

# G7501 Fyzikální geochemie

## 4. Chemický potenciál roztoků

Josef Zeman

# Závislost chemického potenciálu na složení

## Plynné roztoky

e67

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A$$

e68

$$G_{\text{čisté}} = n_A \mu_A^\circ + n_B \mu_B^\circ$$

e69

$$G_{\text{smíš}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln X_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln X_B)$$

e70a

$$\Delta G_{\text{mís}} = G_{\text{smíš}} - G_{\text{čisté}} = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B$$

e70b

$$\Delta G_{\text{mís}} = nRT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad 0 < X_A, X_B < 1; \ln X_A, \ln X_B < 0$$

e71

výraz  $X_A \ln X_A + X_B \ln X_B$  je vždy záporný, míšením plynů vždy roste celková entropie

e72

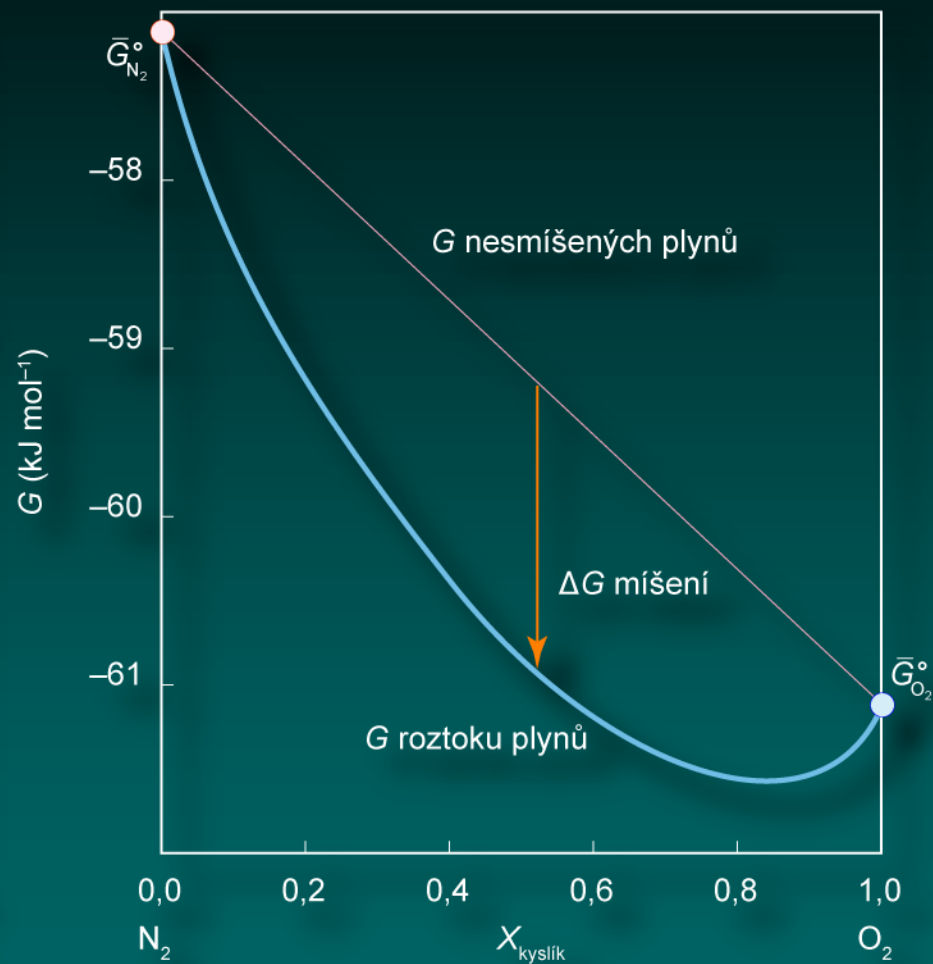
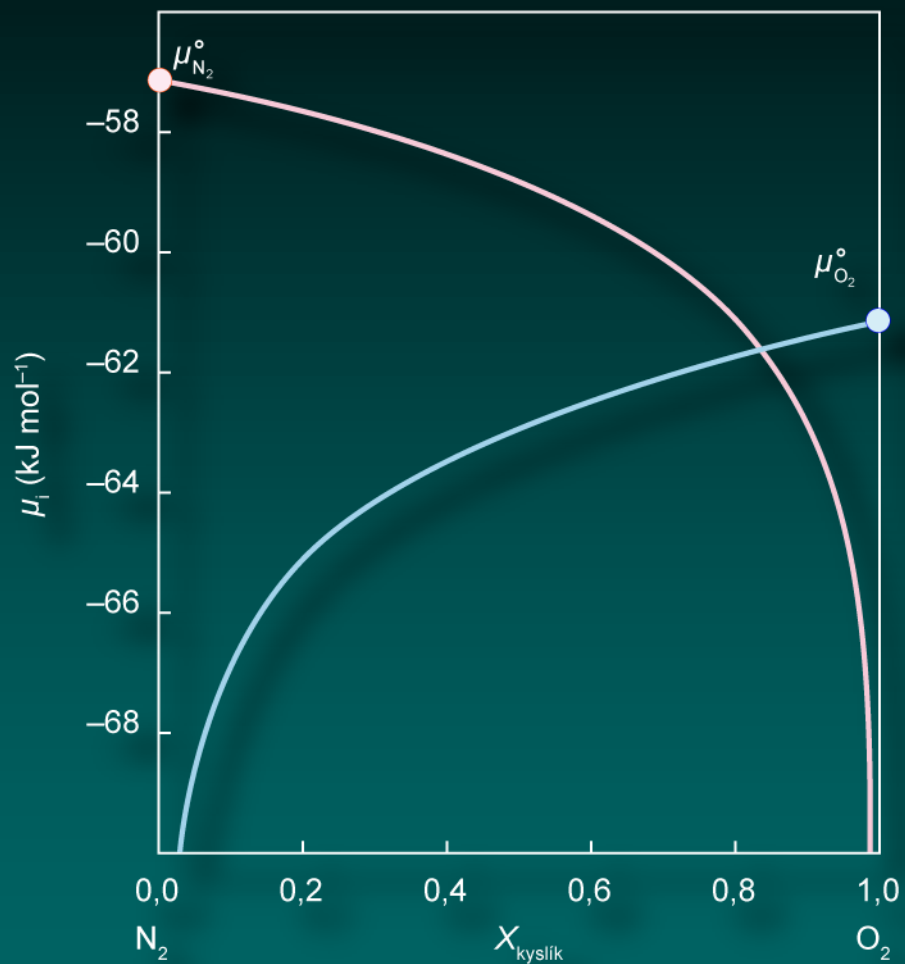
$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad \text{závislost chemického potenciálu na tlaku}$$

závislost chemického potenciálu na tlaku a koncentraci

e73

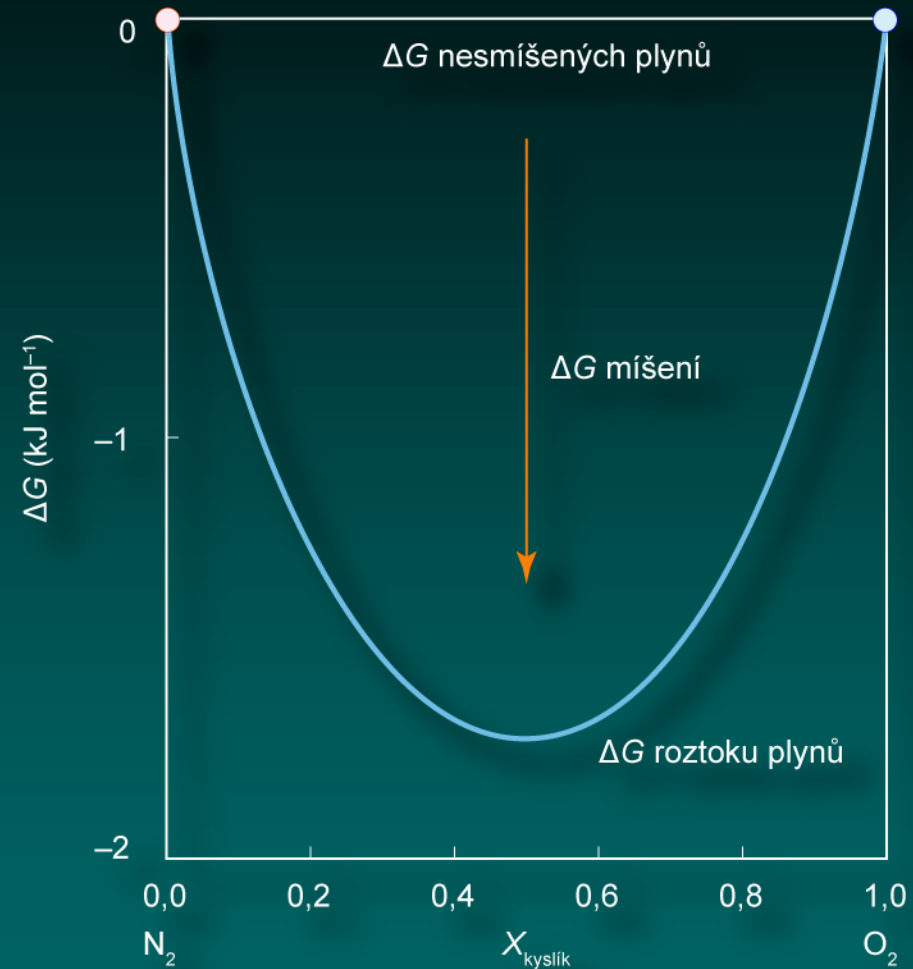
$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \frac{p_A}{p} = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln X_A$$

# Plynné roztoky



Vznikem roztoku dojde vždy ke snížení chem. potenciálu jednotlivých plynů a tím i ke snížení hodnoty Gibbsovy funkce směsi plynů (dojde k růstu celkové entropie).

