

## TÖBBKOMPONENSŰ RENDSZEREK FÁZISEGYENSÚLYAI II.

Ismerjük fel, hogy többkomponensű fázisegyensúlyokban a folyadék fázisnak kitüntetett szerepe van!

Eddig: egymásban korlátlanul oldódó folyadékok folyadék-gőz egyensúlyai

A most ismertetésre kerülő jelenségek zöme is folyadékelegyek egyensúlyával lesz kapcsolatos.

Következő lépés:

- egyik komponens egy kitüntetett anyag, az oldószer (jele A)
- minden további komponens oldott anyag (jele B, ...)

### OLDATOK EGYENSÚLYAI: KOLLIGATÍV TULAJDONSÁGOK

Azokat a tulajdonságokat, melyek csak az oldószer anyagi minőségétől és az oldott részecskék számától függenek, az oldott komponensek anyagi minőségétől viszont nem, kolligatív tulajdonságoknak nevezzük.

#### Kolligatív sajátságok közös jellemzői

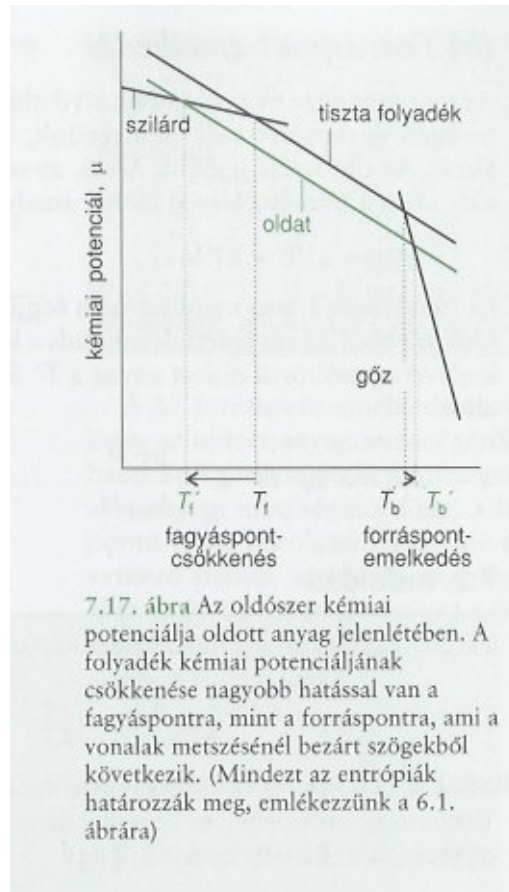
Eredete: az oldószer kémiai potenciálja csökken az oldott anyag jelenlétében:

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$$

Mivel  $x_A < 1$ ,  $\ln x_A < 0$ , s így  $\mu_A(T, p) < \mu_A^*(T, p)$ .

A kémiai potenciál-hőmérséklet ábrán a folyadékfázis kémiai potenciálja alacsonyabb értékeket vesz fel (meredeksége közel azonos marad).

## ÁBRA: Atkins 7.17.



Megjegyzés: a jelenségnek a fenti ábrán alapuló interpretálásának „feltétele”, hogy az oldott anyag nem lép át sem a gőzfázisba, sem a szilárd fázisba, azok kizárólag az oldószer részecskéiből) állnak (kémiai potenciáljuk nem változik!).

Csak ezt az esetet vizsgáljuk!

Következmény:

A tiszta oldószer fázisegyensúlyaira jellemző fázisátalakulási hőmérsékletek eltolódnak! A fagyáspont az oldatban alacsonyabb lesz, a forráspont magasabb a tiszta oldószerhez képest!

A jelenségek neve: fagyáspont-csökkenés és forráspont-emelkedés.

Mindkét jelenség szoros kapcsolatban áll a gőznyomás-csökkenéssel, mely a kémiai potenciál csökkenésével együtt a kolligatív jelenségek megjelenésének értelmezésére alkalmas.

