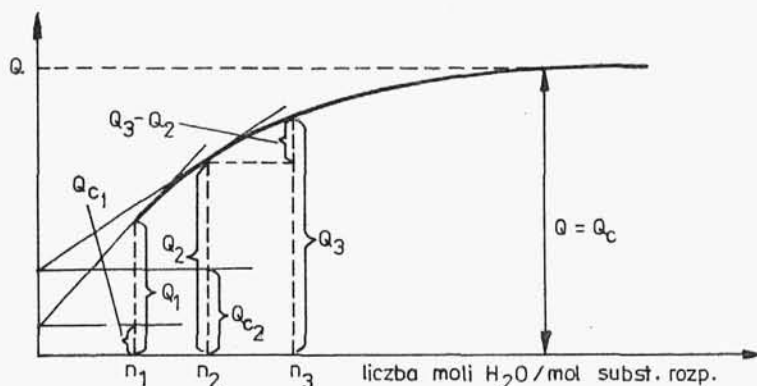


nasyconego roztworu. Wielkości te można wyznaczyć graficznie, korzystając z wykreślonej na podstawie wyników pomiarów kalorymetrycznych krzywej zależności ciepła rozpuszczania od stężenia roztworu.



Rys.1.46

Typowy przebieg takiej krzywej przedstawia rys.1.46, na którym zaznaczono:

- $Q$  - pierwsze ciepło rozpuszczania,
- $Q_1$  - pełne ciepło rozpuszczania,
- $Q_{c1}$  - ostatnie ciepło rozpuszczania,
- $Q_2$  - ciepło rozpuszczania 1 mola substancji w  $n_2$  molach wody,
- $Q_{c2}$  - cząstkowe molowe ciepło rozpuszczania,
- $Q_3$  - ciepło rozpuszczania 1 mola substancji w  $n_3$  molach wody.

Różnica wartości  $Q_3$  i  $Q_2$  stanowi ilość ciepła, jaka zostanie wydzielona, gdy roztwór zawierający jeden mol substancji rozpuszczonej w  $n_2$  molach wody zostanie rozcieńczony  $n_3 - n_2$  molami wody. Jest to tzw. ciepło rozcieńczania. Na rys.1.46 widać, że w miarę, jak roztwór staje się coraz bardziej rozcieńczony, ciepło rozcieńczania maleje.

#### 1.14. Entalpia mieszania

Entalpie mieszania są podstawowymi energetycznymi charakterystykami roztworów nieelektrolitów, ponieważ ich wielkości

są bezpośrednio związane z energią oddziaływań międzycząsteczkowych.

Molowa entalpia mieszania jest różnicą pomiędzy entalpią mola powstałej mieszaniny a sumą entalpii tworzących ją składników przed zmieszaniem

$$\Delta H_{\text{miesz}} = H - \sum_{i=1}^k x_i H_i^0 = \sum x_i (H_i - H_i^0), \quad (1.253)$$

gdzie:  $H$  - entalpia mola mieszaniny,

$H_i^0$  - entalpia mola składnika "i" przed zmieszaniem;

$H_i$  - entalpia mola składnika "i" po zmieszaniu (cząstkowa molowa entalpia składnika "i"),

$x_i$  - ułamek molowy składnika "i".

Dla roztworu doskonałego entalpia mieszania równa jest zeru. Bodziec powodujący samorzutne tworzenie się roztworu doskonałego ma charakter entropowy, a nie energetyczny. Wynika to z definicji roztworu doskonałego, który można wyrazić w postaci zmiany energii Gibbsa procesu powstawania (w temp. 298 K) jednego mola roztworu doskonałego, składającego się z dwóch składników ciekłych

$$\Delta G_{\text{miesz}}^{\text{id}} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (1.254)$$

$$\Delta G_{\text{miesz}} = \Delta H_{\text{miesz}} - T \Delta S_{\text{miesz}}. \quad (1.255)$$

