

תרגול 12 – זיקוק ותמיסות בינאריות לא אידיאליות

זיקוק בוואקום ; הוספת גז אינרטי ; חוק הנרי ; פוט' כימי ומקדמי אקטיביות בתמיסות מהולות ; תכונות קולגטיביות (הורדת נק' קיפאון ולחץ אוסמוטי)

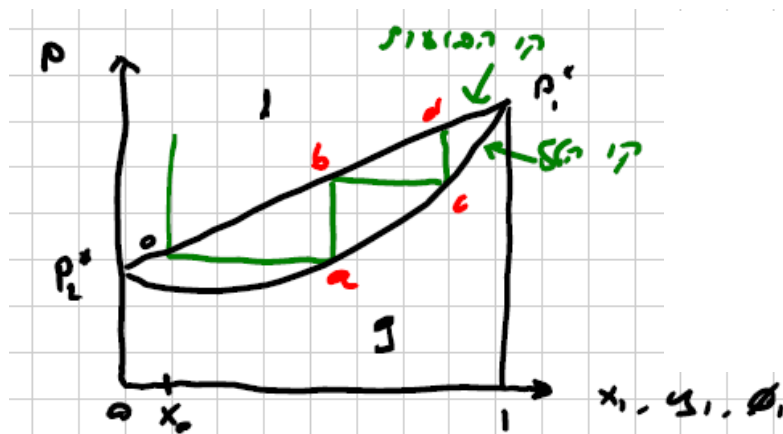
עקרונות הזיקוק:

הזיקוק הינה שיטת הפרדה המתבססת על הבדלים בלחצי האדים של מרכיבי התערובת (לחץ שיווי המשקל בין הנוזל והאדים של כל אחד מהחומרים, בנפרד, במצבם הטהור ובטמפרטורה נתונה).

ניתן לנצל הבדל זה על ידי שינוי הטמפרטורה (זיקוק רגיל) או שינוי הלחץ (זיקוק בוואקום).

זיקוק בוואקום:

נניח שיש לנו תערובת אידיאלית ונרצה להישאר עם רכיב אחד (נקרא לו רכיב 1). נסתכל על דיאגרמת הפאזות:



נתחיל עם תמיסה שבה השבר המולי ההתחלתי עבור רכיב 1 הוא $x_1(0) = x_0$. אם רכיב 1 הוא הנדיף יותר, לחץ האדים שלו במצבו הטהור, P_1^* , גבוה יותר משל רכיב 2, P_2^* . נרצה להעלות את השבר המולי של רכיב 1 בתערובת. לשם כך, נוריד את הלחץ עד שנגיע לקו הבועות (נקודה 0). כעת יש אדים מעל התמיסה (נקודה a). השבר המולי של 1 בפאזה האדית הוא $y_1(a) > x_1(0)$.

נאסוף את הגז אל כלי נפרד. כעת, נעלה את הלחץ בכלי החדש ל- $P(b)$ (נקודה b). נקבל דו-קיום חדש של גז ונוזל כאשר השבר המולי של רכיב 1 בנוזל הוא $x_1(b) = y_1(a) > x_1(0)$ והשבר המולי של רכיב 1 בגז הוא $y_1(c) > y_1(a)$ (נקודה c). נאסוף את הגז ונעלה את הלחץ ל- $P(d)$ (נקודה d). נקבל דו-קיום חדש של גז ונוזל כאשר השבר המולי של רכיב 1 בנוזל הוא $x_1(d) > x_1(b) > x_1(0)$. כך נמשיך עד $\lim_{z \rightarrow \infty} x_1(z) = 1$ (אינסוף שלבי זיקוק)¹. פעמים רבות נהוג לעשות אותו דבר עם הטמפרטורה ולא הלחץ, כפי שראיתם בכיתה. הדוגמה שראינו לעיל מניחה טמפרטורה קבועה, ומשחק עם הלחצים.

¹ כיצד מוגדרת יעילות ההפרדה? כיצד היא תלויה במספר השלבים? כיצד תלויה בהם כמות החומר שהופרדה?

שאלה 1 (זיקוק בוואקום):

תמיסה ובה 1 מול A ו 2 מול B ($P_A^* = 900\text{torr}$, $P_B^* = 30\text{torr}$) מוחזקת בלחץ של 1000 torr. מה יהיה אחוז A בתמיסה לאחר שלב זיקוק אחד?

