

Závislost chemického potenciálu na složení

Plynné roztoky

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

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

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

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

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

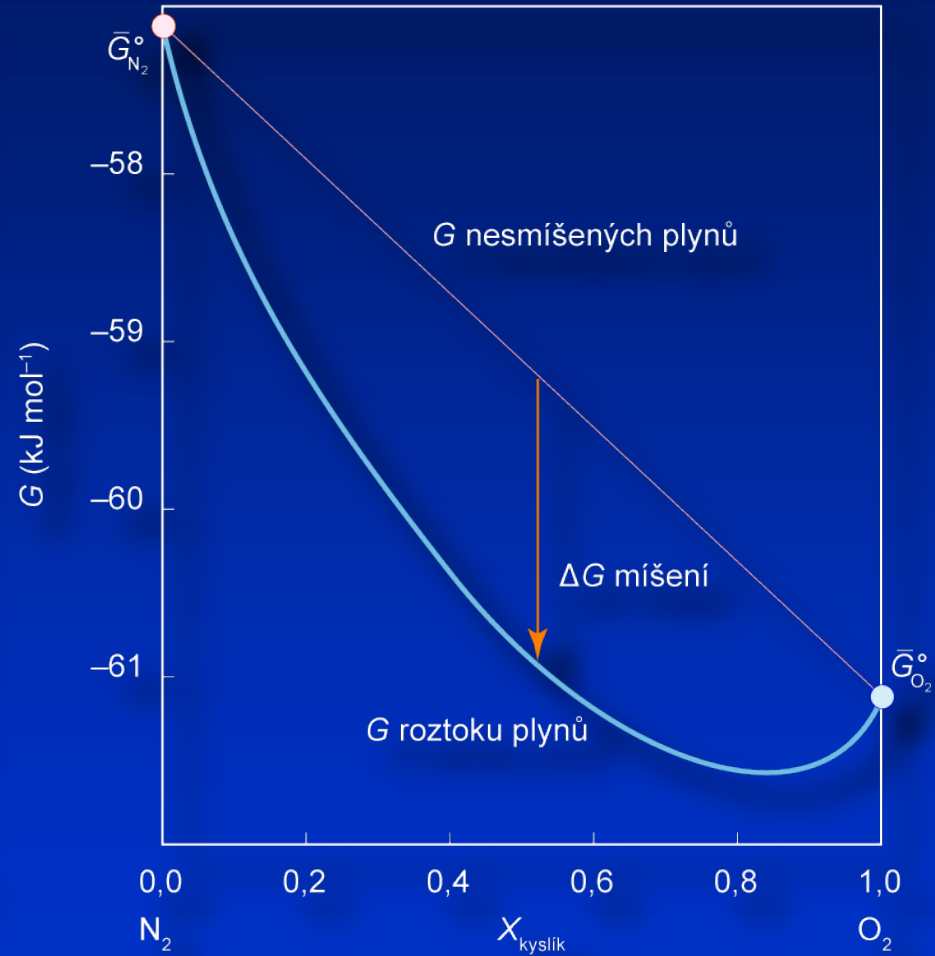
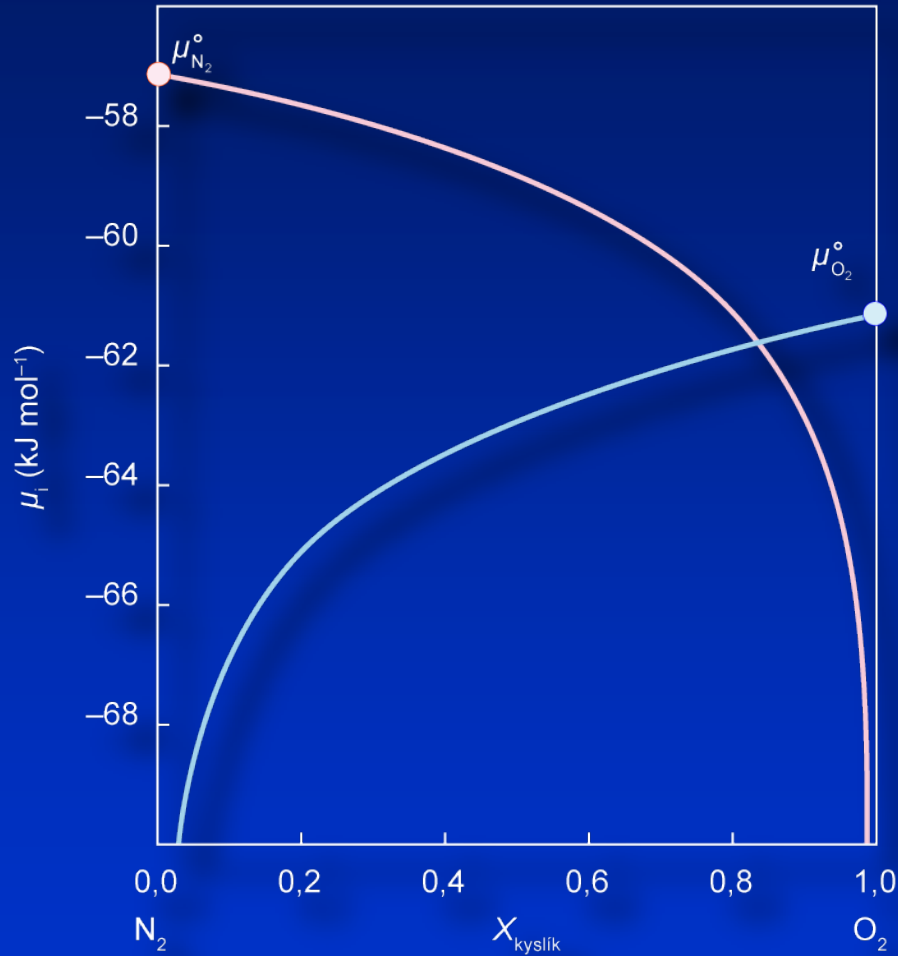
výraz $X_A \ln X_A + X_B \ln X_B$ je vždy záporný, míšením plynů vždy roste celková entropie