Ponieważ  $\Delta H_{\text{miesz}}^{\text{id}} = 0$ ,

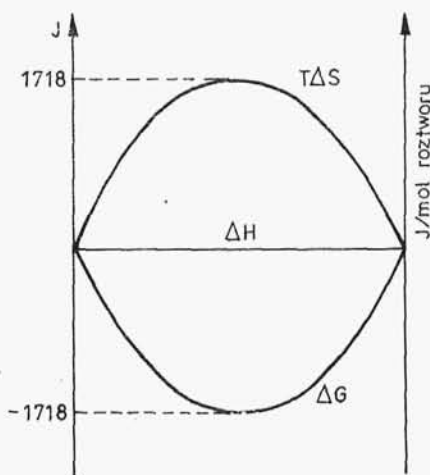
$$\Delta S_{\text{miesz}}^{\text{id}} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (1.256)$$

Zmiana energii Gibbsa procesu mieszania ma zawsze wartość ujemną, natomiast zmiana entropii mieszania wartość dodatnią, ponieważ proces mieszania jest samorzutny. Te zmiany można zilustrować graficznie, przy czym dogodniej jest przedstawiać czynnik entropowy jako  $T \Delta S_{\text{miesz}}$  (rys.1.47).

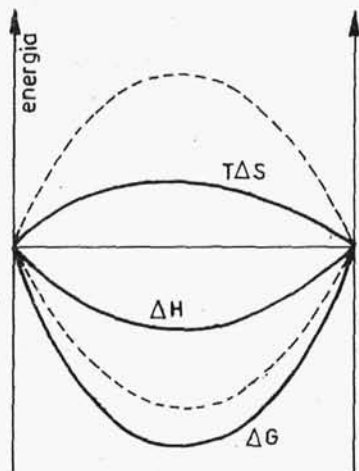
Dla roztworów rzeczywistych  $\Delta H_{\text{miesz}}$  może być mniejsze lub większe od zera w zależności od tego, czy mamy ujemne, czy dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a.

Jeżeli prężność pary jest mniejsza od prężności wynikającej z prawa Raoult'a, to zmiana entalpii jest ujemna i bardziej ujemna od doskonałej jest wartość energii Gibbsa (rys.1.48).

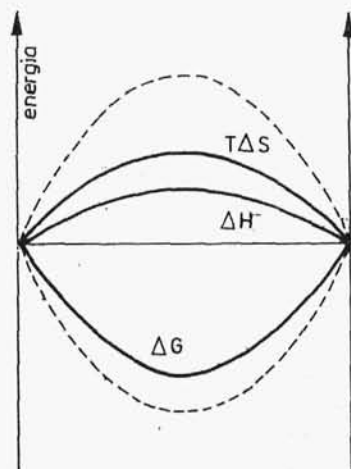
Jeżeli prężność pary jest większa od prężności wynikającej z prawa Raoult'a, to zmiana entalpii jest dodatnia i energia Gibbsa procesu mieszania jest bardziej dodatnia od  $\Delta G_{\text{miesz}}^{\text{id}}$  (rys.1.49).



Rys.1.47



Rys.1.48



Rys.1.49

W termodynamice dość często stosowane są funkcje nadmiarowe<sup>1)</sup>, definiowane jako różnice wartości funkcji dla roztworu

<sup>1)</sup> Wielkości te są oznaczane literą E ( $f^E$ ,  $H^E$  itp.) z angielskiego "excess" - nadmiar lub "excessive" - nadmiarowy.

rzeczywistego i roztworu doskonałego o tym samym składzie i w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury

$$(f^E)_{p,T,x} = (f)_{p,T,x} - (f^{id})_{p,T,x} \quad (1.257)$$

Często stosowaną funkcją nadmiarową jest entalpia. Brak efektu cieplnego mieszania składników roztworu doskonałego powoduje, że entalpia nadmiarowa jest równa entalpii mieszania

$$\Delta H_{miesz} = H^E. \quad (1.258)$$

Podobnie

$$\Delta V_{miesz} = V^E, \quad (1.259)$$

gdyż  $\Delta V_{miesz}^{id} = 0$ .

Entalpia mieszania jest funkcją temperatury i ciśnienia

$$\frac{dH_{miesz}}{dT} = C_p^E. \quad (1.260)$$

Nadmiarowe ciepło molowe roztworu  $C_p^E$  oblicza się z zależności

$$C_p^E = C_p - \sum x_i C_{pi}^0, \quad (1.261)$$

gdzie:  $C_p$  - ciepło molowe roztworu,

$C_{pi}^0$  - ciepło molowe czystego składnika "i",

$$\frac{dH_{miesz}}{dp} = V^E - T \frac{dV^E}{dT}. \quad (1.262)$$

Nadmiarową objętość molową roztworu  $V^E$  wyraża się zależnością

$$V^E = V - \sum x_i V_i^0, \quad (1.263)$$

gdzie:  $V$  - objętość molowa mieszaniny,

$V_i^0$  - objętość molowa czystego składnika "i".