השבר המולי הכולל (בשתי הפאזות גם יחד) של רכיב A הוא: $\phi_A = \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3} \Rightarrow \phi_B = \frac{2}{3}$

בלחץ ההתחלתי הנתון ($P > P_A^* > P_B^*$) אין אדים, לכן יש רק נוזל:

$$x_A = \phi_A = \frac{1}{3} \quad x_B = \phi_B = \frac{2}{3}$$

הלחץ בו לראשונה מופיע גז נתון על ידי קו הבועות:

$$P = x_A P_A^* + x_B P_B^* = \frac{1}{3} \cdot 900\text{torr} + \frac{2}{3} \cdot 30\text{torr} = 320\text{torr}$$

ובלחץ זה השבר המולי של הגז יהיה נתון על ידי חוק ראול:

$$x_A P_A^* = P_A = y_A P$$

$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P} = \frac{\frac{1}{3} \cdot 900\text{torr}}{320\text{torr}} = 0.94$$

נאסוף את הגז ונתחיל ממנו את שלב הזיקוק הבא. כלומר, כעת $\phi_A = 0.94$.

נעלה את הלחץ עד שנהיה על קו הטל, כדי שהאדים יתחילו לעבור עיבוי.

הלחץ המינימאלי הנדרש לשם כך נתון על ידי משוואת קו הטל:

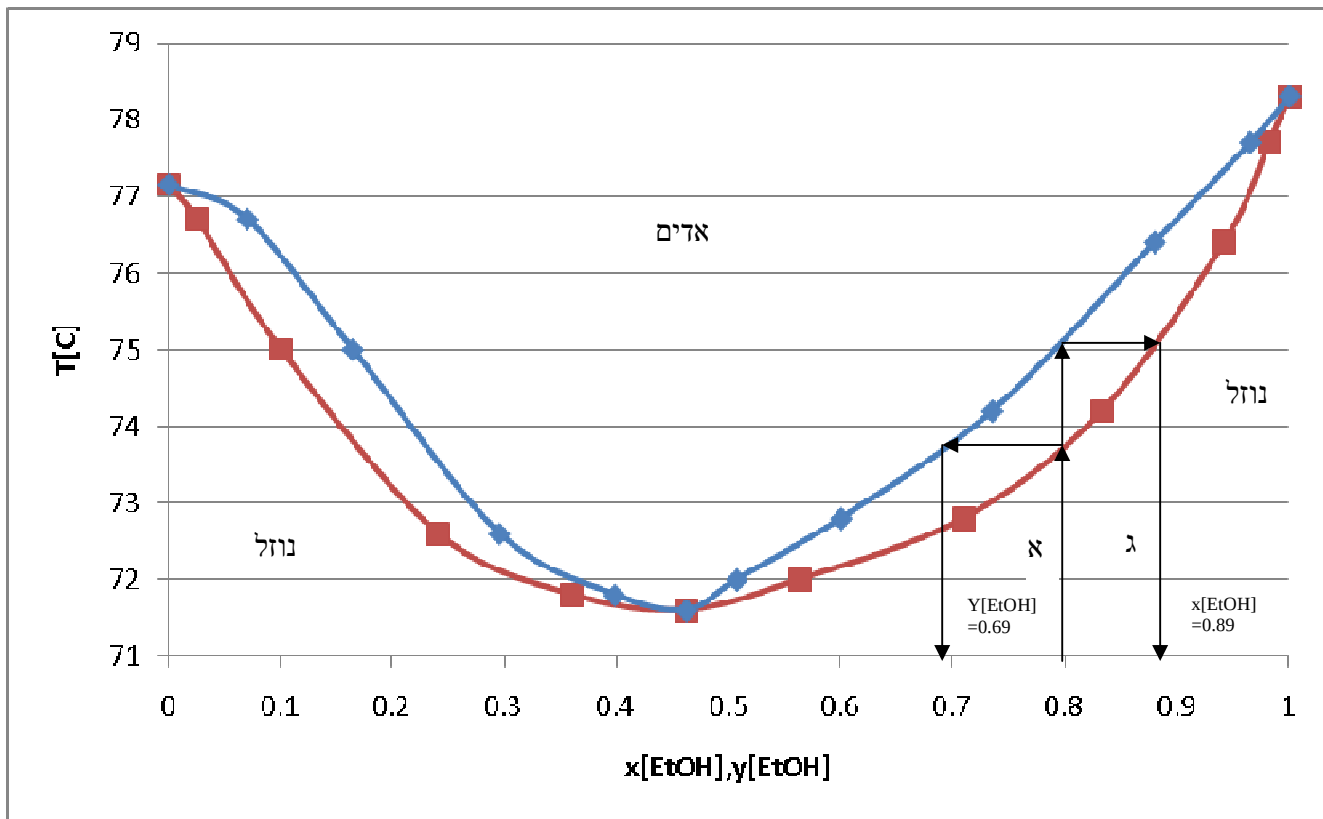
$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A} = \frac{900 \cdot 30}{900 + (900 - 30) \cdot 0.94} = 328\text{torr}$$

מעל ללחץ זה יהיה רק נוזל והשבר המולי של רכיב A בנוזל יהיה $x_A = 0.94$.