## Gőznyomás-csökkenés

A vizsgált termodinamikai rendszer:

- komponensek: oldószer + oldott anyag(ok)
- fázisok: folyadékfázis + gőzfázis egyensúly
- korlátozás: az oldott anyag nem lép a gőzfázisba.

Ekkor a termikus és mechanikai egyensúlyi feltételeken túl, az anyagátmeneti egyensúly csak az oldószerre áll fenn:

$$\mu_{A(f)} = \mu_{A(g)}$$

Vagyis ideális elegy + ideális gáz modell esetén a kémiai potenciálok egyenlősége a következő alakban írható fel:

$$\mu_{A(f)}^*(T, p) + RT \ln x_{A(f)} = \mu_{A(g)}^\circ(T) + RT \ln p_A' / p^\circ$$

Tiszta oldószerre is felírhatjuk az egyensúly feltételét:

$$\mu_{A(f)}^*(T, p) = \mu_{A(g)}^\circ(T) + RT \ln p_A^* / p^\circ$$

A két egyenlet különbsége tulajdonképpen a Raoult törvényt fejezi ki! A Raoult-törvény jelen esetben természetesen csak az oldószerre áll fenn, hiszen az oldott komponens nem lép át a gőzfázisba:

$$RT \ln x_{A(f)} = RT \ln p_A' / p_A^*$$

Fejezzük ki a Raoult törvényből az oldószer gőznyomásának csökkenését az oldatban!

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) = p_A^* - p_A^* x_B$$

Ebből ez egyenletből pedig a gőznyomás-csökkenés:

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B,$$

majd a relatív gőznyomás-csökkenés, kétkomponensű rendszerre

$$\frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Híg oldatokra, vagyis ahol  $n_A \gg n_B$  írható

$$\frac{\Delta p}{p_A^*} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A}.$$

Vegyük észre, hogy az egyenlet felhasználható ismeretlen minőségű oldott anyag moláris tömegének meghatározására!

Figyelem: a gőznyomás-csökkenés az oldott anyag részecskéinek számától függ, anyagi minőségétől nem. A gőznyomás-csökkenés is kolligatív tulajdonság.

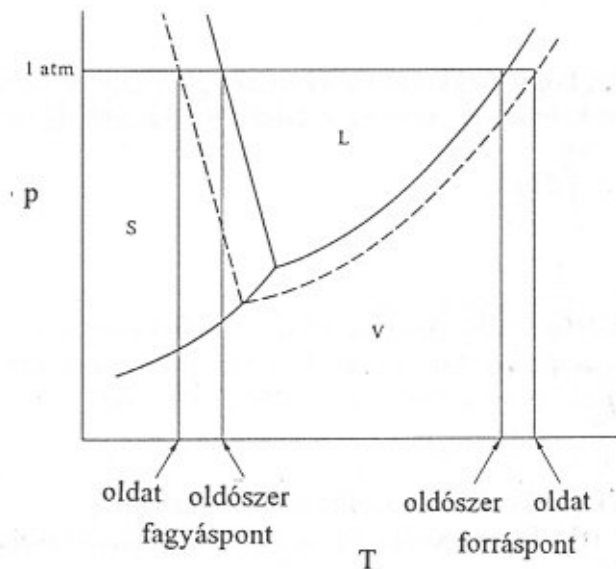
Vegyük észre:

- 1) Az egyenlet felhasználható ismeretlen minőségű oldott anyag moláris tömegének meghatározására.
- 2) Ha részben vagy teljesen disszociáló elektrolitot oldunk az oldószerben, akkor az oldódás után létrejött ionok száma határozza meg a gőznyomás-csökkenés nagyságát. Ebből a disszociációfok is kiszámítható!
- 3) Töményebb oldatoknál nem a móltört, hanem az aktivitás szabja meg a jelenséget!