Wartości entalpii mieszania leżą w przedziale od kilku dżuli do kilku tysięcy dżuli na mol mieszaniny. Zależy to od jakości składników tworzących roztwory. Teoria roztworów dzieli układy otrzymane po zmieszaniu na dwie grupy:

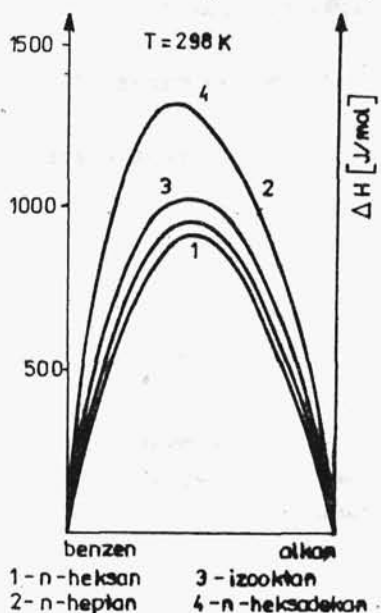
1. Układy bez wiązania wodorowego.
2. Układy z wiązaniem wodorowym.

Do pierwszej grupy zaliczamy roztwory, w których:

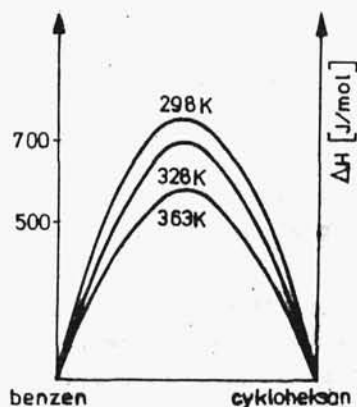
- a. Oba składniki są niepolarne.

Należą tu mieszaniny węglowodorów oraz tetrachlorometanu z węglowodorami. Zmiany entalpii mieszania towarzyszące powstawaniu jednego mola roztworu są dodatnie ( $\Delta H_{\text{miesz}} > 0$ ) i wynoszą do 1400 J/mol. Wyjątkiem jest układ n-oktan-tetraetylo-metan, dla którego  $\Delta H_{\text{miesz}} < 0$ .

Krzywe zmian entalpii mieszania są prawie symetryczne, (najlepszą symetrię ma układ tetrachlorometan-cykloheksan). Symetria tych krzywych jest naruszona, gdy różnie różnica w rozmiarach cząsteczek (rys.1.50).



Rys.1.50



Rys.1.51

Wartości entalpii mieszania maleją ze wzrostem temperatury (rys.1.51), czyli

$$\frac{\partial(\Delta H_{\text{miesz}})}{\partial T} < 0.$$

b. Jeden ze składników roztworu jest polarny.

Należą tu mieszaniny tetrachlorometanu z propanonem (acetone), trichlorometanem, nitrometanem, etanonitrylem oraz propanonu z heksanem, benzenem itp. Z wyjątkiem niektórych przypadków, gdy jednym ze składników jest tetrachlorometan  $\Delta H_{\text{miesz}} > 0$  i wynosi  $2000 \div 2500$  J/mol. Krzywe zmian entalpii mieszania są prawie symetryczne, maksimum jest przesunięte w kierunku składnika niepolarnego. Entalpie mieszania rosną ze wzrostem temperatury, czyli

$$\frac{\partial(\Delta H_{\text{miesz}})}{\partial T} > 0.$$

c. Oba składniki są polarne.

Entalpie mieszania tych roztworów znajdują się w przedziale  $-400 \div +400$  J/mol. Krzywe zmian entalpii mieszania są prawie symetryczne.

W układach zawierających wiązania wodorowe wyróżnia się cztery grupy roztworów:

a. Roztwory, w których wiązania wodorowe występują między cząsteczkami 1-1.