# Plynné roztoky



Vznikem roztoku dojde vždy ke snížení chem. potenciálu jednotlivých plynů a tím i ke snížení hodnoty Gibbsovy funkce směsi plynů (dojde k růstu celkové entropie).

# Kapalné roztoky

e74 
$$\mu_A^*(l) = \mu_A(g) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ}$$

e75 
$$\mu_A(l) = \mu_A(g) = \mu_A^\circ(g) + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

e76 
$$\mu_A^\circ(g) = \mu_A^*(l) - RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ}$$

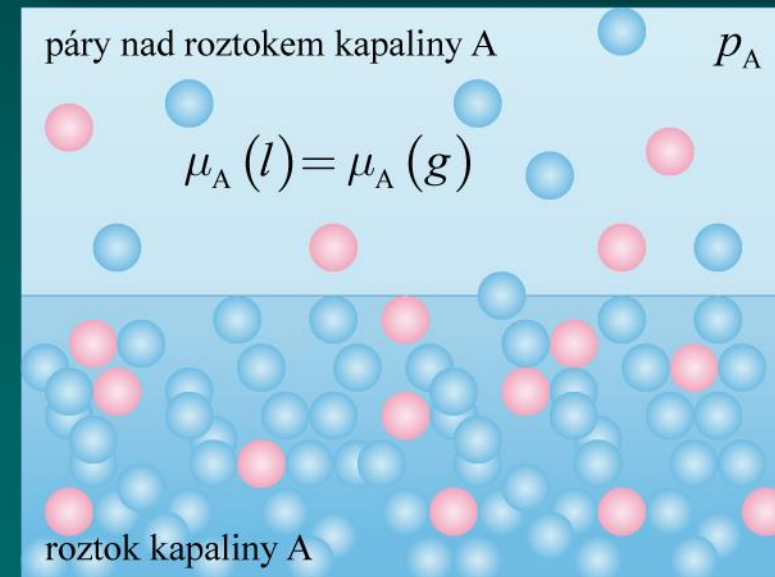
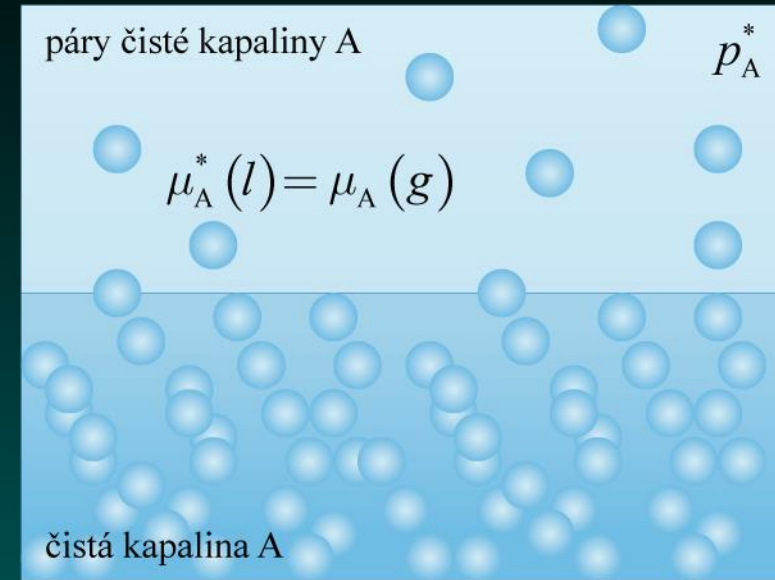
e77 
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) - RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ} + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

e78 
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \frac{p^\circ}{p_A^*}$$

e79 
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

e80 François Marie Raoult 
$$p_A = X_A p_A^*$$

e81 
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln X_A$$



# Zředěné kapalné roztoky

William Henry

e82

$$p_B = \kappa_B X_B$$

e83

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^*(l) + RT \ln \frac{\kappa_B X_B}{p_B^*}$$

e84

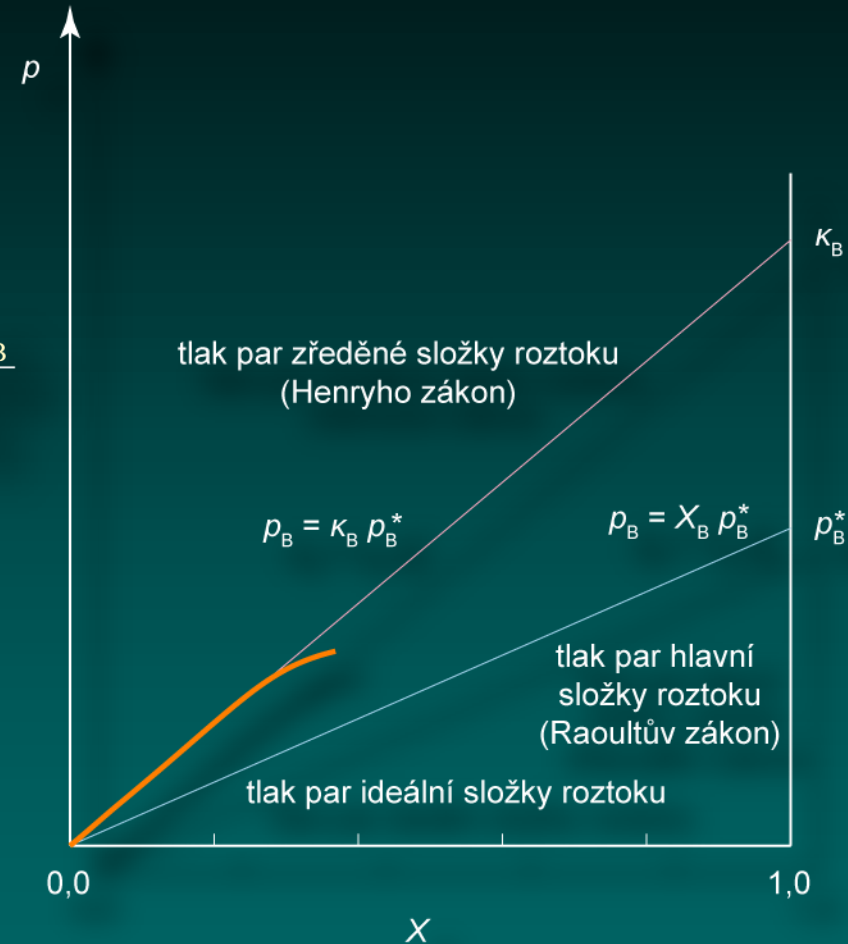
$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln \frac{\kappa_B}{p_B^*} + RT \ln X_B$$

e85

$$\mu_B^+ = \mu_B^* + RT \ln \frac{\kappa_B}{p_B^*}$$

e86

$$\mu_B(l) = \mu_B^+(l) + RT \ln X_B$$



Tlak par zředěné složky roztoku je vyšší než odpovídá Raoultovu zákonu.

# Zředěné kapalné roztoky

Pro zředěné složky roztoku je molární zlomek nahrazen molalitou ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) přičemž dochází ke konstantnímu posunu standardního stavu.

V prvním přiblížení je možné nahradit molalitu molaritou ( $\text{mol l}^{-1}$ ).

e87

e88

e89

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad X_B \approx \frac{n_B}{n_A} \quad X_B \approx k \frac{m_B}{m^\circ}$$

e90

e90a

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln X_B = \mu_B^+ + RT \ln k \frac{m_B}{m^\circ} = \mu_B^\times + RT \ln \frac{m_B}{m^\circ}$$

## Pevné roztoky

podobně jako pro kapalné roztoky

e91

e92

$$\mu_A(s) = \mu_A^\circ(s) + RT \ln X_A \quad G_A(s) = n_A \left[ \mu_A^\circ(s) + RT \ln X_A \right]$$

e93

e94

$$\mu_B(s) = \mu_B^\circ(s) + RT \ln X_B \quad G_B(s) = n_B \left[ \mu_B^\circ(s) + RT \ln X_B \right]$$

$$G_{\text{rozt}}(s) = G_A(s) + G_B(s) = n_A \left[ \mu_A^\circ(s) + RT \ln X_A \right] + n_B \left[ \mu_B^\circ(s) + RT \ln X_B \right]$$

e95

# Reálné roztoky

## Ideální roztoky



Reálné plyny: tlak nahrazen fugacitou

e97  $f = \gamma p \quad f \rightarrow p \text{ a } \gamma \rightarrow 1 \text{ pro } p \rightarrow 0$

Čistý

e98  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ} = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{\gamma p}{p^\circ}$