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

závislost chemického potenciálu na tlaku a koncentraci

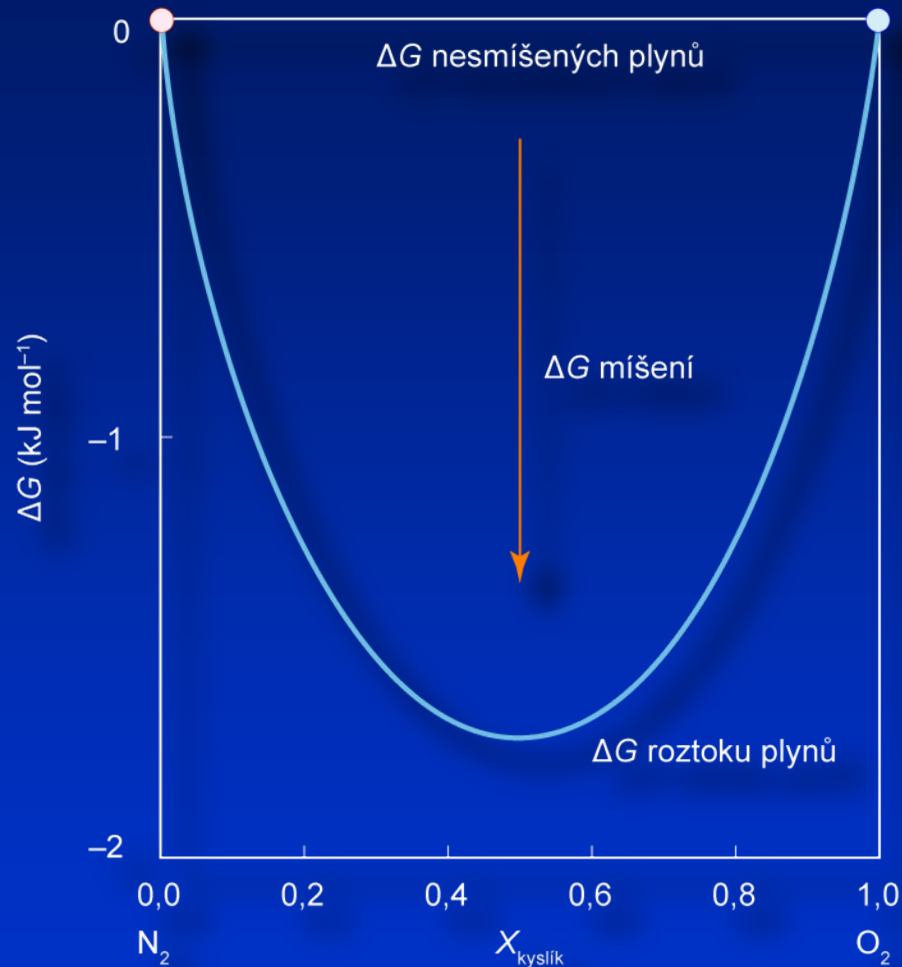
$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \frac{p_A}{p} = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln X_A$$