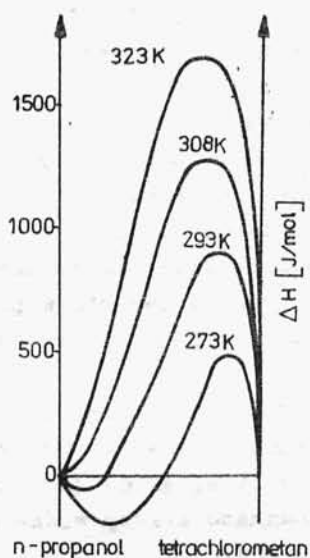
W tej grupie, z wyjątkiem pewnych obszarów stężeń w niższych temperaturach, dla układów alkohole-tetrachlorometan<sup>1)</sup> (rys.1.52)  $\Delta H_{\text{miesz}} > 0$  i osiąga wartość 1700 J/mol. Krzywe zmian entalpii mieszania są niesymetryczne (rys.1.53).

Przyczyną przesunięcia maksimum w stronę niepolarnego składnika (np. krzywa 1 na rys.1.53) jest rozrywanie wiązań wodorowych. Jeżeli do benzenu dodamy alkoholu, to następuje rozerwanie prawie wszystkich wiązań wodorowych, jakie istniały w alkoholu, a więc funkcja  $\Delta H_{\text{miesz}}$  rośnie szybko. Natomiast podczas dodawania benzenu do alkoholu tylko część wiązań wodorowych ulega rozerwaniu, a ponieważ o wielkości entalpii mieszania decyduje energia wiązań wodorowych, a nie energia

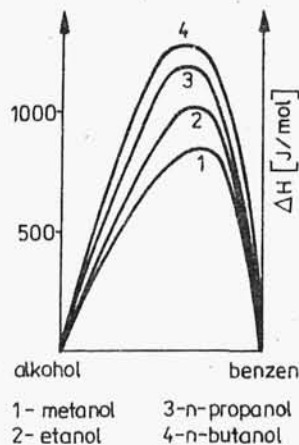
---

<sup>1)</sup> Niektóre układy zawierające tetrachlorometan zachowują się inaczej ze względu na dużą polaryzowalność cząsteczek  $\text{CCl}_4$ .

oddziaływań międzycząsteczkowych van der Waalsa, funkcja  $\Delta H_{\text{miesz}}$  rośnie wolniej ze zmianą stężenia.



Rys. 1.52



Rys. 1.53

b. Roztwory, w których wiązania wodorowe występują między cząsteczkami 1-2.

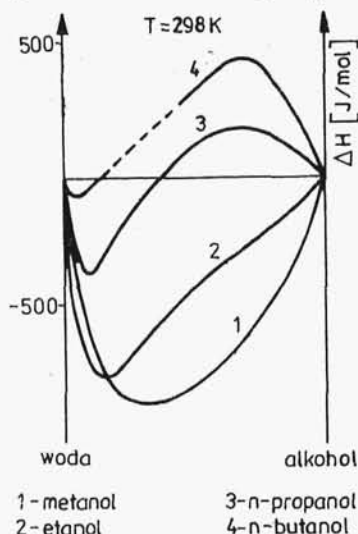
Układy tej grupy wyróżniają się tym, że cząsteczki jednego składnika są donorami elektronów (ketony, aldehydy, estry i trzeciorzędowe aminy), a cząsteczki drugiego składnika są donorami protonów (np. trichlorometan). Entalpie mieszania są ujemne  $\Delta H_{\text{miesz}} < 0$  i osiągają wartości do 3500 J/mol. Krzywe zmian entalpii mieszania są prawie symetryczne.

c. Roztwory, w których wiązania wodorowe występują między cząsteczkami 1-1 i 1-2.

Układy tej grupy charakteryzują się bardzo skomplikowanymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, ponieważ podczas powstawania roztworu następuje rozrywanie wiązań wodorowych 1-1, kompensowane częściowo tworzeniem wiązań 1-2. Entalpie mieszania są zawarte w przedziale  $-400 \div +1700$  J/mol. Krzywe zmian entalpii mieszania są przeważnie niesymetryczne, o charakterystycznym kształcie zbliżonym do litery S.

d. Roztwory, w których wiązania wodorowe występują między wszystkimi cząsteczkami.