מכיוון שישנם הפרשים גדולים בלחצי האדים הטהורים, ניתן להפריד בין המרכיבים ביעילות על ידי זיקוק – לאחר שלב זיקוק אחד בלבד כבר קיבלנו תמיסה בה השבר המולי של רכיב A הוא 94%.

שאלה 2 (זיקוק בלחץ קבוע):

דיאגרמת הפאזות בלחץ קבוע, $T(x_1, y_1; P = 1atm)$, הפוכה מזו בטמפרטורה קבועה.



- הנוזל בעל ההרכב בו השבר המולי של אתנול $x(\text{EtOH})=0.8$ יתחיל לרתוח (זאת אומרת יגיע לקו הבועות) בטמפרטורה של 73.7°C . הרכב האדים הנמצא בש"מ עם הנוזל בעל ההרכב הזה הוא $y(\text{EtOH})=0.69$. זאת אומרת שהרכב פראקצית האדים הראשונה שמתקבלת הוא 69% אתנול ו-31% אתיל אצטט.
- ניתן לראות שטמפרטורת הרתיחה של אתיל אצטט הינה 77°C ושל אתנול היא 78.3°C . מכיוון שטמפרטורת הרתיחה של אתיל אצטט נמוכה מזו של האתנול, ככל שאנו ממשיכים לזקק (לחמם) עוד ועוד מהאתיל אצטט מתנדף. ככל שאחוז האתנול בנוזל גדל עולה טמפרטורת הרתיחה. כך שהטיפה האחרונה תכיל אתנול טהור.
- סעיף א' לא ישתנה כי אין שוני במצב ההגעה לקו הבועות ולכן אין שוני בהרכב הבועה הראשונה שנוצרת. במצב זה עדיין לא הגענו לש"מ. סעיף ב' ישתנה משום שאנו ממשיכים לחמם עד להגעה לש"מ המשך החימום יגרום בסופו של דבר למעבר כל התערובת הנוזלית לפאזה הגזית. כך שהשבר המולי של האתנול יהיה כעת $y(\text{EtOH})=0.8$ שכן ההרכב הכולל לא משתנה בפאזה הגזית. ועל כן על מנת למצוא את הרכב הטיפה האחרונה שתתנדף (שהוא גם הרכב הטיפה הראשונה שתיווצר) עלינו לראות מהו הרכב הנוזל הנמצא בש"מ עם אדים בעלי ההרכב האמור. והתשובה הינה $x(\text{EtOH})=0.89$.

השפעת ההוספה של גזים אינרטיים:

הגז האינרטי אינו מתעבה ולכן לא מתמוסס בפאזה הנוזלית. אם כן הוא משפיע על הלחץ הכולל ועל הפוטנציאל הכימי של הפאזה הגזית בלבד.²

$$P = \left(\sum_i^{\text{reactive}} y_i + y^{\text{inert}} \right) P = \sum_i^{\text{reactive}} P_i + P^{\text{inert}} = \sum_i^{\text{reactive}} x_i P_i^* + P^{\text{inert}}$$

לפיכך ניתן לראות שמשוואת קו הבועות עבור תמיסה בינארית פשוט מוסטת בקבוע:

$$P_b = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* + P^{\text{inert}} = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1 + P^{\text{inert}}$$

ההשפעה על משוואת קו הטל מעט יותר מורכבת:

$$y_i P = P_i = x_i P_i^*$$

$$P_d = P_1 + P_2 + P^{\text{inert}} = y_1 P + x_2 P_2^* + P^{\text{inert}}$$

$$= y_1 P \frac{P_1^*}{P_1^*} + (1 - x_1) P_2^* + P^{\text{inert}} = \frac{y_1 P}{P_1^*} P_1^* + P_2^* - \frac{y_1 P}{P_1^*} P_2^* + P^{\text{inert}}$$

$$= P \frac{y_1}{P_1^*} (P_1^* - P_2^*) + P_2^* + P^{\text{inert}}$$

$$P_d \left(1 - \frac{y_1}{P_1^*} (P_1^* - P_2^*) \right) = P_2^* + P^{\text{inert}}$$

$$P_d = \frac{P_2^* + P^{\text{inert}}}{1 - \frac{y_1}{P_1^*} (P_1^* - P_2^*)} = \frac{(P_2^* + P^{\text{inert}}) P_1^*}{P_1^* + y_1 (P_2^* - P_1^*)}$$