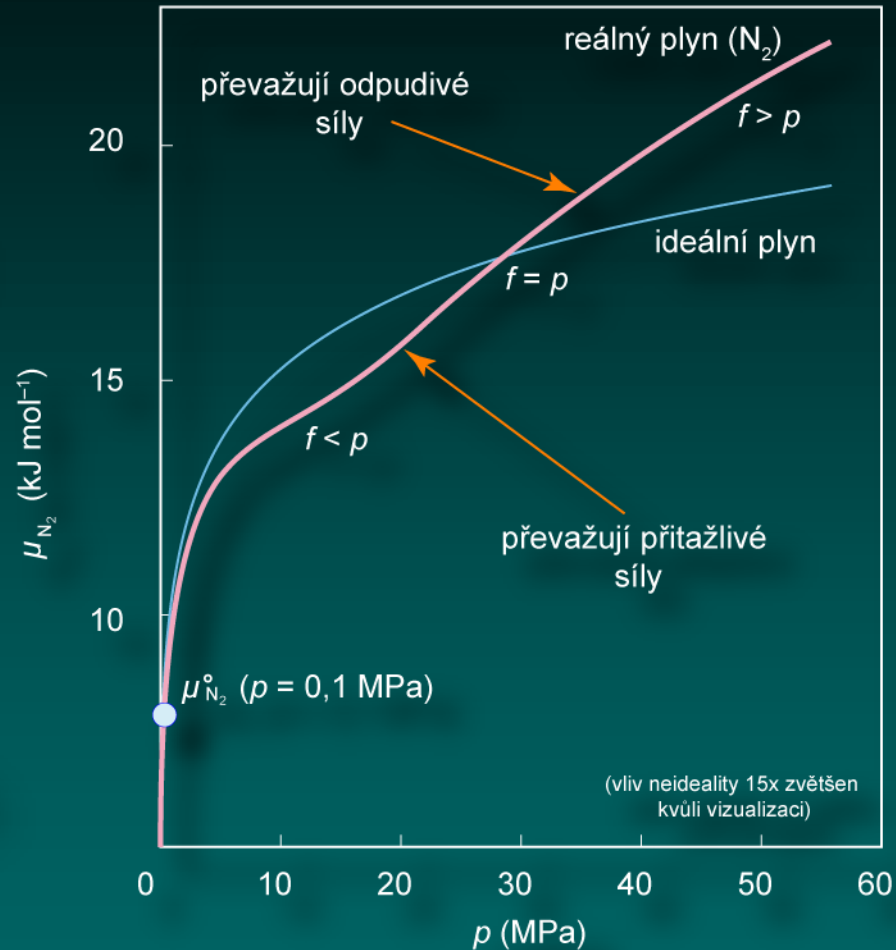
e99  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \gamma$

Směs

e100  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{f_A}{p^\circ} = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{\gamma_A p_A}{p^\circ}$

e101  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} + RT \ln \gamma_A$

e102  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$





# Reálné kapalné roztoky

$$a_A = \gamma_A X_A$$

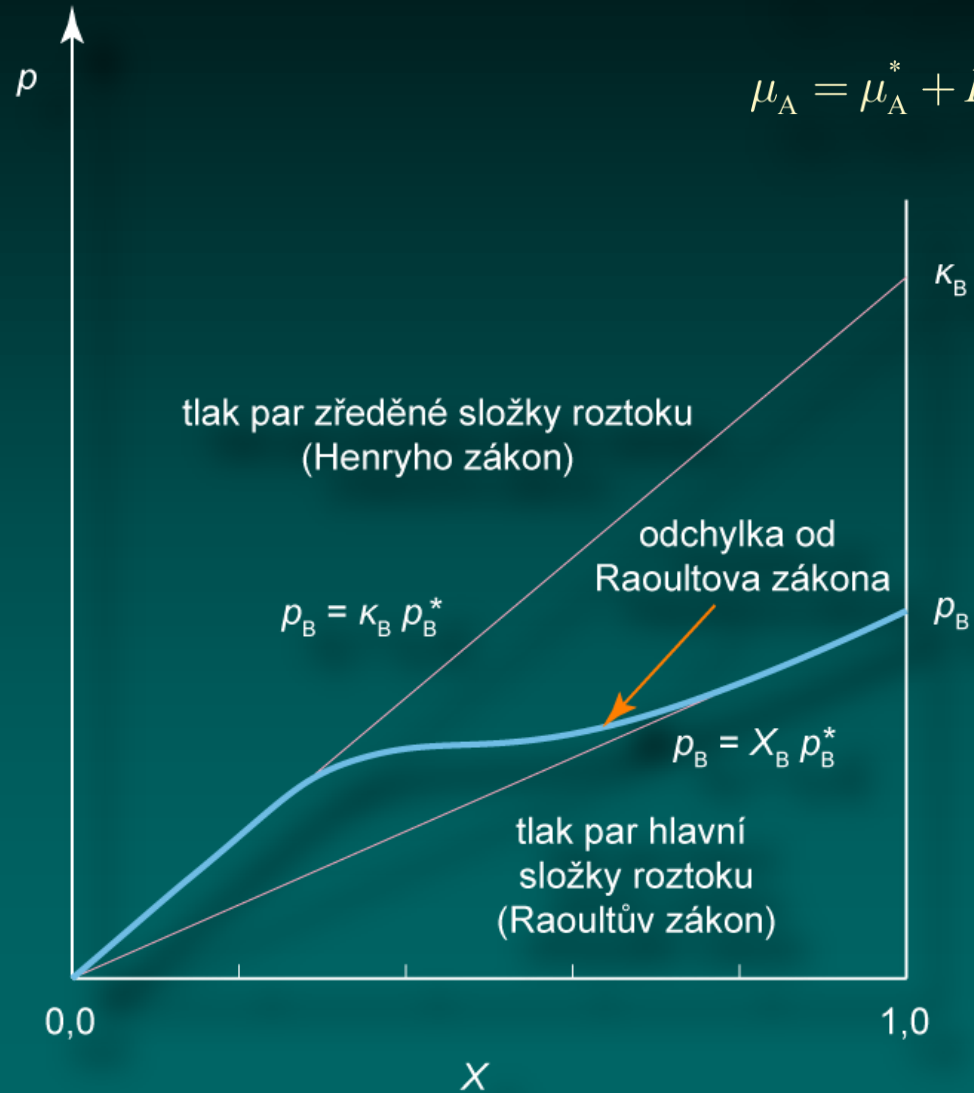
e103

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A X_A = \mu_A^* + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

e104

$$a_A \rightarrow X_A \text{ a } \gamma_A \rightarrow 1 \text{ pro } X_A \rightarrow 1$$

e105



# Reálné zředěné kapalně roztoky

e106

$$\mu_B = \mu_B^o + RT \ln a_B$$

e107

$$a_B \rightarrow m_B \text{ a } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ pro } m_B \rightarrow 0$$

$$a_B = \gamma_B \frac{m_B}{m^o}$$

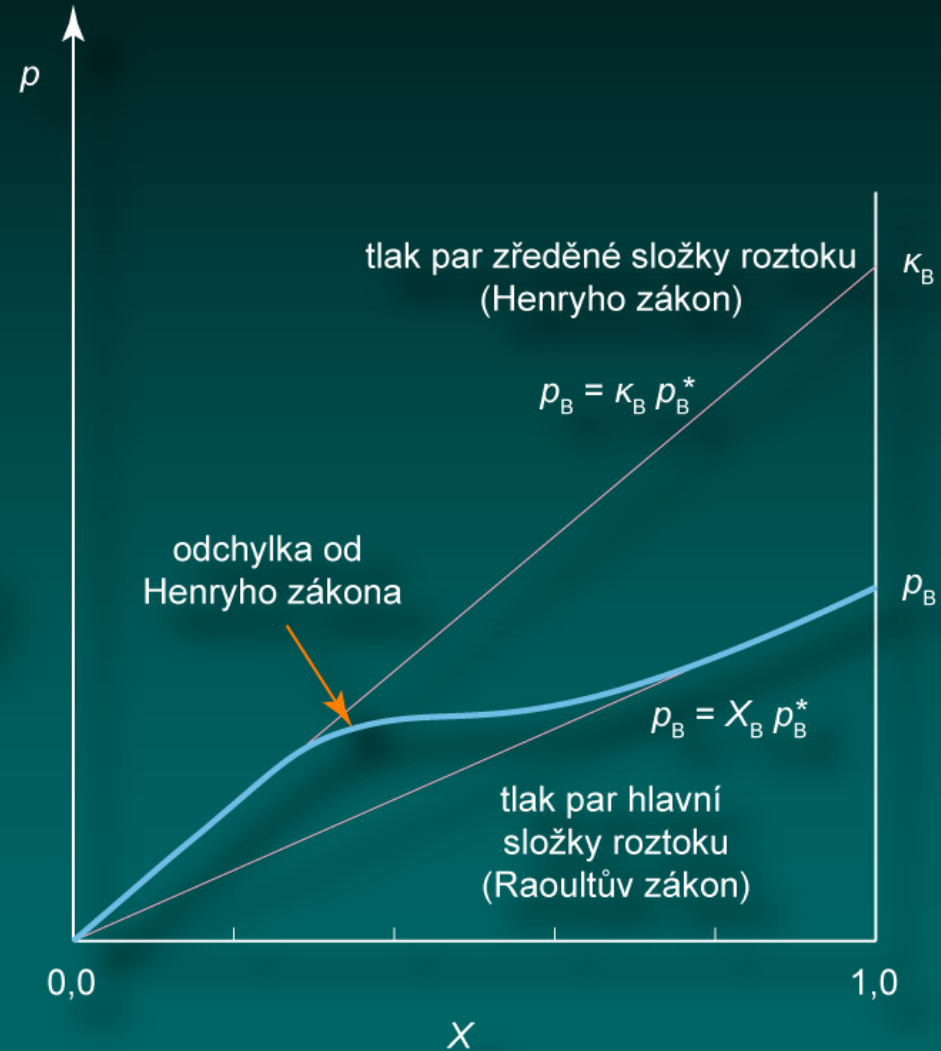
e108

$$\mu_B = \mu_B^\times + RT \ln a_B = \mu_B^\times + RT \ln \gamma_B \frac{m_B}{m^o}$$

e109

$$\mu_B = \mu_B^\times + RT \ln \frac{m_B}{m^o} + RT \ln \gamma_B$$

e110



# Reálné pevné roztoky

Gibbsova funkce reálného roztoku dvou složek

e111

$$G^{\text{re}} = G_A^{\text{re}} + G_B^{\text{re}} = n_A (\mu_A^{\circ} + RT \ln a_A) + n_B (\mu_B^{\circ} + RT \ln a_B)$$

e112

$$G^{\text{re}} = n_A (\mu_A^{\circ} + RT \ln \gamma_A X_A) + n_B (\mu_B^{\circ} + RT \ln \gamma_B X_B)$$