## A fázisdiagram

- 1) Tudjuk, hogy az oldott anyag nem lép át sem a gőzfázisba, sem a szilárd fázisba, azok kizárólag az oldószerből állnak. Ezért a  $p$ - $T$  diagramban a szilárd-gőz egyensúlyi görbe helye nem változik.
- 2) Azonban a folyadék-gőz egyensúlyi görbe kisebb  $p$  értékek felé tolódik adott  $T$ -nél (gőznyomás-csökkenés). Ezzel együtt eltolódik a hármaspont is.
- 3) Mivel a hármaspontban végződik a szilárd-folyadék egyensúlyi görbe is, a szilárd-folyadék egyensúlyi görbe is eltolódik alacsonyabb  $p$  értékek felé adott  $T$ -nél.

ÁBRA: RM 6.8.

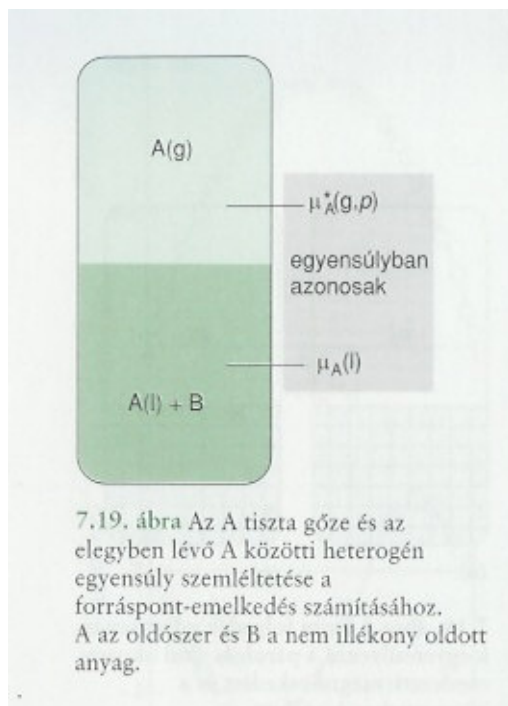


Az ábráról közvetlenül leolvasható a gőznyomás-csökkenés, a fagyáspont-csökkenés, és a forráspont-emelkedés jelensége is.

## Forráspont-emelkedés

A rendszer (ugyanaz, mint a gőznyomás-csökkenés tanulmányozásánál):

ÁBRA: Atkins 7.19.



Az egyensúly feltétele a tiszta oldószerre, adott  $p$  nyomáson (ahol pl.  $p = 1 \text{ atm}$ ),

$$\mu_{A(f)}^*(T^*, p) = \mu_{A(g)}^\circ(T^*, p^\circ) + RT^* \ln p / p^\circ,$$

ahol  $T^*$  a tiszta oldószerre vonatkozó egyensúlyi hőmérséklet, a forráspont.

Az egyensúly feltétele az oldatra, ugyanazon az adott  $p$  nyomáson,

$$\mu_{A(f)}^*(T, p) + RT \ln x_{A(f)} = \mu_{A(g)}^\circ(T, p^\circ) + RT \ln p / p^\circ,$$

ahol  $T$  az oldatra vonatkozó egyensúlyi hőmérséklet, a forráspont.

A két egyenlet jobb oldala a tiszta gőzfázis kémiai potenciálját adja egy adott nyomáson. Vegyük észre, hogy a tiszta oldószerre vonatkozó egyenlet jobb oldalának és az oldatra vonatkozó egyenlet jobb oldalának más az értéke a hőmérséklet-függés miatt. Jelöljük a jobb oldalon álló tagok összegét a  $\mu_{A(g)}^*$  szimbólummal!