חוק הנרי:

מטפל בתמיסות לא אידיאליות כאשר שני המרכיבים אינם דומים בתכונותיהם ואחד המרכיבים מצוי בריכוז נמוך, זאת אומרת אנו מדברים על תמיסה דלילה שהשבר המולי של המרכיב הדליל בתמיסה שואף ל- $x_i \rightarrow 0$. כאשר השבר המולי שווה לאפס, $x_i = 0$ ברור שגם הלחץ החלקי שווה לאפס, $P_i = 0$. כאשר השבר המולי גדול אך במקצת מאפס, ניתן לבצע קירוב מסדר ראשון, ולומר שהלחץ החלקי עומד ביחס ישר לשבר המולי:

$$P_i = x_i K_i$$

כאשר K_i הינו קבוע הנרי עבור הרכיב ה- i , ויש לו יחידות של לחץ.

חוק ראול מדבר על תערובת אידיאלית של נוזלים (עם האדים שלהם), ולעומת זאת חוק הנרי מדבר על תערובת לא-אידיאלית ומהולה של אותם סוגי מרכיבים.

עבור תמיסות דלילות, הממס ($x_{\text{solvent}} \rightarrow 1$) מטופל על ידי קירוב חוק ראול, והמומס ($x_{\text{solute}} \rightarrow 0$) מטופל על ידי קירוב חוק הנרי.

$$P_{\text{solvent}} = x_{\text{solvent}} P_{\text{solvent}}^*$$

$$P_{\text{solute}} = x_{\text{solute}} K_{\text{solute}} \neq x_{\text{solute}} P_{\text{solute}}^*$$

² כשידועים לנו הלחץ הכולל והאינרטי בלבד, או לחילופין לחץ המגיבים בלבד, נוכל להיעזר ב

$$P^{\text{reactive}} = P - P^{\text{inert}} = \sum_i^{\text{reactive}} P_i = \sum_i^{\text{reactive}} y_i P \Rightarrow P = \sum_i^{\text{reactive}} P_i / \sum_i^{\text{reactive}} y_i = \frac{P - P^{\text{inert}}}{1 - y^{\text{inert}}}$$

שאלה 3:

a. ניתן לראות כי הלחץ הכללי (10 bar) גבוה משמעותית מהלחצים החלקיים של החומרים הנקיים ועל כן נוכל להעריך את נפח הכלי מתוך הגז האינרטי בלבד כאשר נלקחים נתוניו עם הנפח הכללי הנתון:

$$P \gg P_A^* \geq P_A, P \gg P_B^* \geq P_B \Rightarrow P \approx P_C$$

$$V \approx \frac{n_C RT}{P} = \frac{4 \text{ mole} \cdot 0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{K mole}} \cdot 300.15 \text{ K}}{10 \text{ bar}} \approx 10 \text{ L}$$

b. בהנחה שמתקיים חוק הנרי עבור רכיב B נוכל לכתוב:

$P_B = 400 \text{ Pa} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ bar} = x_B K_B$
 בכדי לחשב את קבוע הנרי יש לחשב את השבר המולי של B בנוזל x_B . לכן נחשב כמה מולים של A ו-B עברו לפאזה הגזית ומתוכם נוכל לחשב כמה מולים נותרו בפאזה הנוזלית:

$$n_B^g = \frac{P_B V}{RT} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ bar} \cdot 10 \text{ L}}{0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{K mole}} \cdot 300 \text{ K}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$$(i) \quad n_A^g = \frac{P_A V}{RT} = \frac{x_A P^* V}{RT} = \frac{x_A \cdot 0.4 \text{ bar} \cdot 10 \text{ L}}{0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{K mole}} \cdot 300 \text{ K}} = 0.16 x_A$$

$$(ii) \quad x_A = \frac{n_A^{\ell}}{n_{A+B}^{g+\ell} - n_{A+B}^g} = \frac{1.9 - n_A^g}{(1.9 + 0.1) - n_A^g - n_B^g} = \frac{1.9 - n_A^g}{2 - 1.6 \cdot 10^{-3} - n_A^g}$$