Podczas powstawania takich roztworów następuje podobnie jak w roztworach grupy c rozrywanie wiązań wodorowych, które wiążą cząsteczki 1-1 i 2-2 oraz tworzenie wiązań między cząsteczkami 1-2. Entalpie procesów rozrywania wiązań są dodatnie, zaś procesów tworzenia wiązań - ujemne, więc obserwowane entalpie mieszania dla tych roztworów, zawarte w przedziale  $-1700 \div +1200$  J/mol, są sumą obu entalpii.



Rys.1.54

W tej grupie roztworów najciekawszymi układami są wodne roztwory nieelektrolitów. Wśród nich najbardziej poznano układy woda-alkohole (rys.1.54).

Cząsteczki wody tworzą przestrzenną siatkę wiązań wodorowych i dlatego ciekła woda ma dostatecz-

nie wyraźnie zaznaczoną quasi-krystaliczną, tetraedryczną strukturę. W wodnych roztworach nieelektrolitów zaobserwowano różne zmiany tej struktury. Objawiają się one przede wszystkim w znacznych egzotermicznych efektach tworzenia roztworów o dużej zawartości wody.

Jeżeli wprowadzi się niewielką ilość wody do etanolu, to następuje rozerwanie prawie wszystkich wiązań wodorowych w wodzie oraz części wiązań wodorowych w alkoholu i jednocześnie tworzą się wiązania wodorowe między cząsteczkami wody i etanolu. Ujemna entalpia procesu tworzenia wiązań wodorowych  $H_2O-C_2H_5OH$  jest w znacznym stopniu kompensowana dodatnią entalpią procesu rozrywania wielu wiązań wodorowych między cząsteczkami wody.

Natomiast podczas tworzenia rozcieńczonych roztworów etanolu w wodzie duża ujemna wartość entalpii mieszania wynika z tego, że powstające wiązania wodorowe łączą cząsteczki etanolu nie z pojedynczymi cząsteczkami wody, lecz z quasi-kry-



ształkami, tworząc struktury o charakterze hydratów  $(H_2O)_n - C_2H_5OH$ , w których zostają zachowane wiązania wodorowe między cząsteczkami wody. Dzięki temu, ujemna entalpia procesu tworzenia hydratów jest kompensowana w niewielkim stopniu.

Egzotermiczny efekt tworzenia wodnych roztworów nieelektrolitów zwiększa się ze spadkiem temperatury (przestrzenna sieć wiązań wodorowych jest trwalsza w niższych temperaturach, gdzie wyraźniej jest uwidoczniona struktura krystaliczna).

Dla wszystkich roztworów z wiązaniem wodorowym wartości entalpii mieszania rosną ze wzrostem temperatury (rys.1.55), czyli

$$\frac{\partial(\Delta H_{miesz})}{\partial T} > 0.$$

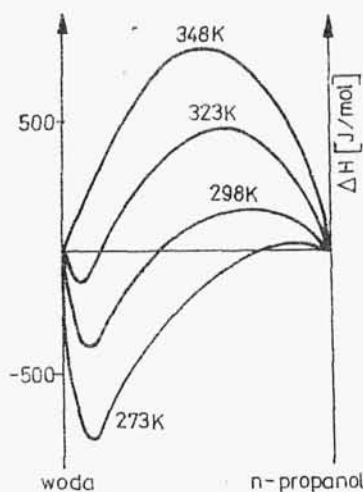
Wyjątkiem jest należący do ostatniej grupy roztworów układ metanoamid (formamid)-woda.

Na przykładzie układu woda-n-propanol (rys.1.55) widać wyraźny wpływ temperatury na wielkość  $\Delta H_{miesz}$ . Podwyższenie temperatury do 348 K prowadzi do zmiany znaku  $\Delta H_{miesz}$ .

Trzeba podkreślić, że przy zmianie temperatury kształt krzywej  $\Delta H_{miesz}$  szczególnie silnie zmienia się w roztworach bogatych w wodę. Jest to związane ze znacznym wpływem temperatury na strukturę czystej wody, ponieważ ulega zmianie liczba wiązań wodorowych między jej cząsteczkami.