Így az oldatra felírhatjuk:

$$\mu_{A(f)}^*(T, p) + RT \ln x_{A(f)} = \mu_{A(g)}^*(T, p).$$

A nyomás állandó, ezért a nyomásfüggés jelölését a továbbiakban elhagyjuk. Az előző egyenlet átalakítás után a következőt eredményezi:

$$\ln(1 - x_{B(f)}) = \frac{\mu_{A(g)}^*(T) - \mu_{A(f)}^*(T)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G(T)}{RT}.$$

Az egyenletben  $\Delta_{vap}G(T)$  a tiszta oldószer párolgási szabadentalpiája. Ne feledjük, a  $\mu_{A(g)}^*$  és  $\mu_{A(f)}^*$  tiszta komponensekre vonatkozó parciális moláris szabadentalpiák, s így megegyeznek a moláris szabadentalpiával!

Tiszta oldószerre természetesen egyensúlyban  $\Delta_{vap}G(T^*) = 0$ :

$$0 = \ln 1 = \frac{\mu_{A(g)}^*(T^*) - \mu_{A(f)}^*(T^*)}{RT^*} = \frac{\Delta_{vap}G(T^*)}{RT^*}.$$

A két egyenlet különbségéből, használva a  $\Delta_{vap}G = \Delta_{vap}H - T\Delta_{vap}S$  összefüggést levezethető

$$\ln(1 - x_{B(f)}) = \frac{\Delta_{vap}G(T)}{RT} - \frac{\Delta_{vap}G(T^*)}{RT^*} = \frac{\Delta_{vap}H(T^*)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right).$$

Híg oldatokra ( $x_B \ll 1$ ), így az  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$  egyenlőség fennáll (Taylor-sor), valamint

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} = \frac{T^* - T}{T^*T} \approx \frac{-\Delta T}{T^{*2}}.$$

Ezért a forráspont-emelkedés:

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} x_B.$$

Szokás ezt az oldott anyag molalitásával is kifejezni:

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} M_A m_B.$$

Az egyenlet tömör alakja:

$$\Delta T = \Delta T_{m,p} m_B,$$

ahol  $\Delta T_{m,p}$  az oldószerre jellemző molális forráspont-emelkedési állandó (ebullioszkópos állandó):

$$\Delta T_{m,p} = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} M_A$$

Vegyük észre:

- 1) Az egyenlet felhasználható ismeretlen minőségű oldott anyag molális tömegének meghatározására.
- 2) Ha részben vagy teljesen disszociáló elektrolitot oldunk az oldószerben, akkor az oldódás után létrejött ionok száma határozza meg a forráspont-emelkedés nagyságát. Ebből a disszociációfok is kiszámítható!
- 3) Töményebb oldatoknál nem a móltört, hanem az aktivitás szabja meg a jelenség nagyságát!



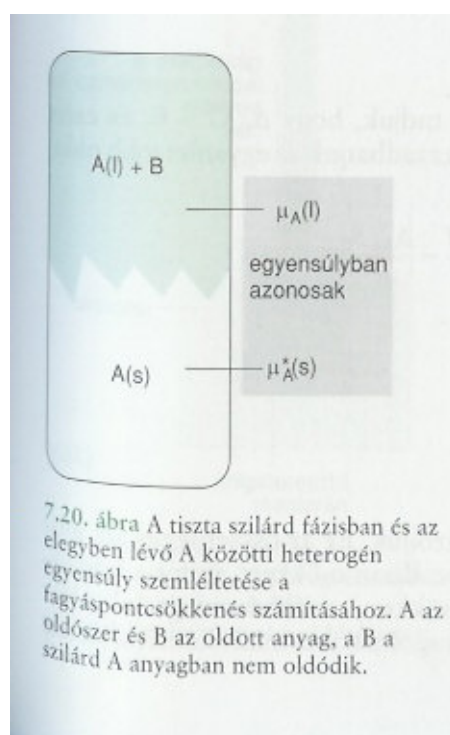
## Fagyáspont-csökkenés

A vizsgált termodinamikai rendszer:

- komponensek: oldószer + oldott anyag(ok)
- fázisok: folyadékfázis + szilárd fázis egyensúly
- korlátozás: az oldott anyag nem lép a szilárd fázisba.