$$n_A^g = 0.16 \frac{1.9 - n_A^g}{2 - 1.6 \cdot 10^{-3} - n_A^g}$$

$$2n_A^g - 1.6 \cdot 10^{-3} n_A^g - (n_A^g)^2 = 0.304 - 0.16 n_A^g$$

$$(n_A^g)^2 - 2.1584 n_A^g + 0.304 = 0 \Rightarrow n_A^g = 0.152 \text{ mole}$$

$$x_B = \frac{0.1 - n_B^g}{(1.9 + 0.1) - n_A^g - n_B^g} = \frac{0.1 - 1.6 \cdot 10^{-3}}{(1.9 + 0.1) - 0.152 - 1.6 \cdot 10^{-3}} = 0.0533$$

$$K_B = \frac{P_B}{x_B} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ bar}}{0.0533} = 0.07505 \text{ bar}$$

c. בהעדר הגז האינרטי הדיון הוא פשוט בתמיסה בינארית, וניתן למצוא את קו הבועות. אם נפעיל לחץ על המערכת שגודלו עולה על לחץ האדים של החומרים בתערובת, פאזה האדים תעלם. כאשר אין פאזה גזית, כל החומר נמצא בפאזה הנוזלית ולכן השברים המוליים הינם: $x_B = \frac{0.1}{2} = 0.05$ $x_A = \frac{1.9}{2} = 0.95$

אם נניח שהתמיסה אידיאלית (A ו-B מקיימים את חוק ראוול):

$$P_{\text{bubbles}} = P_A^{\text{Raoult}} + P_B^{\text{Raoult}} = x_A P_A^* + x_B P_B^* = 0.95 \times 0.4 \text{ bar} + 0.05 \times 0.1 \text{ bar} = 0.385 \text{ bar}$$

אם התמיסה לא-אידיאלית (B מקיים את חוק הנרי, ונניח כי A מקיים את חוק ראוול):

$$P = P_A^{\text{Raoult}} + P_B^{\text{Henry}} = x_A P_A^* + x_B K_B = 0.95 \cdot 0.4 \text{ bar} + 0.05 \cdot 0.07505 \text{ bar} = 0.3838 \text{ bar}$$

חישוב הפוטנציאל הכימי בתמיסות מהולות :

חישוב הפוטנציאל הכימי של המומס באמצעות הפוטנציאל הכימי של אדי המומס:

$$\mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^\circ(g) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = \mu_i^\circ(g) + RT \ln \frac{x_i K_i}{P^\circ} = \underbrace{\mu_i^\circ(g) + RT \ln \frac{K_i}{P^\circ}}_{\mu_i^*(l)} + RT \ln x_i$$

$$\therefore \mu_i^*(l) \equiv \mu_i^\circ(g) + RT \ln \frac{K_i}{P^\circ} \Rightarrow \mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln x_i$$

אם ניתן היה להכליל תוצאה זו גם למקרים בהם השבר המולי של רכיב i בנוזל גבוה (אם חוק הנרי עדיין היה תקף גם במקרה זה), ניתן היה לומר ש- $\mu_i^*(l)$ הוא הפוטנציאל הכימי של נוזל טהור של רכיב i , כלומר $x_i = 1$, במצב הטהור.

שאלה 4:

a. נתון :

$$P_{benzene}^* = 400 \text{ torr} \quad T = 60.6^\circ \text{C}$$

$$n_{benzene} = 1.8 \text{ mole} \quad n_B = 0.2 \text{ mole}$$

התערובת הינה אידיאלית ועל כן חוק ראול תקף:

$$x_{benzene} = \frac{n_{benzene}}{n_{benzene} + n_B} = \frac{1.8 \text{ mole}}{1.8 \text{ mole} + 0.2 \text{ mole}} = 0.9$$

מכיוון ש-B אינו נדיף לחץ האדים שווה ללחץ האדים של הבנזן:

$$P_{benzene} = x_{benzene} P_{benzene}^* = 0.9 \cdot 400 \text{ torr} = 360 \text{ torr}$$

b. נתון:

$$P_{benzene}^* = 400 \text{ torr} \quad T = 60.6^\circ \text{C} \quad n_{benzene} = 1.8 \text{ mole} \quad n_B = 0.2 \text{ mole}$$

$$P_C^* = 200 \text{ torr} \quad n_C = 0.25 \text{ mole} \quad P_{total} = 340 \text{ torr}$$

$$P_{benzene} = x_{benzene} P_{benzene}^* \quad \text{עבור הבנזן מתקיים חוק ראול:}$$

$$P_C = x_C K_C \quad \text{עבור חומר C מתקיים חוק הנרי :}$$

נחשב את השברים המוליים:

$$x_{benzene} = \frac{n_{benzene}}{n_{benzene} + n_B + n_C} = \frac{1.8 \text{ mole}}{1.8 \text{ mole} + 0.2 \text{ mole} + 0.25 \text{ mole}} = 0.8$$

$$x_C = \frac{n_C}{n_{benzene} + n_B + n_C} = \frac{0.25 \text{ mole}}{1.8 \text{ mole} + 0.2 \text{ mole} + 0.25 \text{ mole}} = 0.1$$

