasze rozważania dotyczą zawsze ciśnienia 1 atm, nie ma potrzeby go podawać. Można wykazać, że konsekwencją tego równania jest podwyższenie normalnej temperatury wrzenia rozpuszczalnika oraz to, że wzrost ten w roztworach rozcieńczonych jest proporcjonalny do ułamka molowego substancji rozpuszczonej.

Uzasadnienie matematyczne 5B.1 Wyprowadzenie równania na podwyższenie temperatury wrzenia

Punktem wyjścia do obliczeń jest równość potencjałów chemicznych rozpuszczalnika w cieczy i fazie gazowej, zgodnie z równ. (5B.8). Dalsze postępowanie wymaga obliczenia zmiany temperatury koniecznej, by osiągnąć równość potencjałów chemicznych po dodaniu substancji rozpuszczonej. W związku z tym musisz wykonać obliczenia w następujących etapach.

Etap 1. Znajdź zależność wiążącą $\ln x_A$ z entalpią swobodną parowania

Równanie (5B.8) można przekształcić do postaci

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(c)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{par}}G}{RT}$$

gdzie $\Delta_{\text{par}}G$ jest (molową) entalpią swobodną parowania czystego rozpuszczalnika (A).

Etap 2. Wyprowadź zależność wiążącą $\ln x_A$ z temperaturą

Zrózniczkuj obydwie strony równania wyprowadzonego w Etapie 1 względem temperatury oraz zastosuj równanie Gibbsa–Helmholtza $[(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2]$, podzielając 3E], by przekształcić prawą stronę równania. Otrzymasz wtedy

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d(\Delta_{\text{par}}G/T)}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{par}}H}{RT^2}$$

Zmiana temperatury dT , potrzebna do utrzymania równowagi po dodaniu substancji rozpuszczonej, i zmiana $\ln x_A$, oznaczona $d \ln x_A$, są więc powiązane zależnością

$$d \ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{par}}H}{RT^2} dT$$

Etap 3. Znajdź związek między mierzalnymi zmianami $\ln x_A$ i T , obliczając odpowiednią całkę

Scałkuj poprzednie wyrażenie od $x_A = 1$, co odpowiada $\ln x_A = 0$ (wtedy T jest równe T^* , czyli temperaturze wrzenia czystego A), do x_A (wtedy temperatura wrzenia jest równa T). Jak zwykle, aby uniknąć pomylenia zmiennych całkowania z granicami całkowania, zastąp w równaniu $\ln x_A$ przez $\ln x'_A$ i T przez T' . Otrzymasz wtedy

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x'_A = -\frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{par}}H}{T'^2} dT'$$

Po scałkowaniu lewej strony otrzymujemy $\ln x_A$, które jest równe $\ln(1 - x_B)$. Prawa strona równania może zostać scałkowana przy założeniu, że entalpia parowania jest stała w wąskim zakresie rozpatrywanych temperatur i w związku z tym może zostać wyłączona przed znak całki. A zatem

$$\ln(1 - x_B) = - \frac{\Delta_{\text{par}} H}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T'^2} dT'$$

całka A.1
przy $n = -2$

Dlatego

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{par}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Etap 4. Wyprowadź przybliżone wyrażenie dla roztworów rozcieńczonych

Założmy, że liczność substancji rozpuszczonej jest na tyle mała, że $x_B \ll 1$. Można zastosować przybliżenie $\ln(1 - x) \approx -x$ (*Niezbędnik chemika* 12). W związku z tym otrzymamy

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{par}} H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

Wreszcie, ponieważ wzrost temperatury wrzenia jest niewielki, czyli $T \approx T^*$:

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{T T^*} \approx \frac{T - T^*}{T^{*2}} = \frac{\Delta T_{\text{wrz}}}{T^{*2}}$$

przy czym $\Delta T_{\text{wrz}} = T - T^*$. Poprzednie równanie można przekształcić do postaci

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{par}} H}{R} \cdot \frac{\Delta T_{\text{wrz}}}{T^{*2}} \quad (5B.9a)$$

co potwierdza, że podwyższenie temperatury wrzenia i ułamek molowy substancji rozpuszczonej są do siebie wprost proporcjonalne.