A rendszer:

ÁBRA: Atkins 7.20.



Az egyensúly feltétele a tiszta oldószerre,

$$\mu_{A(f)}^*(T^*, p) = \mu_{A(s)}^*(T^*, p),$$

és legyen  $T^*$  a tiszta oldószerre vonatkozó egyensúlyi hőmérséklet, a fagyáspont.

Az egyensúly feltétele az oldatra, ugyanazon az adott  $p$  nyomáson,

$$\mu_{A(f)}^*(T, p) + RT \ln x_{A(f)} = \mu_{A(s)}^*(T, p),$$

ahol  $T$  az oldatra vonatkozó egyensúlyi hőmérséklet, az oldat fagyáspontja.

A két egyenlet jobb oldala a tiszta szilárd fázis kémiai potenciálját adja egy adott nyomáson. Vegyük észre, hogy a tiszta oldószerre vonatkozó egyenlet jobb oldalának és az oldatra vonatkozó egyenlet jobb oldalának más az értéke a hőmérséklet-függés miatt.

A nyomás állandó, ezért a nyomásfüggés jelölését a továbbiakban elhagyjuk. Az oldatra tehát felírhatjuk átalakítás után:

$$-\ln(1 - x_{B(f)}) = \frac{\mu_{A(f)}^*(T) - \mu_{A(s)}^*(T)}{RT} = \frac{\Delta_{fus} G(T)}{RT},$$

Az egyenletben  $\Delta_{fus} G(T)$  a tiszta oldószer olvadási szabadentalpiája. Ne feledjük, a  $\mu_{A(s)}^*$  és  $\mu_{A(f)}^*$  tiszta komponensekre vonatkozó parciális moláris szabadentalpiák, s így megegyeznek a moláris szabadentalpiával!

Tiszta oldószerre természetesen egyensúlyban  $\Delta_{fus} G(T^*) = 0$ :

$$0 = \ln 1 = \frac{\mu_{A(f)}^*(T^*) - \mu_{A(s)}^*(T^*)}{RT^*} = \frac{\Delta_{fus} G(T^*)}{RT^*}.$$

A két egyenlet különbségéből, használva a  $\Delta_{fus} G = \Delta_{fus} H - T\Delta_{fus} S$  összefüggést megmutatható, hogy

$$-\ln(1 - x_{B(f)}) = \frac{\Delta_{fus} G(T)}{RT} - \frac{\Delta_{fus} G(T^*)}{RT^*} = \frac{\Delta_{fus} H(T^*)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right).$$

Híg oldatokra ( $x_B \ll 1$ ), így az  $-\ln(1 - x_B) \approx x_B$  egyenlőség fennáll (Taylor-sor), valamint

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} = \frac{T^* - T}{T^* T} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}} \text{ (előjel!).}$$

Ezért a fagyáspont-csökkenés:

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus} H} x_B.$$

Szokás ezt az oldott anyag molalitásával is kifejezni:

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus} H} M_A m_B .$$

Az egyenlet tömör alakja:

$$\Delta T = \Delta T_{m,f} m_B ,$$

ahol  $\Delta T_{m,f}$  az oldószerre jellemző molális fagyáspont-csökkenési állandó (krioszkópos állandó):

$$\Delta T_{m,f} = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus} H} M_A$$

Vegyük észre:

- 1) Az egyenlet felhasználható ismeretlen minőségű oldott anyag molális tömegének meghatározására.
- 2) Ha részben vagy teljesen disszociáló elektrolitot oldunk az oldószerben, akkor az oldódás után létrejött ionok száma határozza meg a fagyáspont-csökkenés nagyságát. Ebből a disszociációfok is kiszámítható!
- 3) Töményebb oldatoknál nem a móltört, hanem az aktivitás szabja meg a jelenség nagyságát!

