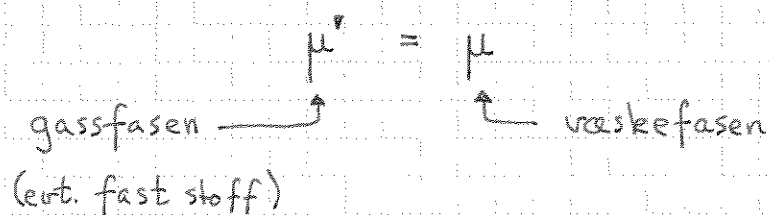


Tilsats av et stoff (f.eks. salt) til et løsningsmiddel (f.eks. vann) påvirker faselikevekten for løsningsmiddelet:

- $\Delta p < 0$ (damptrykknedsettelse)
 - $\Delta T > 0$ (kokepunktforhøyelse)
 - $\Delta T_s < 0$ (frysepunktnedsettelse)
- } Raoult's lover
[fransk kjemiker, 1830-1901]

Utledes ved å bruke at kjemisk potensial, for gitt stoff, er konstant i likevekt:



Antagelser:

- svak løsning, $x_s \ll 1$, $x = 1 - x_s \approx 1$
- $x_s =$ molbrøk for tilsatt stoff
- $x =$ ——— løsningsmiddelet

Kan da anta ideell blanding (se kap. 7.3):

$$\mu = \mu_0 + kT \ln x, \quad \text{der } \mu_0 = \mu(x=1) = \text{kjem. pot. for rent løsningsmiddel}$$

Kan videre rekkeutvikle til laveste orden i små størrelser, som x_s , $\Delta p/p_0$ og $\Delta T/T_0$.

- ideell gass (der det er aktuelt), med $v' \gg v$ (volum pr partikkel)
- ikke-flyktige tilsatser: $x_s' = 0$ (dvs tilsatt stoff kun i væskefasen)

gass	$x' = 1$	$x_s' = 0$
urøske	$x \approx 1$	$x_s \ll 1$

Likevekt før tilsats:

$$\mu_o(p_o, T_o) = \mu_o'(p_o, T_o)$$

Likevekt etter tilsats:

$$\mu(p, T, x) = \mu_o'(p, T)$$

Rent stoff: $\mu_o = G/N =$ Gibbs fri energi pr partikkel

$$G(p, T) = G(p_o + \Delta p, T_o + \Delta T)$$

$$= G(p_o, T_o) + \Delta p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{p_o, T_o} + \Delta T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p_o, T_o} + \dots$$

Fra før: $dG = V dp - S dT$, dvs $\partial G / \partial p = V$ og $\partial G / \partial T = -S$

Dermed:

$$\begin{aligned} \mu_o(p, T) = \frac{G(p, T)}{N} &= \frac{G(p_o, T_o)}{N} + \frac{V}{N} \Delta p - \frac{S}{N} \Delta T \\ &= \mu_o(p_o, T_o) + v \Delta p - s \Delta T \end{aligned}$$

og tilsvarende i gassfasen,

$$\mu_o'(p, T) = \mu_o'(p_o, T_o) + v' \Delta p - s' \Delta T$$

Ideell blanding: $\mu(p, T, x) = \mu_o(p, T) + kT \ln x$ der $\ln x = \ln(1 - x_s) \approx -x_s$ når $x_s \ll 1$

Dermed:

$$\underbrace{\mu_o(p_o, T_o) + v \Delta p - s \Delta T - kT x_s}_{= \mu(p, T, x)} = \underbrace{\mu_o'(p_o, T_o) + v' \Delta p - s' \Delta T}_{= \mu_o'(p, T)}$$

$$\Rightarrow (s' - s) \Delta T = (v' - v) \Delta p + kT x_s$$

Med fast $T = T_0$ (dvs $\Delta T = 0$):