Odchylka od ideality vyjádřena jako součet odchylek složek

e113

$$\Delta G^{\text{re-id}} = n_A RT \ln \gamma_A + n_B RT \ln \gamma_B$$

e114

$$\Delta G^{\text{re-id}} = RT (n_A \ln \gamma_A + n_B \ln \gamma_B)$$

e115

Označuje se jako Gibbsova dodatková funkce  $G^E$

e116

$$\Delta \bar{G}^E = \Delta \bar{G}^{\text{re-id}}$$

# Vyjádření fugacitních a aktivitních koeficientů

## Plyny

Stavová rovnice ideálního plynu

e117  $pV = nRT$

pro 1 mol

e118  $p\bar{V} = RT$

Ideální chování

e119  $1 = \frac{p\bar{V}}{RT}$

Reálný plyn – kompresibilitní faktor

e120  $Z = \frac{p\bar{V}}{RT}$

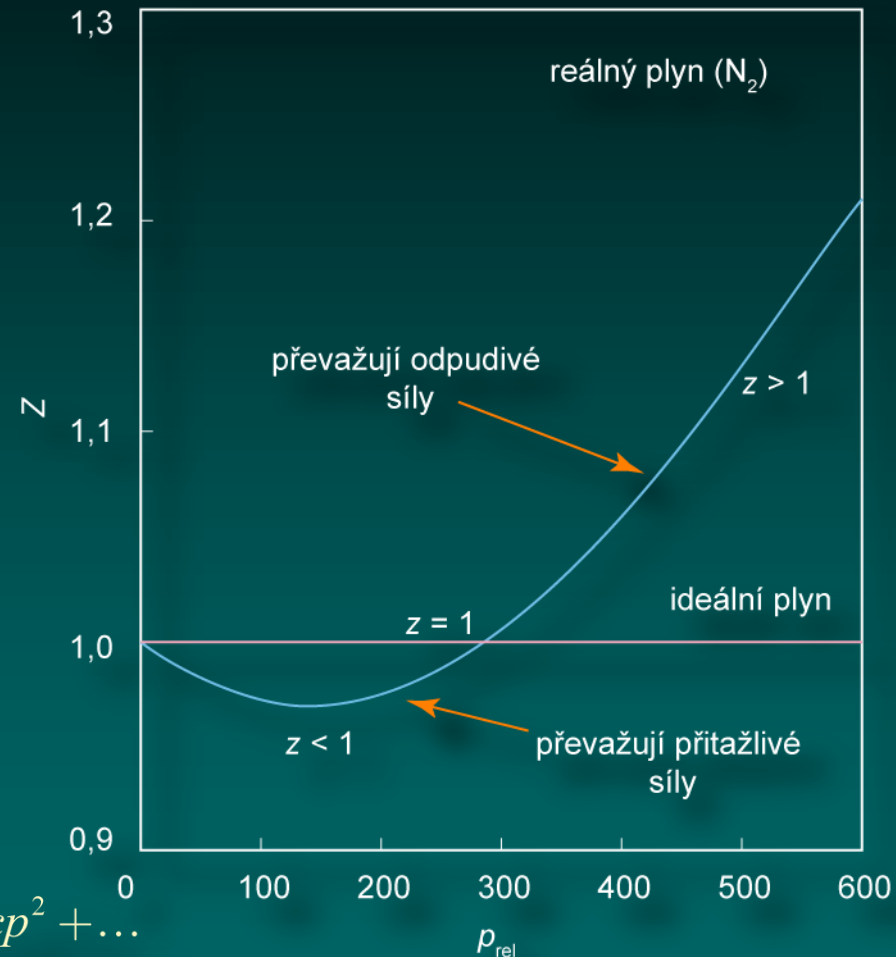
Vyjádření z pomocí polynomů

e121  $Z = 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{c}{\bar{V}^2} + \dots$

e122  $Z = 1 + bp + cp^2 + \dots$

Fugacitní koeficient

e123  $\ln \gamma = \int_0^p \left( \frac{Z-1}{p} \right) dp$



# Plyny

e122a

$$Z = 1 + bp + cp^2 + dp^3$$

e122b

$$\ln \gamma = \int_0^p \left( \frac{Z-1}{p} \right) dp$$

e122c

$$\ln \gamma = \int_0^p \left( \frac{bp + cp^2 + dp^3}{p} \right) dp$$

e122d

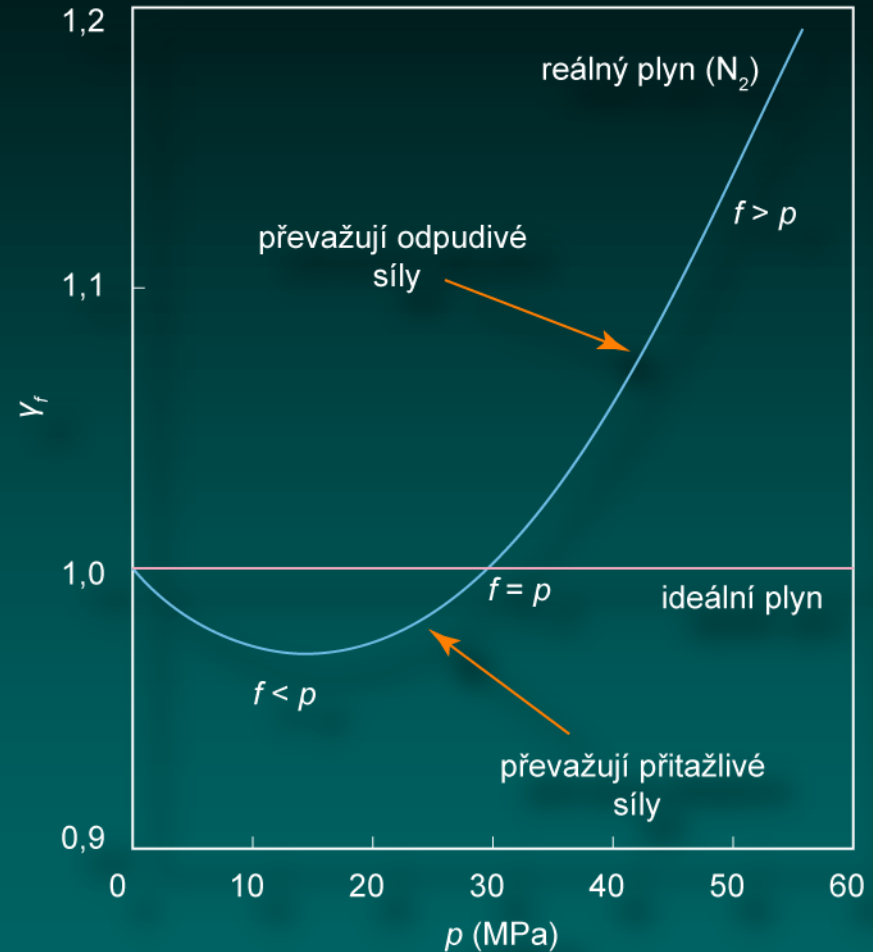
$$\ln \gamma = \int_0^p (b + cp + dp^2) dp$$