כעת, מכיוון שחומר B אינו נדיף מתקיים:

$$P_{total} = P_{benzene} + P_C = x_{benzene} P_{benzene}^* + x_C K_C$$

$$K_C = \frac{P_{total} - x_{benzene} P_{benzene}^*}{x_C} = \frac{340 \text{ torr} - 0.8 \cdot 400 \text{ torr}}{0.1} = 180 \text{ torr}$$

c. האקטיביות של C נתונה מהלחץ החלקי שהוא תורם:

$$a_C = \frac{P_C}{P_C^*} = \frac{x_C K_C}{P_C^*} = \frac{0.1 \cdot 180 \text{ torr}}{200 \text{ torr}} = 0.09$$

d. נתון:

$$n_{\text{benzene}} = 0.9 \text{ mole} \quad n_{\text{inert}} = 1 \text{ mole} \quad n_C = 0.1 \text{ mole}$$

נמצא באיזה לחץ היו מופיעות לראשונה טיפות עבור תערובת גז המכילה רק בנזן ו-C, ולאחר מכן נוסיף ללחץ זה את הלחץ שמפעיל הגז האינרטי.

הלחץ הכללי בו יתחיל להתעבות הנוזל הוא הלחץ בנקודת הטל. באופן דומה לסעיף ב, הבנזן מקיים את חוק ראול ואילו C מקיים את חוק הנרי.

נחשב קודם רק את לחץ הבנזן ומרכיב C בלי השפעת הגז האינרטי מתוך הנוסחא לקו הטל. אנו משתמשים בתיקון עבור תמיסה לא אידיאלית, והמשמעות היא שבמקום לרשום P_C^* אנו נשתמש בקירוב חוק הנרי עבור אותו חומר, כלומר קבוע הנרי K_C :

$$P_{\text{benzene}+C} = \frac{P_{\text{benzene}}^* K_C}{P_{\text{benzene}}^* + (K_C - P_{\text{benzene}}^*) y_{\text{benzene}}}$$

את y_{benzene} אנו מחשבים ללא הגז האינרטי (מתחשבים בלחץ שהוא מפעיל אך לא בחלקו בתערובת הגזים או בתמיסה):

$$y_{\text{benzene}} = 0.9/1 = 0.9$$

$$P_{\text{benzene}+C} = \frac{400 \text{ torr} \cdot 180 \text{ torr}}{400 \text{ torr} + (180 - 400) \text{ torr} \cdot 0.9} = 356 \text{ torr}$$

זהו הלחץ על קו הטל של תמיסת בנזן ומרכיב C.

לסיום, נוסיף את לחץ הגז האינרטי:

$$P_{\text{total}} = P_{\text{benzene}+C} + P_{\text{inert}}$$

$$P_{\text{benzene}+C} = y_{\text{benzene}+C} P_{\text{total}}$$

$$P_{\text{total}} = \frac{P_{\text{benzene}+C}}{y_{\text{benzene}+C}} = \frac{356 \text{ torr}}{\frac{0.9 + 0.1}{0.9 + 0.1 + 1}} = \frac{356 \text{ torr}}{\frac{1}{2}} = 713 \text{ torr}$$

ולכן הנוזל יתחיל להתעבות בלחץ כללי של 713 torr.

מקדמי אקטיביות:

נועדו כדאי לבצע חישובים כמותיים בתמיסות לא אידיאליות (לכמת את חוסר האידיאליות).

ראינו שעבור תמיסה אידיאלית:

$$\mu_i(l) \equiv \mu_i^*(l) + RT \ln(x_i)$$

כדי לתאר סטיות מחוק ראול נסיף את הפרמטר γ_i :

$$\mu_i(l) \equiv \mu_i^*(l) + RT \ln(\gamma_i x_i)$$

נציב את חוק ראול המוכלל ($y_i P = P_i = \gamma_i x_i P_i^*$) בביטוי המגדיר את האקטיביות:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{P_i}{P_i^*}$$

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^*}$$

$\gamma_i > 1$ עבור סטיות חיוביות מחוק ראול, כלומר הלחץ הכולל גבוה מהצפוי לפי חוק ראול,

וזאת עקב אינטראקציות A-A ו B-B (רכיב עם עצמו) חזקות ביחס ל B-A (בין רכיבים).