Anta $v' - v \approx v' \approx kT_0 / p_0$

$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta p}{p_0} = -x_s}$ Damptrykknedsettelse

Med fast $p = p_0$ (dvs $\Delta p = 0$):

$$s' - s = \frac{\Delta S'}{N} = \frac{L_f}{T_0 \cdot N} = \frac{n \cdot l_f}{T_0 \cdot n \cdot N_A} = \frac{l_f}{T_0 \cdot R/k} = \frac{k l_f}{RT_0}$$

$$kT x_s \approx kT_0 x_s$$

$\Rightarrow \boxed{\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{RT_0}{l_f} x_s}$ Kokepunktforhøyelse

Med fast stoff i stedet for gass, og med antagelsen $x'_s = 0$, dvs neglisjerbar løselighet av tilsatt stoff i den faste fasen:

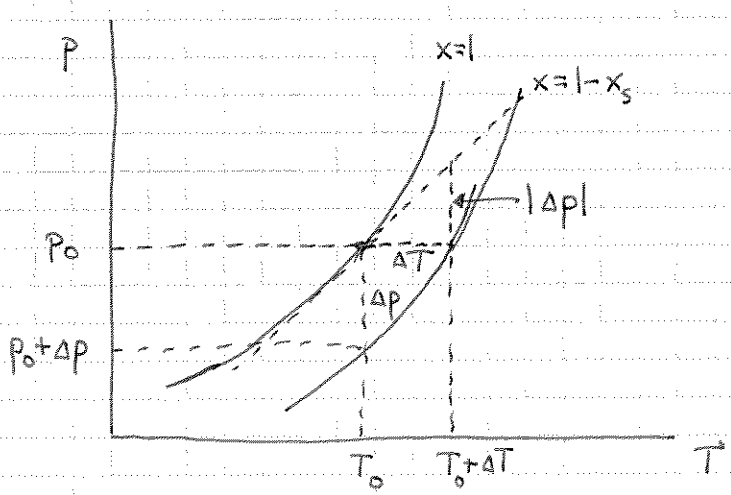
$$s' - s = \frac{\Delta S'}{N} = \frac{-l_s}{T_0 \cdot N} = \dots = - \frac{k l_s}{RT_0}$$

med l_s = molar smeltevarme, pr def. en positiv størrelse, og derfor ekstra minustegn, siden s' (fast fase) $<$ s (væskefase).

Følgende utledning som for kokepunktforhøyelse, og dermed:

$\boxed{\frac{\Delta T_s}{T_0} = - \frac{RT_0}{l_s} x_s}$ Frysepunktnedsettelse

Har vi samsvar med tidligere resultat for damptrykk-kurven, dvs Clausius - Clapeyron,
 $dp/dT = \Delta S / \Delta V$ (se kap. 8.2) ?



$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{|\Delta p|}{\Delta T} = - \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{kT_0 x_s / (v' - v)}{kT_0 x_s / (s' - s)} = \frac{s' - s}{v' - v}, \quad \text{OK!}$$

Eks: Hvor mye salt (NaCl) trengs for å øke vannets kokepunkt med 1 grad ? ($l_f = 40.7 \text{ kJ/mol}$, $m_{\text{NaCl}} = 58.4$, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 18$)

Løsning: $RT_0 / l_f = 8.314 \text{ (J/mol K)} \cdot 373 \text{ K} / 40.7 \cdot 10^3 \text{ (J/mol)} = 0.076$