e122e

$$\ln \gamma = bp + \frac{1}{2}cp^2 + \frac{1}{3}dp^3$$

e122f

$$\gamma = e^{bp + \frac{1}{2}cp^2 + \frac{1}{3}dp^3}$$

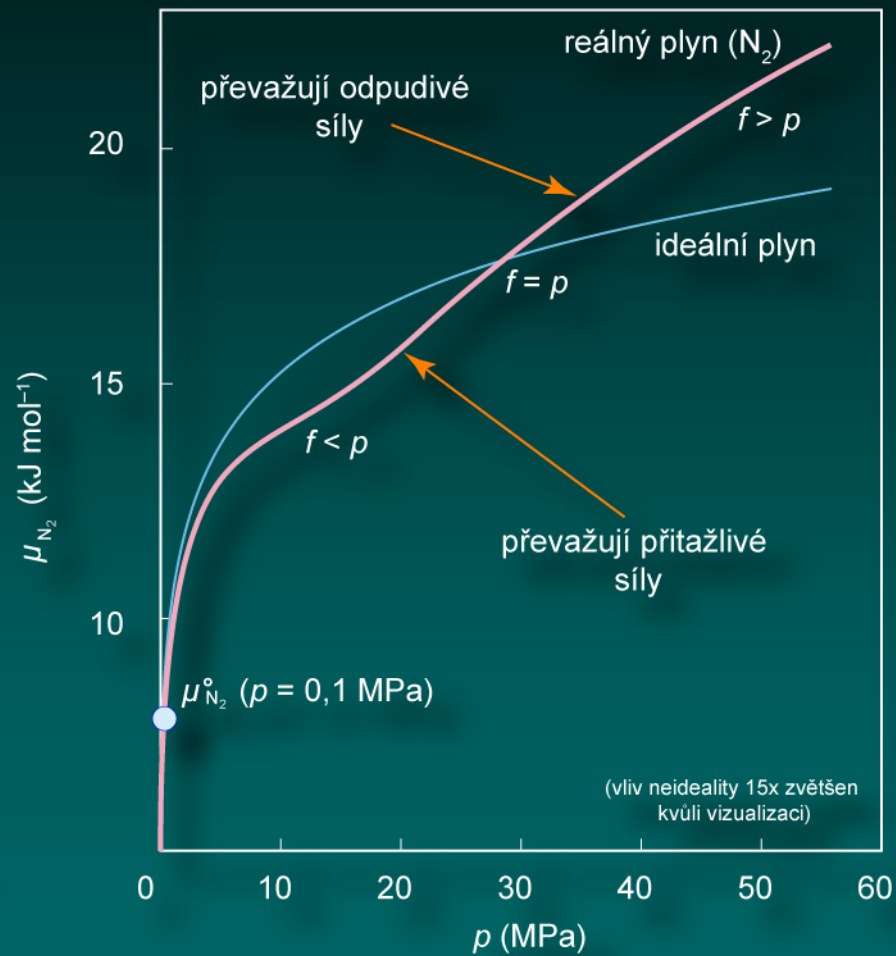
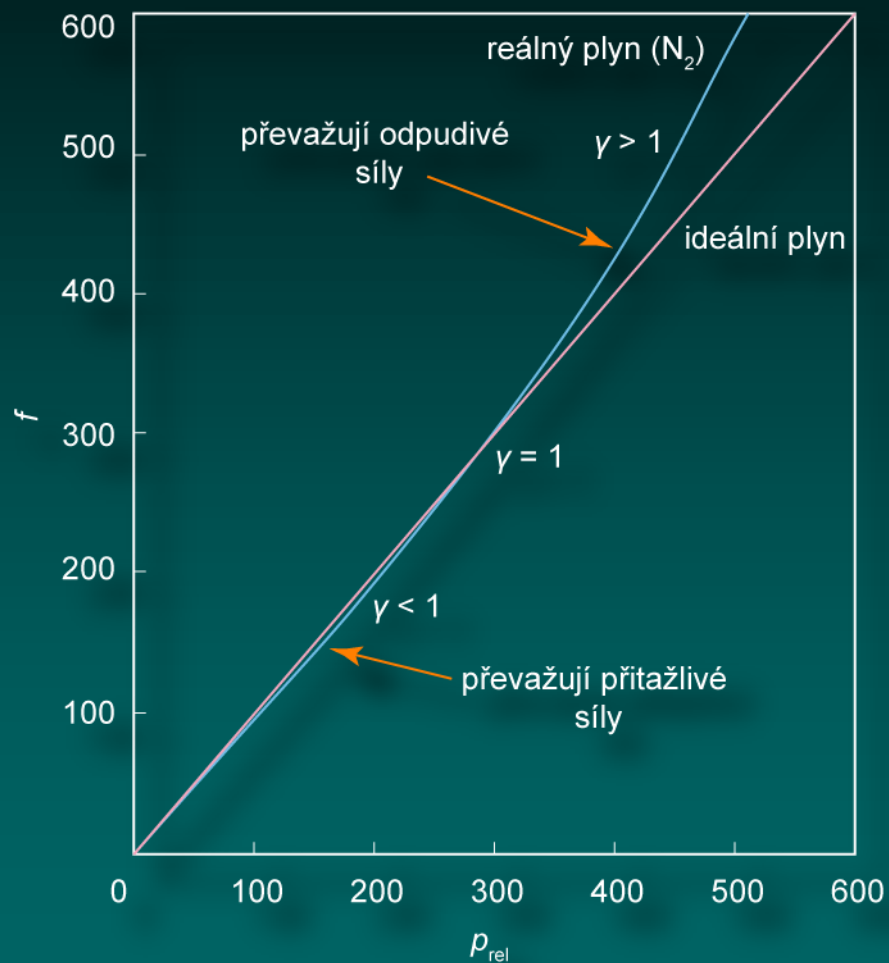


pro dusík ( $p_{\text{rel}}$  je násobek standardního tlaku)

e122g

$$Z = 1 - 4,40 \times 10^{-4} p_{\text{rel}} + 1,74 \times 10^{-6} p_{\text{rel}}^2 - 6,83 \times 10^{-10} p_{\text{rel}}^3$$

# Plyny



# Kapalné roztoky elektrolytů

e124 
$$\mu_c = \mu_c^\circ + RT \ln a_c = \mu_c^\circ + RT \ln \frac{m_c}{m^\circ} \gamma_\pm = \mu_c^\circ + RT \ln \frac{m_c}{m^\circ} + RT \ln \gamma_\pm = \mu_c^{\text{id}} + RT \ln \gamma_\pm$$

e125 Debye-Hückel: do  $I = 0,01$  
$$\log \gamma_\pm = -|z^+ z^-| A \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}$$

e126 
$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

Debye-Hückel (roz.): do  $I = 0,1$

Davies:  $I \approx 0,5$

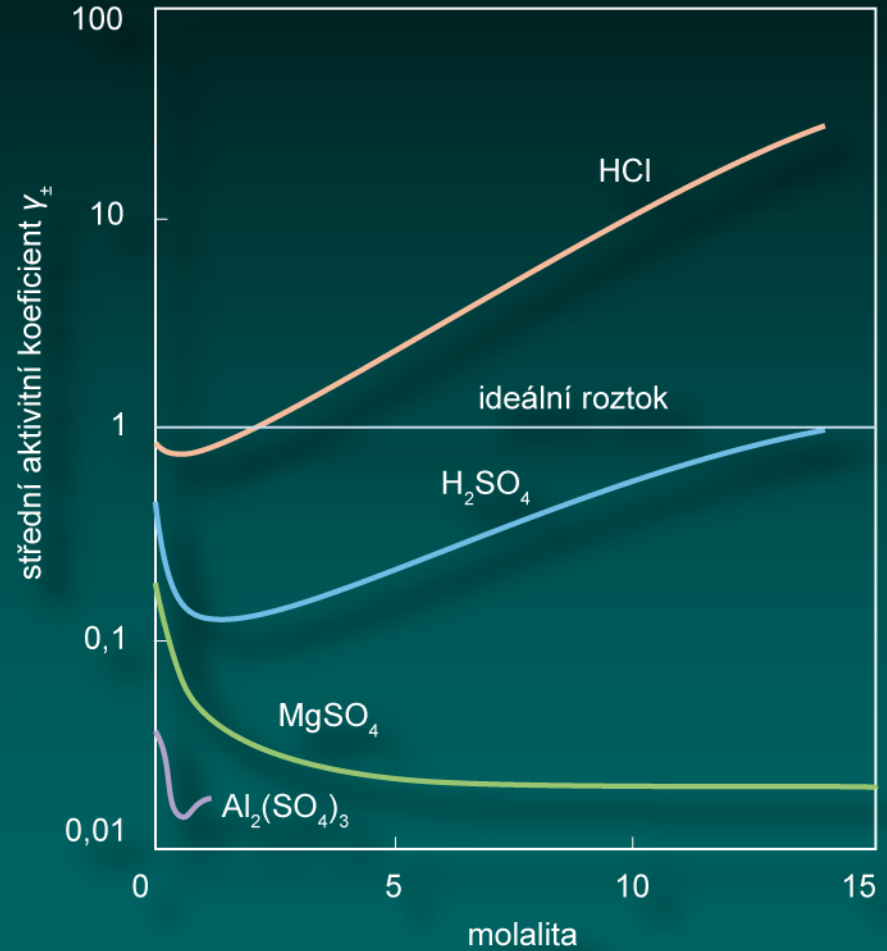
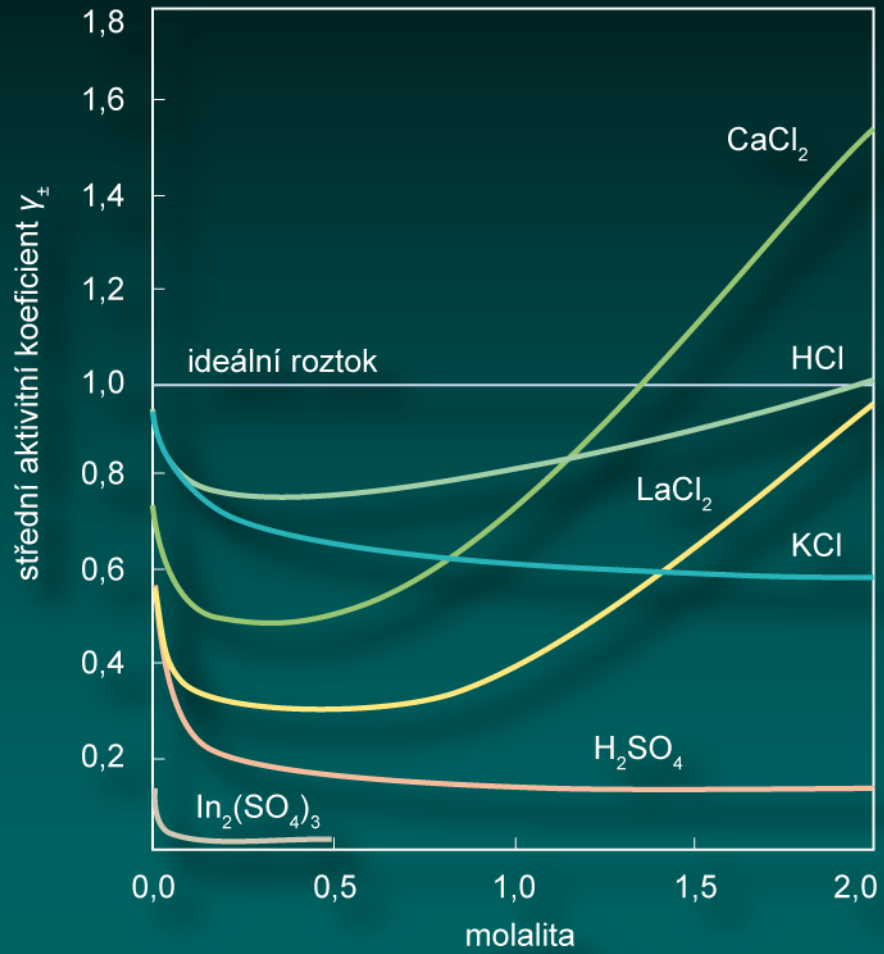
e127 
$$\log \gamma_\pm = - \frac{A |z^+ z^-| \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}}{1 + B \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}} \quad \log \gamma_\pm = -A |z^+ z^-| \left( \frac{\left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}}{1 + \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}} - 0,2 \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2} \right)$$
 e129