$\gamma_i < 1$ עבור סטיות שליליות מחוק ראול, כלומר הלחץ הכולל נמוך מהצפוי לפי חוק ראול,

וזאת עקב אינטראקציות B-A חזקות ביחס ל A-A ו B-B.

תמיסה אידיאלית מקיימת $\gamma_i = 1$ לכל רכיביה, i .

בשימוש בחוק הנרי נקבל הגדרה אחרת עבור מקדמי האקטיביות:

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln(\gamma'_i x_i)$$

$$\gamma'_i = \frac{y_i P}{x_i K_i}$$

$\gamma'_i > 1$ עבור סטיות חיוביות מחוק הנרי

$\gamma'_i < 1$ עבור סטיות שליליות מחוק הנרי

קיים קשר בין מקדמי האקטיביות שהתקבלו בגבול בו חוק ראול תקף, לבין אלו שהתקבלו

בגבול בו חוק הנרי תקף:

$$P_i = \gamma'_i K_i x_i \Rightarrow \frac{\gamma'_i}{\gamma_i} = \frac{P_i^*}{K_i}$$

כלומר, ידיעת הסטייה של התנהגות הרכיב מהתנהגות אידיאלית בריכוזים גבוהים (חוק ראול) תלמד גם על הסטייה מהתנהגות אידיאלית בריכוזים נמוכים (חוק הנרי).

שאלה 5:

נתון:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln(x_1) + wx_2^2 \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln(x_2) + wx_1^2$$

a. נתון:

$$n_1 = x_1 \quad n_2 = x_2 \quad x_1 + x_2 = 1$$

מכאן שבמקרה זה השבר המולי שווה למספר המולים.

האנרגיה החופשית של גיבס עבור התמיסה:

$$\begin{aligned} G(x_1, x_2, T, P) &= \sum_i n_i \mu_i \\ &= x_1 \mu_1^0 + x_1 RT \ln(x_1) + x_1 wx_2^2 + x_2 \mu_2^0 + x_2 RT \ln(x_2) + x_2 wx_1^2 \\ &= x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0 + RT [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] + wx_1 x_2 (x_1 + x_2) \\ &= x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0 + RT [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] + wx_1 x_2 \end{aligned}$$

$$G_{init.}(x_1, x_2, T, P^\circ) = x_1 \mu_1^0 + x_2 \mu_2^0 = G_1^\circ(T, P^\circ) + G_2^\circ(T, P^\circ)$$

לפי הפרדת האיברים, ניתן לראות ש- $G_{init.}$ הינה האנרגיה החופשית של המרכיבים

לפני הערבוב (צריכה להיות אקסטנסיבית – ליניארית בכמות החומר).

על כן האנרגיה החופשית של הערבוב הינה:

$$\Delta G_{mix} = RT [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] + wx_1 x_2$$

מתוך הגדרת האנרגיה החופשית (כאשר אין הוספה או גריעה של חומר):

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\Delta S_{mix} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T}\right)_P = -R [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)]$$

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix} = wx_1 x_2$$

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P}\right)_T = 0$$

ניתן לראות מהנתונים שהפוטנציאלים הכימיים אינם פונקציות של הלחץ, כלומר בעצם

$$G(x_1, x_2, T, P) = G(x_1, x_2, T, P^\circ) \quad \text{נתון שהלחץ הוא זה הסטנדרטי (והוא קבוע):}$$

b. נעביר את הביטויים הנתונים עבור הפוטנציאלים הכימיים לצורה:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln(\gamma_1 x_1)$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln(x_1) + wx_2^2 = \mu_1^0 + RT \ln(x_1) + RT \ln(e^{\frac{wx_2^2}{RT}}) = \mu_1^0 + RT \ln(e^{\frac{wx_2^2}{RT}} x_1)$$

$$\gamma_1 = e^{\frac{wx_2^2}{RT}}$$

$$\gamma_2 = e^{\frac{wx_1^2}{RT}}$$

תכונות קולגטיביות:

מולליות:

מושג המולליות קשור למושגי הצפיפות, הריכוז והמסה המולארית והוא מוגדר כיחס בין מספר המולים של רכיב מומס לבין המסה של הממס.