Etap 5. Przekształć otrzymane wyrażenie

Obliczenia wykazały, że obecność substancji rozpuszczonej w ilości danej przez ułamek molowy x_B powoduje wzrost normalnej temperatury wrzenia z T^* do $T^* + \Delta T$. Po niewielkich przekształceniach równ. (5B.9a) możemy zapisać w następujący sposób:

$$T_{\text{wrz}} = K x_B \quad K = \frac{R T^{*2}}{\Delta_{\text{par}} H} \quad (5B.9b)$$

podwyższenie temperatury wrzenia [roztwór idealny]

Ponieważ równanie (5B.9b) odnosi się jedynie do ułamka molowego substancji rozpuszczonej, a nie zależy od jej natury, podwyższenie temperatury wrzenia jest wielkością koligatywną. Natomiast wartość ΔT zależy od właściwości rozpuszczalnika, a największe zmiany występują w przypadku rozpuszczalników o wysokich temperaturach wrzenia. Z reguły Troutona (podrozdział 3B) wynika, że $\Delta_{\text{par}} H / T^*$ jest wielkością stałą i dlatego równ. (5B.9b) przyjmuje postać $\Delta T \sim T^*$ i nie zależy od $\Delta_{\text{par}} H$. Gdy $x_B \ll 1$, ułamek molowy składnika B jest proporcjonalny do jego molalności b (*Niezbędnik chemika* 11 w podrozdziale 5A). Równanie (5B.9a) możemy zatem zapisać następująco:

$$\Delta T_{\text{wrz}} = K_e b \quad (5B.9c)$$

podwyższenie temperatury wrzenia [zależność doświadczalna]

gdzie K_e jest doświadczalną stałą ebulioskopową rozpuszczalnika (tab. 5B.1).

Niezbędnik chemika 12 Rozwinięcia funkcji w szereg

Funkcję $f(x)$ można wyrazić za pomocą jej wartości w pobliżu $x = a$ przy użyciu szeregu Taylora

$$f(x) = f(a) + \left(\frac{df}{dx} \right)_a (x-a) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_a (x-a)^2 + \dots$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_a (x-a)^n \quad \text{szereg Taylora}$$

w którym zapis $(\dots)_a$ oznacza, że wartość pochodnej jest obliczona w punkcie $x = a$, a $n!$ oznacza silnię:

$$n! = n(n-1)(n-2)\dots 1, \quad 0! \equiv 1 \quad \text{silnia}$$

Szereg Maclaurina dla funkcji jest szczególnym przypadkiem szeregu Taylora, w którym $a = 0$. W różnych miejscach w tekście są stosowane następujące szeregi Maclaurina:

$$(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n$$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$$

Rozwinięcia funkcji w szereg służą do uproszczenia obliczeń, ponieważ dla $|x| \ll 1$ z dobrym przybliżeniem można zakończyć szereg na jednym lub dwóch pierwszych wyrazach szeregu, zaniedbując pozostałe. Pod warunkiem, że $|x| \ll 1$, mamy zatem

$$(1+x)^{-1} \approx 1 - x$$

$$e^x \approx 1 + x$$

$$\ln(1+x) \approx x$$

Szereg określa się jako **zbieżny**, jeśli suma jego wyrazów zmierza do skończonej określonej wartości, gdy n zmierza do nieskończoności. W przeciwnym wypadku mówi się, że szereg jest **rozbieżny**. Rozwinięcie funkcji $(1+x)^{-1}$ w szereg jest szeregiem zbieżnym dla $|x| < 1$ i rozbieżnym dla $|x| \geq 1$. Kryteria zbieżności szeregów są wyjaśnione w podręcznikach matematyki.