Güntelberg: do  $I = 0,1$

B-dot (B s tečkou):

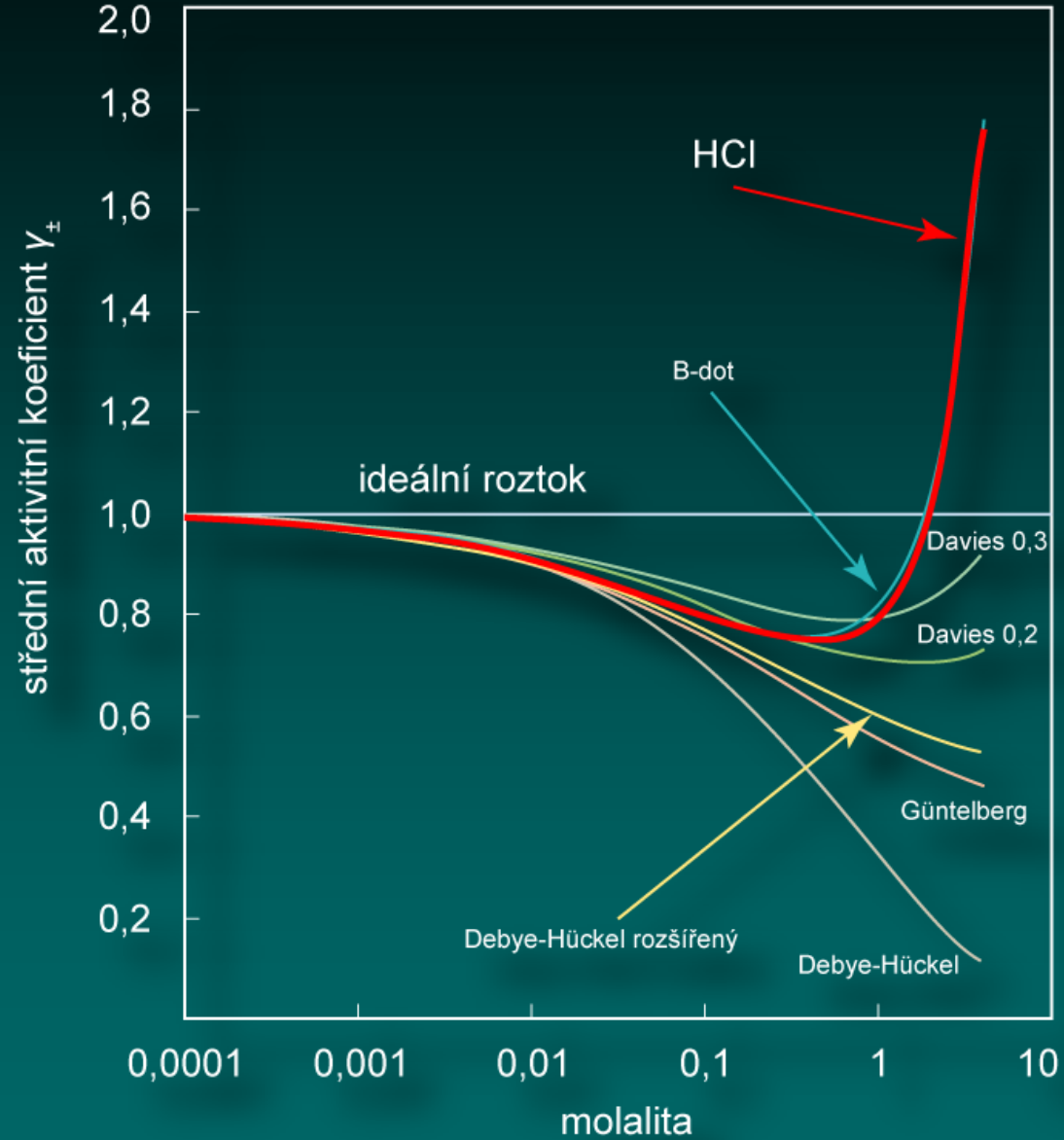
e128 
$$\log \gamma_\pm = - \frac{A |z^+ z^-| \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}}{1 + \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}} \quad \log \gamma_\pm = - \frac{A |z^+ z^-| \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}}{1 + B \left( \frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}} + \dot{B} I$$
 e127a

# Kapalné roztoky elektrolytů





# Kapalné roztoky elektrolytů



# Reálné pevné roztoky

e130

$$\Delta \bar{G}^E = a + bX_B + cX_B^2 + dX_B^3$$

symetrické roztoky

$$a = d = 0, \quad b = -c = W$$

e131

$$\Delta \bar{G}^E = WX_B - WX_B^2 = WX_B(1 - X_B) = WX_A X_B$$

e132

e133

$$\Delta \bar{G}^E = WX_A X_B \times 1 = WX_A X_B \times (X_A + X_B) = X_A WX_B^2 + X_B WX_A^2$$

e134

$$\Delta \bar{G}^E = X_A RT \ln \gamma_A + X_B RT \ln \gamma_B$$

e135

$$RT \ln \gamma_A = WX_B^2$$

e136

$$RT \ln \gamma_B = WX_A^2$$

# Reálné pevné roztoky

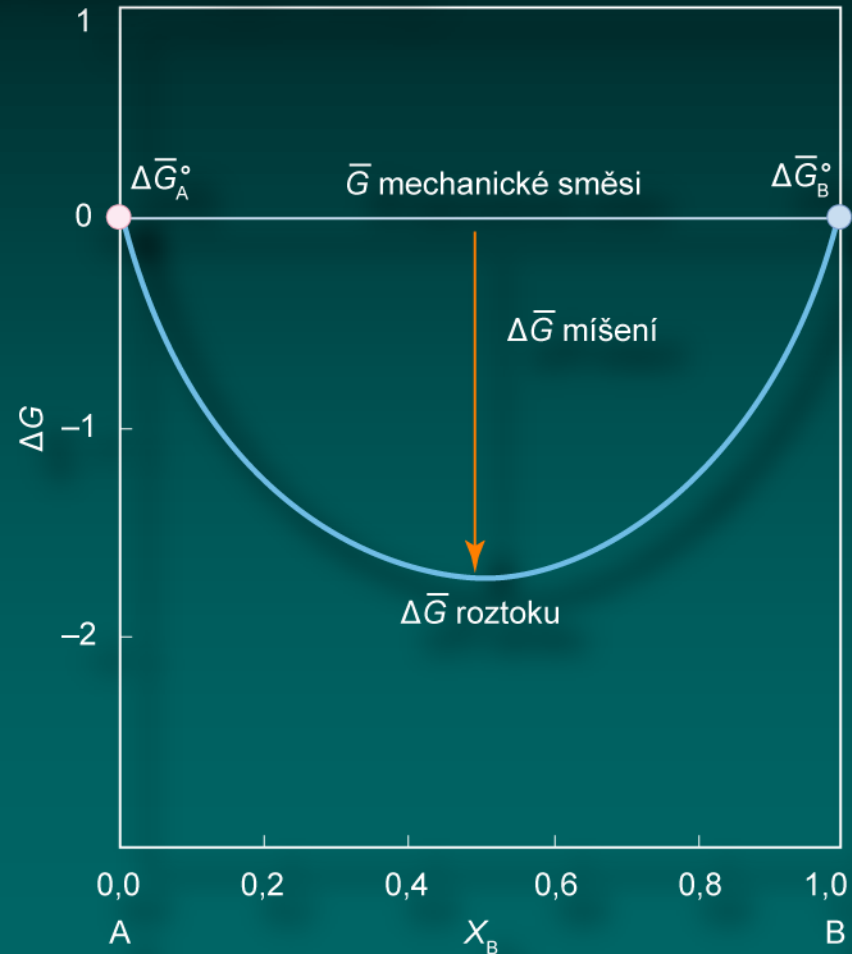
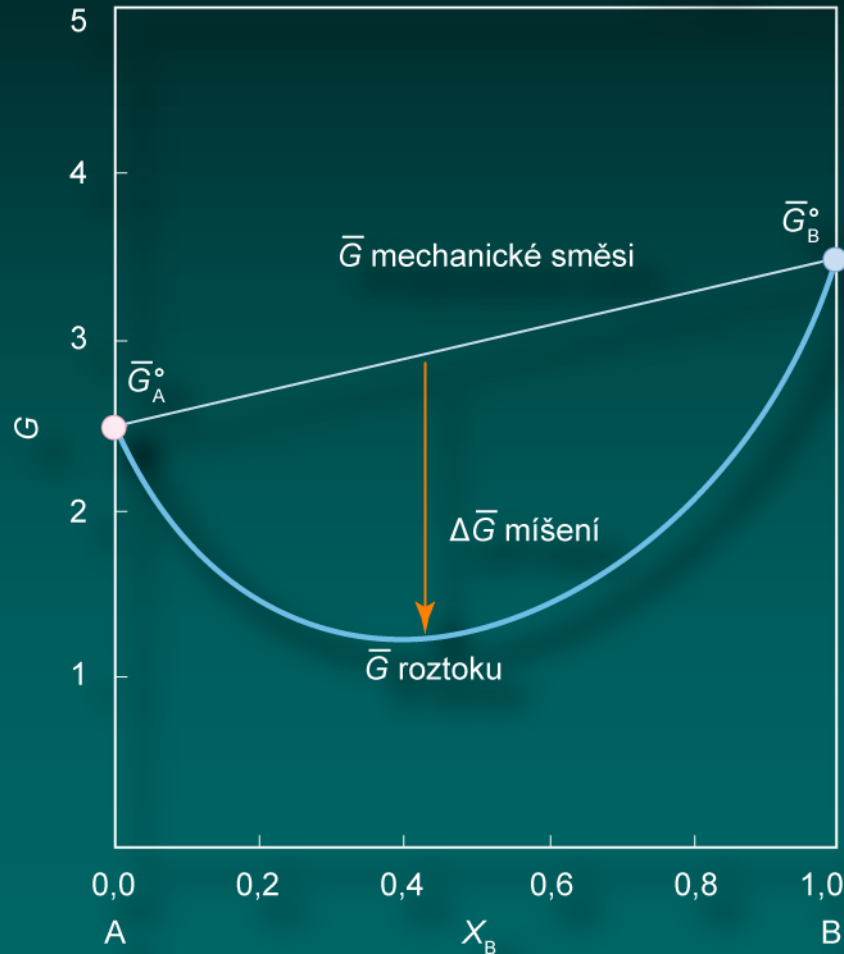
## Ideální roztok