Kérem ellenőrizték a Riedel-jegyzetben látható alternatív levezetést is, mely alkalmazható mind a fagyáspont-csökkenés, mind a forráspont-emelkedés jelenségének leírására!

## Ozmotikus egyensúly

A vizsgált termodinamikai rendszer:

- komponensek: oldószer + oldott anyag(ok)
- fázisok: tiszta oldószer + oldat (fizikailag elválasztva)
- korlátozás: az oldott anyag nem lép át a tiszta oldószerbe, ezt egy féligáteresztő merev fal (mely csak az oldószer által átjárható) akadályozza meg.

A jelenség:

Mivel azonos nyomáson és hőmérsékleten az oldószer kémiai potenciálja nem azonos a rendszer két felében, oldószer áramlik át a magasabb kémiai potenciálú helyről az alacsonyabbra, a tiszta oldószerből az oldatba. Ugyanis

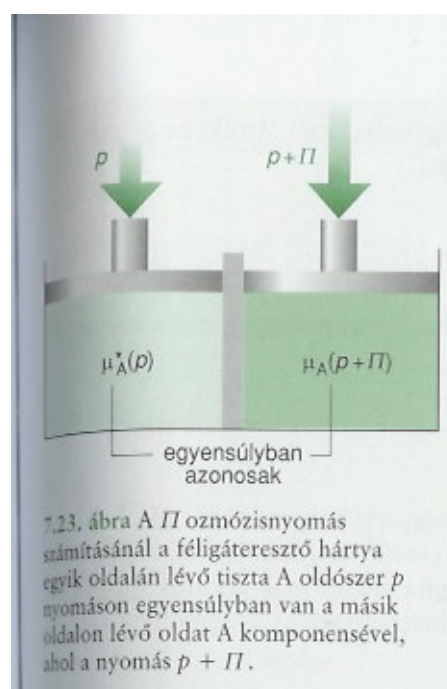
$$\mu^*(T, p) > \mu^*(T, p) + RT \ln x_A$$

Az oldószer átáramlása a kémiai potenciálok kiegyenlítődéig tart.

Melyik változó megváltozása kompenzálja a rendszer két felén az oldószer koncentrációbeli különbségét?

A rendszer:

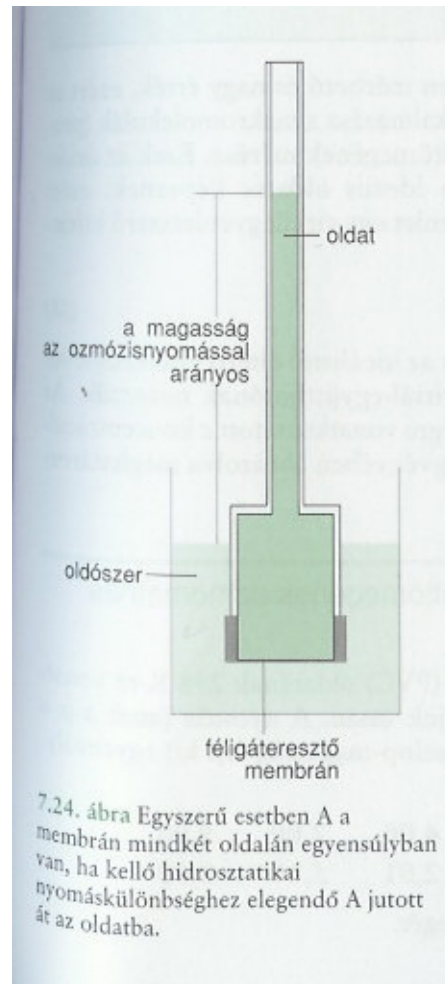
ÁBRA: Atkins 7.23.



Ez a nyomás.