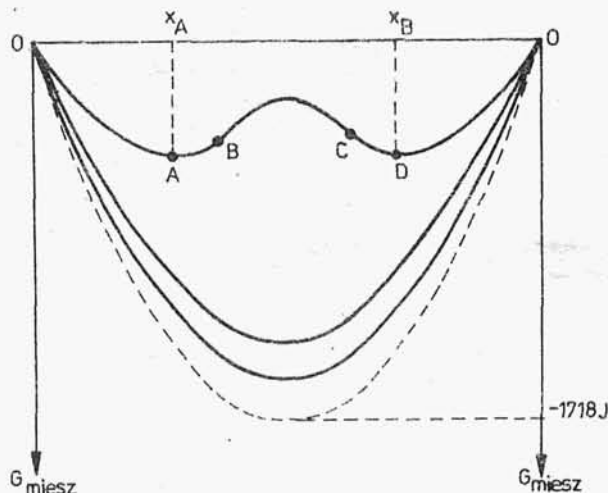
Ponadto z rys.1.54 wynika, że w układach złożonych z wody i związków należących do tego samego szeregu homologicznego efekt egzotermiczny wzrasta przy zmniejszaniu rozmiarów cząsteczek dodawanego składnika.

Entalpie mieszania wyznacza się również dla cieczy, które nie są całkowicie mieszalne, lecz tworzą w pewnym zakresie składu lukę mieszalności.



Rys.1.55

Jeżeli siły oddziaływań między różnymi cząsteczkami roztworu w porównaniu z siłami oddziaływań między jednakowymi cząsteczkami stają się coraz mniejsze, to energia Gibbsa procesu mieszania staje się coraz mniej ujemna i w końcu ciekłe składniki przestają być całkowicie mieszalne, tworząc w pewnym zakresie stężeń dwie fazy ciekłe, z których każda jest nasyconym roztworem jednej cieczy w drugiej (rys.1.56).



Rys.1.56

Stabilność fazy względem faz sąsiednich określa znak drugiej pochodnej funkcji Gibbsa procesu mieszania. Funkcja jest wklęsła, jeżeli w danym przedziale jej druga pochodna jest dodatnia. Wynikający z tego warunek trwałości fazy dwuskładnikowej można przedstawić w postaci

$$\frac{\partial^2(\Delta G_{\text{miesz}})}{\partial x_2^2} > 0. \quad (1.264)$$

Jest on spełniony dla roztworu doskonałego, ponieważ

$$\frac{\partial^2(\Delta G_{\text{miesz}}^{\text{id}})}{\partial x_2^2} = \frac{RT}{x_1 x_2} > 0.$$

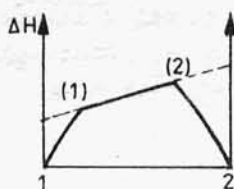
Rozkład na dwie fazy ciekłe pozostające ze sobą w równowadze zachodzi, gdy

$$\frac{\partial^2(\Delta G_{\text{miesz}})}{\partial x_2^2} < 0. \quad (1.265)$$

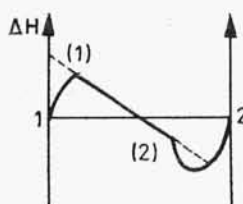
Funkcja Gibbsa procesu mieszania jest wtedy wypukła w górę. W obszarze B-C (rys.1.56) występuje trwały układ dwufazowy, w obszarach A-B i C-D układ jest metastabilny (przesycone roztwory składnika drugiego w pierwszym i pierwszego w drugim).

Analogiczne wnioski można sformułować odnośnie znaku entalpii mieszania. Jeżeli układ, dla którego w pewnym zakresie stężeń występuje luka mieszalności, ma górną krytyczną temperaturę mieszalności, to entalpia mieszania jest dodatnia i odwrotnie, gdy występuje dolny punkt krytyczny, entalpia mieszania jest ujemna.

Przykładowe przebiegi funkcji  $\Delta H_{\text{miesz}}$  podaje rys.1.54 (krzywa 4) oraz rys.1.57 i rys.1.58.



Rys.1.57



Rys.1.58

Punkty (1) i (2) określają wielkość entalpii mieszania nasyconych roztworów 1 w 2 i 2 w 1. Prosta 1-2 charakteryzuje entalpię mieszania w obszarze dwufazowym.

### 1.15.Przewodnictwo elektrolityczne

Szczególnym rodzajem roztworów ciekłych są roztwory, które przewodzą prąd elektryczny. Są to roztwory substancji zwanych elektrolitami.

Elektrolit może być zbudowany z jonów i wtedy przewodzi prąd w stanie stałym i po stopieniu lub z cząsteczek, które w procesie rozpuszczania dysocjują na jony.