$$\bar{G}_{\text{rozt}} = X_A (\mu_A^\circ + RT \ln X_A) + X_B (\mu_B^\circ + RT \ln X_B)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{mís}} = X_A RT \ln X_A + X_B RT \ln X_B$$

e136a

e136b



# Reálné pevné roztoky

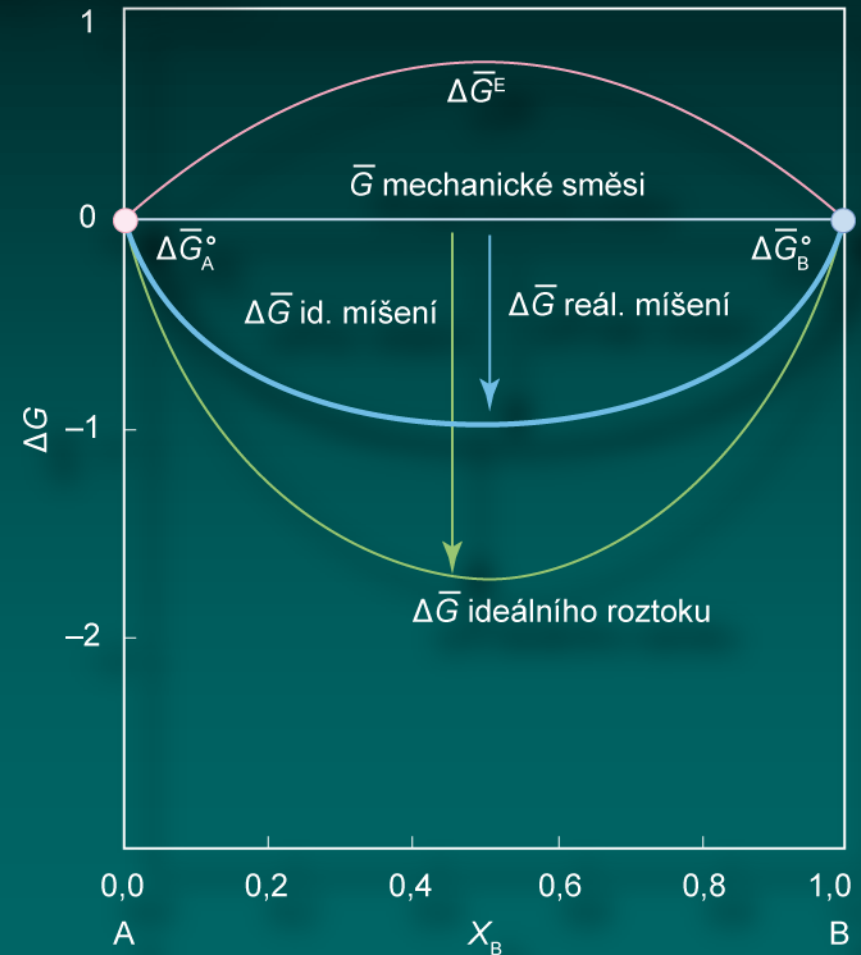
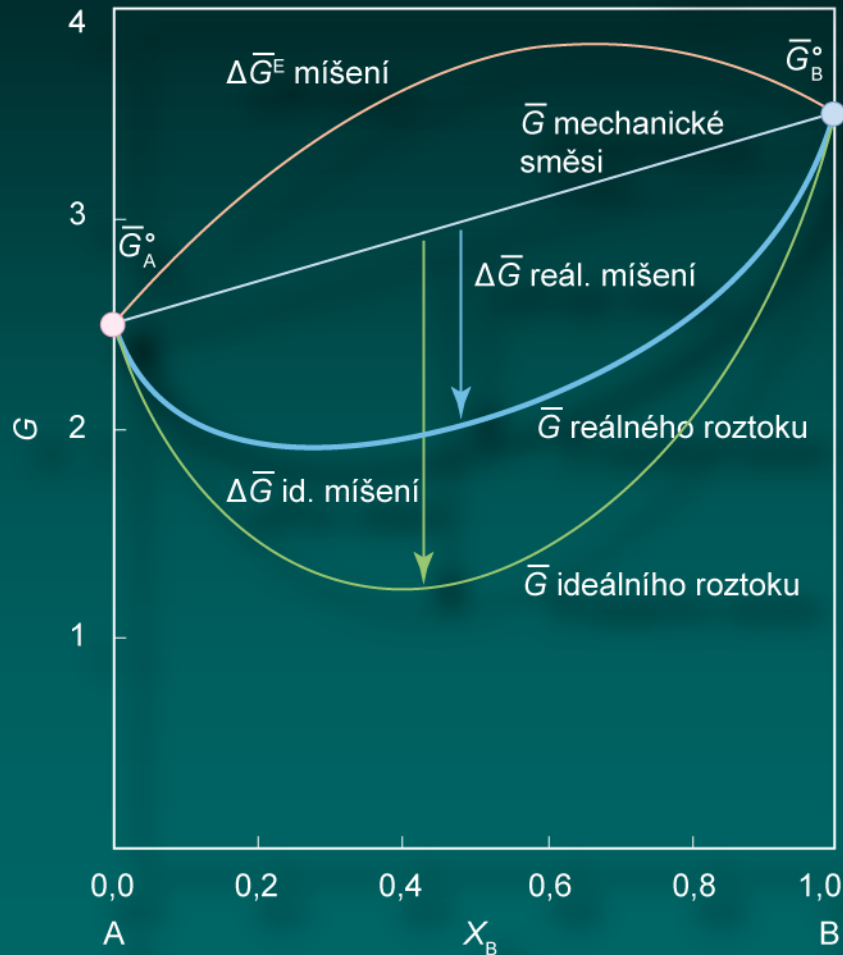
symetrické roztoky