⇒ trenger, pr grad kokepunktforhøyelse, ioner som gir molbrøken

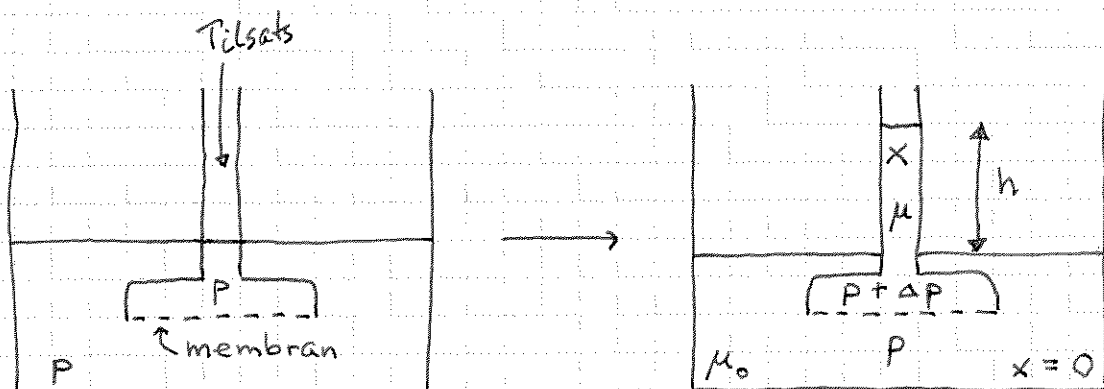
$$x_s = 1 / 373 \cdot 0.076 = \underline{0.0035}$$

$$1 \text{ L vann} \hat{=} 1000/18 \text{ mol H}_2\text{O}$$

⇒ trenger ca $\frac{1000}{18} \cdot 0.0035 \cdot \frac{1}{2} \text{ mol NaCl}$

som tilsvarer $(58.4 \text{ g/mol}) \cdot (500 \cdot 0.0035 / 18 \text{ mol}) \approx \underline{57 \text{ g}}$ (pr L)

[Så et par teskjeer salt i pastavannet endrer ikke mye på vannets kokepunkt !]



Tilsats av stoff, til molbrøk x inni røret, resulterer i størst konsentrasjon av løsningsmiddel utenfor røret.

(Membranen er semipermeabel, dvs lukket for det oppløste stoffet, men åpen for løsn.middelet.) Likevekten gjenopprettes ved at flere molekyler løsn.middel passerer inn i enn ut av røret gjennom membranen.

Resultat: Trykkøkning Δp inni røret. [$\Delta p = \rho g h$, se 3.10, ρ = massetettheten til løsningen i røret]

Antar svak løsning, med molbrøk $x \ll 1$ for oppløst stoff.

Finner Δp fra likevekt for løsn.middelet,

$$\mu(p + \Delta p, T, x) = \mu_0(p, T)$$

Anta ideell blanding:

$$\mu(p + \Delta p, T, x) = \mu_0(p + \Delta p, T) + kT \ln(1 - x)$$

$$= \mu_0(p, T) + \Delta p \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T - kT x$$

$$= \mu_0(p, T) + v \Delta p - kT x \quad (v = V/N)$$

$$\Rightarrow \Delta p = kT x / v = kT (N_x / N) / (V / N) = kT (N_x / V)$$

$$= kT (n \cdot N_A / V) = n \cdot RT / V \quad (k N_A = R)$$

$$\boxed{\Delta p = \frac{RT}{V} \cdot n}$$

Osmotisk trykk når n mol stoff er løst i volum V
(van't Hoff's lov)

Dos: overtrykket Δp i løsningen tilsvarende at oppløst stoff var ideell gass som trykket mot membranen

(105)

Anvendelser og relevans for osmose:

- Saltkraftverk, f.eks. ved elventløp i havet, der ferskvann møter saltvann. Se f.eks. Teknisk Ukeblad 7/6-2012 (på nett), om Statkrafts planer på Hurum.
- Lage ferskvann av sjøvann ved å presse rent vann gjennom membranen; omvendt osmose.
- Bestemme ukjent molekylvekt: Måle Δp vs kjent tilsats (i g/L)
- Biologi og medisin: Cellægg i dyr og planter er nettopp en slik halvgjennomtrengelig membran.

Øving 11: diverse oppgaver basert på faselikevekter.

Hit

04.04.13