$$C_i = 1/\bar{V}_i = n_i/V_{tot}$$

$$M_i = mass_i/n_i$$

$$\rho_i = mass_i/V_{tot} = C_i \times M_i$$

$$m_{solute} = \frac{n_{solute}}{mass_{solvent}} = \frac{n_{solute}}{V_{tot}} \frac{V_{tot}}{mass_{solvent}} = \frac{C_{solute}}{\rho_{solvent}}$$

השבר המולי של המומס ניתן לביטוי באמצעות המולליות כך (כאשר התמיסה מהולה):

$$x_{solute} = \frac{n_{solute}}{n_{solute} + n_{solvent}} \approx \frac{n_{solute}}{n_{solvent}} = \frac{C_{solute}}{C_{solvent}} = \frac{m_{solute} \rho_{solvent}}{C_{solvent}} = m_{solute} M_{solvent}$$

הורדת נקודת קיפאון:

נרצה נבטא את השבר המולי של מומס B בממס A כתלות בשינוי נקודת הקיפאון של התמיסה. כאשר אתנלפית הקיפאון והשינוי באנטרופיה בקיפאון לא משתנים הרבה בטווח הטמפרטורות הרלוונטי,

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT_{fus,A}^2}{\Delta_{fus} H_A^\circ} \right) x_B$$

$$x_B \approx m_B M_A$$

$$\Delta T_f = \frac{RT_{fus,A}^2 m_B M_A}{\Delta_{fus} H_A^\circ} \equiv K_f m_B$$

$$K_f = \frac{RT_{fus,A}^2 M_A}{\Delta_{fus} H_A^\circ}$$

כאשר K_f הינו קבוע נקודת הקיפאון (הקבוע הקריוסקופי).

שאלה 6:

$$mass_{solute} = 5g \quad mass_{solvent} = 250g \quad \Delta T_f = -0.78K \quad \Delta_{melt} \bar{H}_{solvent} = 19 \frac{KJ}{mole} \Rightarrow M_{solute} = ?$$

$$\Delta T_f = K_f m_{solute} \Rightarrow m_{solute} = \frac{\Delta T_f}{K_f}$$

$$K_f = \frac{RT_{f,solvent}^2 M_{solvent}}{\Delta_f H_{solvent}^\circ} \approx \frac{8.3145 \frac{J}{moleK} \cdot (353K)^2 \cdot 0.128 \frac{Kg}{mole}}{19 \frac{KJ}{mole}} = \frac{195}{28} \frac{Kg}{moleK} \approx 6.96 \frac{Kg}{moleK}$$

$$m_{solute} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.78K}{6.96 \frac{Kg}{moleK}} = 0.112 \frac{mole}{Kg}$$

$$m_{solute} = \frac{n_{solute}}{mass_{solvent}} = \frac{mass_{solute} / M_{solute}}{mass_{solvent}}$$

$$M_{solute} = \frac{mass_{solute}}{mass_{solvent} m_{solute}} = \frac{5g}{250g \cdot 0.112 \frac{mole}{Kg}} = 0.179 \frac{Kg}{mole} = 179 \frac{g}{mole}$$

לחץ אוסמוטי:

אוסמוזה – ממס מועבר לתמיסה דרך ממבראנה סלקטיבית, עקב פוטנציאל כימי נמוך יותר של הממס בתמיסה.

$$\mu_{\text{pure solvent}}(P) = \mu_{\text{solvent in solution}}(P + \Pi) > \mu_{\text{solvent in solution}}(P)$$

$$\mu(P, T, x_2 = 0) = \mu(P + \Pi, T, x_2) > \mu(P, T, x_2)$$

הלחץ האוסמוטי Π הינו עודף הלחץ שיש להפעיל על התמיסה על מנת למנוע ממולקולות הממס לעבור אל התמיסה:

$$\Pi = \frac{n_{solute} RT}{V}$$

כאשר n_{solute} הוא מספר המולים של המומס בתמיסה ו- V הינו נפח התמיסה.

שאלה 7:

נסמן באות p את החלבון (protein), הלא הוא המומס.

$$\Pi = \frac{n_p RT}{V} = \frac{m_p RT}{M_p V} = \frac{2 \cdot 10^{-3} Kg \cdot 8.314 \frac{J}{moleK} \cdot 298K}{69 \frac{Kg}{mole} \cdot 100cm^3 \cdot \frac{1m^3}{10^6 cm^3}} = 718.5Pa$$