$$\Delta \bar{G}^E = X_A RT \ln \gamma_A + X_B RT \ln \gamma_B$$

$$\Delta \bar{G}^E = X_A W X_B^2 + X_B W X_A^2$$

e134

e133a



# Reálné pevné roztoky

nesymetrické roztoky

e137

$$a = 0, \quad b = W_B, \quad c = W_A - 2W_B, \quad d = W_A - W_B$$

e138

$$\Delta \bar{G}^E = W_B X_B + (W_A - 2W_B) X_B^2 + (W_B - W_A) X_B^3$$

e139

$$\Delta \bar{G}^E = X_A X_B (W_A X_B + W_B X_A)$$

e140

$$\Delta \bar{G}^E = X_A RT \ln \gamma_A + X_B RT \ln \gamma_B$$

e141

$$RT \ln \gamma_A = (2W_B - W_A) X_B^2 + 2(W_A - W_B) X_B^3$$

e142

$$RT \ln \gamma_B = (2W_A - W_B) X_A^2 + 2(W_B - W_A) X_A^3$$

# Reálné pevné roztoky

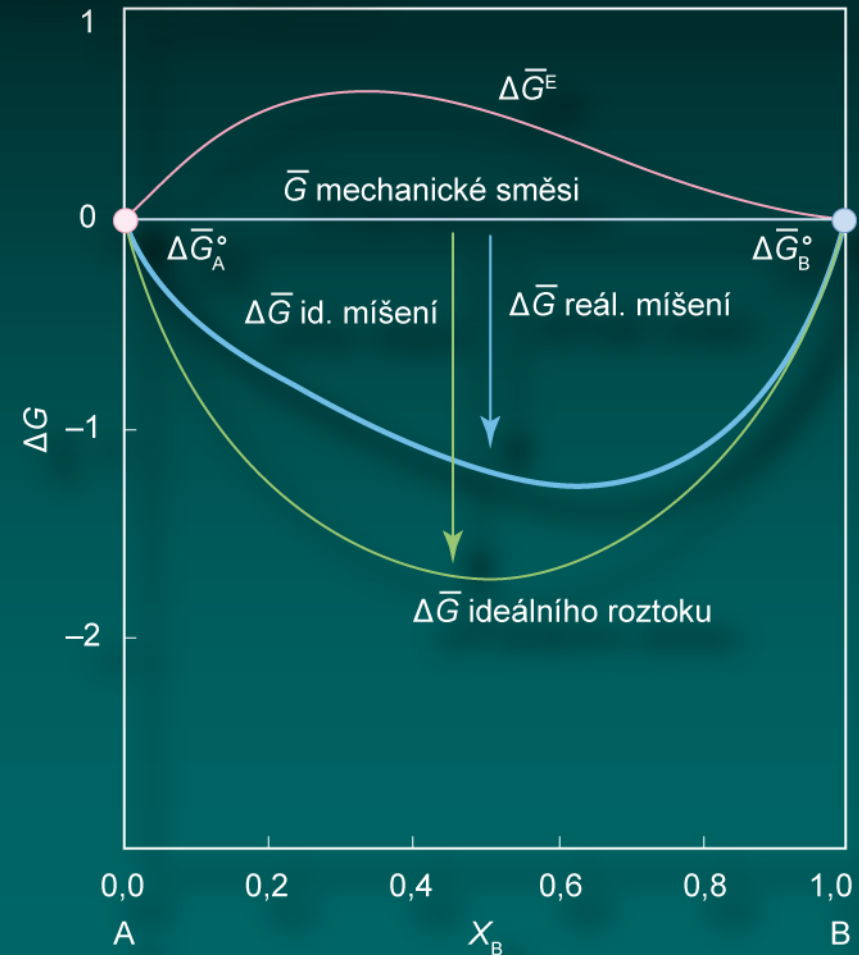
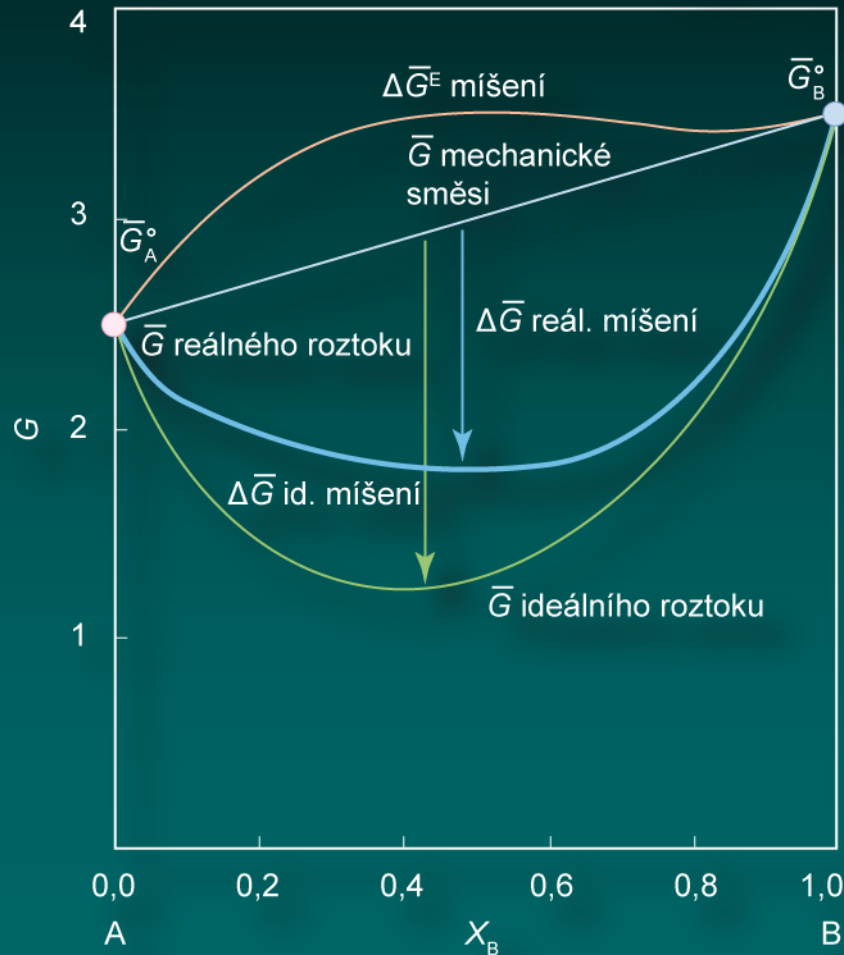
nesymetrické roztoky

$$\Delta \bar{G}^E = X_A RT \ln \gamma_A + X_B RT \ln \gamma_B$$

$$\Delta \bar{G}^E = X_A X_B (W_A X_B + W_B X_A)$$

e140

e139



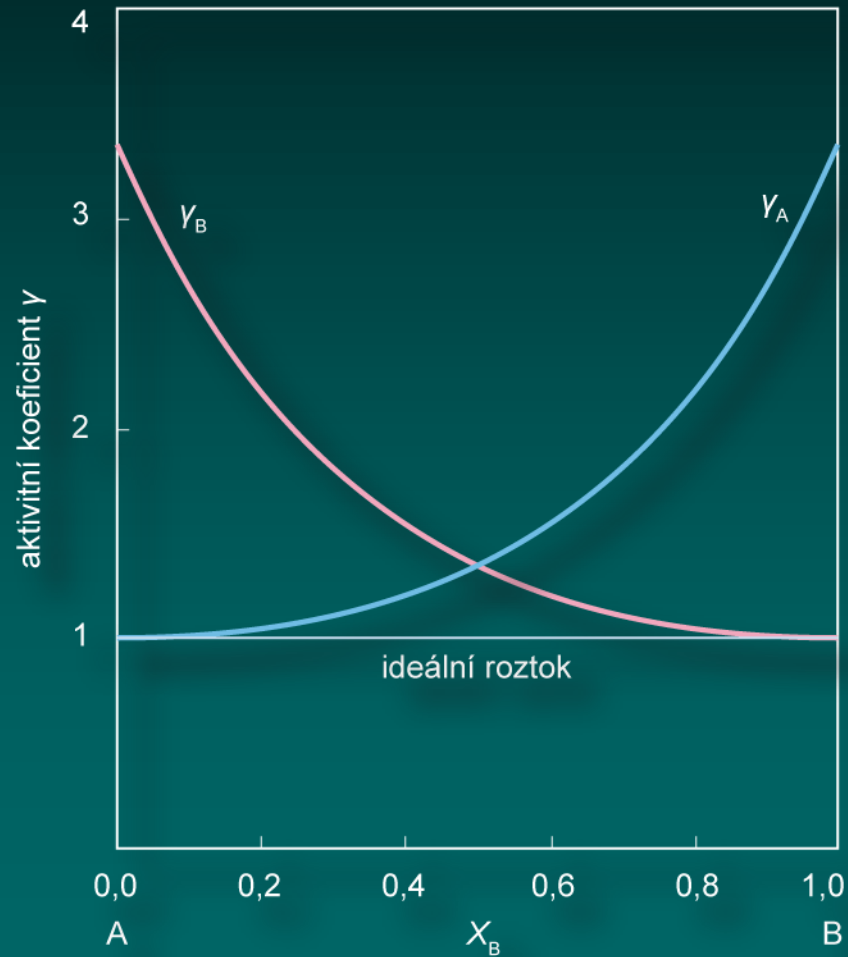
o35

o36

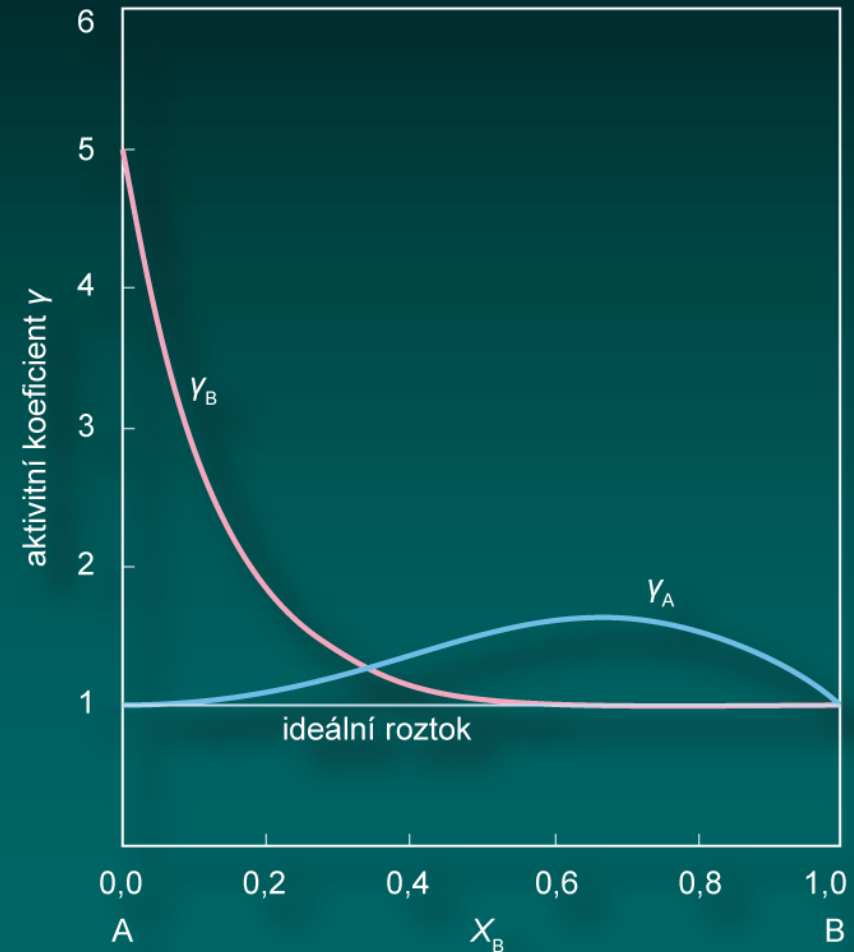
# Reálné pevné roztoky

aktivitní koeficienty

symetrické roztoky



nesymetrické roztoky



# Souhrn

- První zákon říká, jaké procesy v přírodě probíhají:  
Probíhají je takové procesy, při kterých se zachovává energie.
- Druhý zákon říká, kterým směrem procesy probíhají:  
Procesy probíhají směrem, ve kterém celková entropie roste.

Entropie je definována vztahem

$$S = \frac{q}{T}$$

e143

Měřítkem celkové změny entropie je Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

e144

Pro vztah mezi změnou Gibbsovy funkce  
a celkovou entropií platí

$$dS_{\text{celk}} = -\frac{dG}{T}$$

e145



# Souhrn

Hodnota Gibbsovy funkce závisí na teplotě, tlaku a složení

e146

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

přičemž chemický potenciál  $\mu$  látky A závisí na složení

e147

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A$$

kde  $\mu^\circ$  je roven hodnotě Gibbsovy funkce jednoho molu čisté látky.

V reálných systémech, jejichž chování se liší od ideálního, je nahrazena koncentrace aktivitou a odchylky od ideality jsou soustředěny do aktivitního koeficientu:

e148

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A X_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$