A nyomás a féligáteresztő fal két oldalán nem lesz egyenlő. Egy egyszerű kísérletben a hidrosztatikai nyomás éppen a nyomáskülönbséggel, az ozmózisnyomással lesz egyenlő!

ÁBRA: Atkins 7.24.



A nyomásnak az oldat oldalon nagyobbak kell lennie, hogy megakadályozza az oldószer részecskék további átáramlását.

Az egyensúly feltételrendszere tehát a jelen kísérletben:

$$T_{\text{oldószer}} = T_{\text{oldat}}$$

$$\mu_{\text{A(olószer)}} = \mu_{\text{A(olát)}}$$

A mechanikai egyensúly viszont nem áll fenn!

$$p_{\text{oldószer}} \neq p_{\text{olát}}$$

A kémiai potenciálok egyenlősége tehát:

$$\mu_{A(\text{oldat})}(T, p_{\text{oldat}}) = \mu_{A(\text{oldószer})}(T, p_{\text{oldószer}}),$$

de mivel a jobb oldalon tiszta komponens áll:

$$\mu_{A(\text{oldat})}(T, p_{\text{oldat}}) = \mu_A^*(T, p_{\text{oldószer}})$$

Az oldat oldalán a kémiai potenciál felírható az összetétel függvényében:

$$\mu_{A(\text{oldat})}(T, p_{\text{oldat}}) = \mu_A^*(T, p_{\text{oldat}}) + RT \ln x_A.$$

Hogyan kapcsolhatjuk össze a tiszta oldószerre vonatkozó eltérő nyomású kémiai potenciálokat?

A kémiai potenciál tiszta oldószerre vonatkozó teljes differenciáljának (infinitesimalis megváltozásának) kiintegrálásával!

$$V_{m,A} dp - S_{m,A} dT = d\mu_A.$$

Mivel a hőmérséklet állandó:

$$V_{m,A} dp = d\mu_A$$

A kémiai potenciál nyomásfüggésére tehát:

$$\mu_A^*(T, p_{\text{oldat}}) = \mu_A^*(T, p_{\text{oldószer}}) + \int_{p_{\text{oldószer}}}^{p_{\text{oldat}}} V_{m,A} dp = \mu_A^*(T, p_{\text{oldószer}}) + (p_{\text{oldat}} - p_{\text{oldószer}}) V_{m,A}$$

Az egyensúly feltétele tehát így alakul:

$$\mu_{A(\text{oldat})}(T, p_{\text{oldat}}) = \mu_A^*(T, p_{\text{oldószer}})$$

$$\mu_A^*(T, p_{\text{oldat}}) + RT \ln x_A = \mu_A^*(T, p_{\text{oldószer}})$$

és

$$\mu_A^*(T, p_{\text{oldószer}}) + (p_{\text{oldat}} - p_{\text{oldószer}}) V_{m,A} + RT \ln x_A = \mu_A^*(T, p_{\text{oldószer}})$$

Vagyis:

$$(p_{oldat} - p_{oldószér})V_{m,A} = -RT \ln x_A .$$

A két nyomás közötti különbség az ozmózisnyomás, jele:  $\Pi$ . Használva a korábbi sorfejtést a természetes alapú logaritmusra híg oldatok határesetében:

$$\Pi V_{m,A} = -RT \ln(1 - x_B) = RT x_B .$$

Megfelelő átrendezés után:

$$\Pi = \frac{RT}{V_{m,A}} x_B = \frac{RT}{V_{m,A}} \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{RT}{V_{m,A}} \frac{n_B}{n_A} = \frac{RT}{V_{oldat}} n_B ,$$

vagyis

$$\Pi = RT c_B$$

A sejtfalak féligáteresztő tulajdonságúak, így az élő szervezetekben az ozmózisnyomás természetes jelenség! Nagysága az embernél kb. 8 bar.

Miért nem szabad a hajótörötteknek tengervizet innia?