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

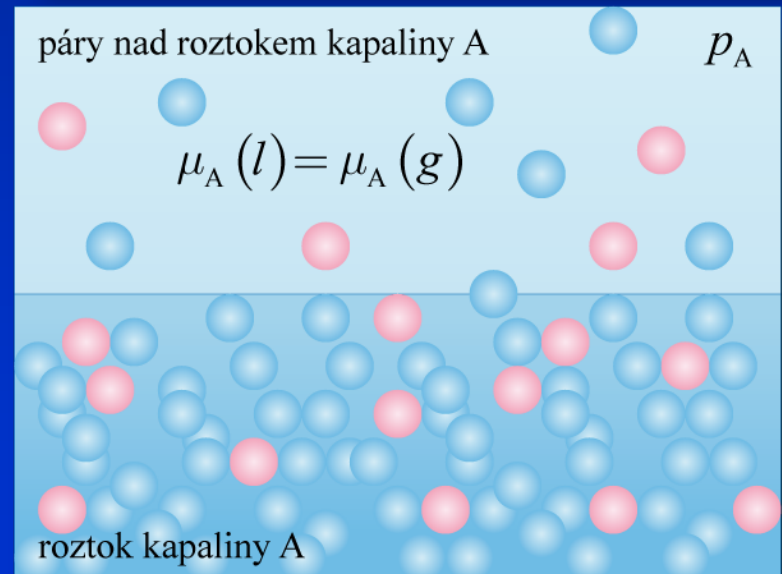
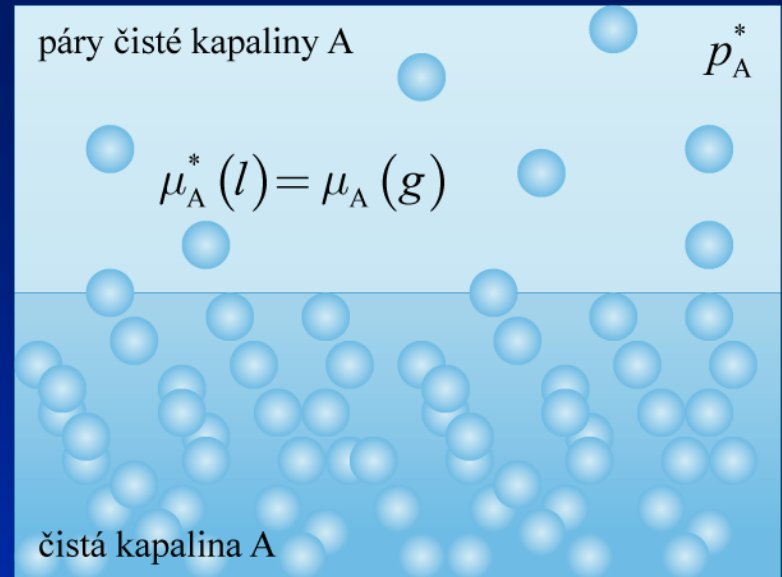
e77
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) - RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ} + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

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

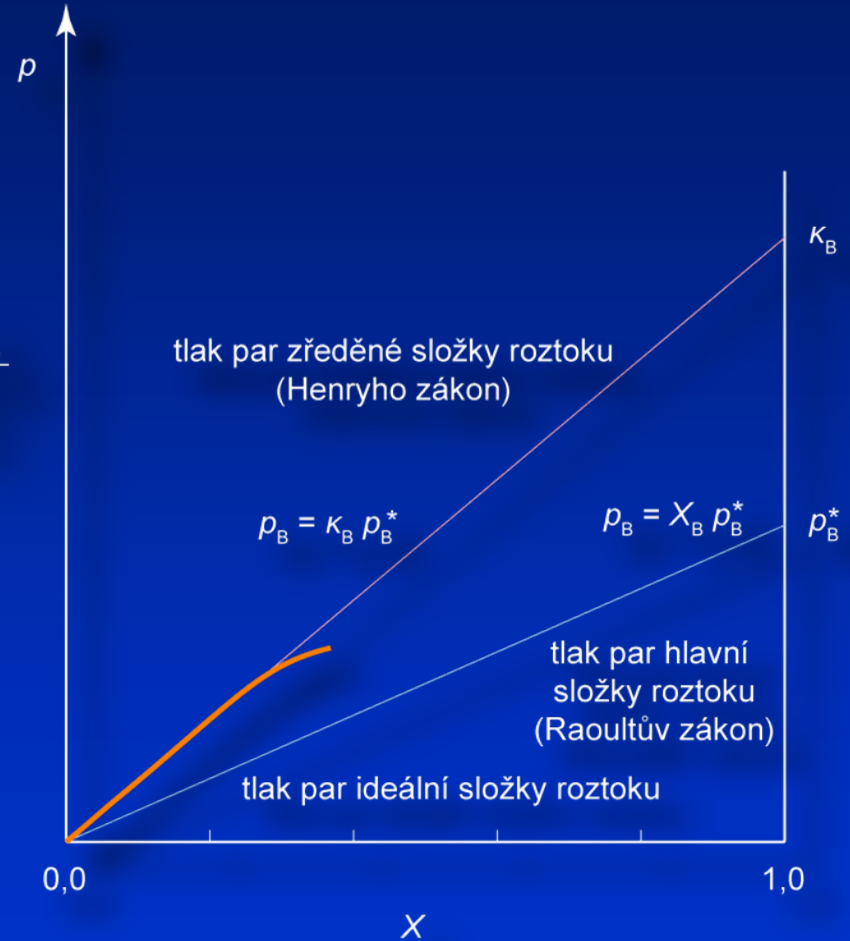
$$p_B = \kappa_B X_B$$

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

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

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

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



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

Zředěné kapalné roztoky

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

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

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

Pevné roztoky

podobně jako pro kapalné roztoky

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

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

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

Reálné roztoky

Ideální roztoky



Reálné plyny: tlak nahrazen fugacitou

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

Čistý

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

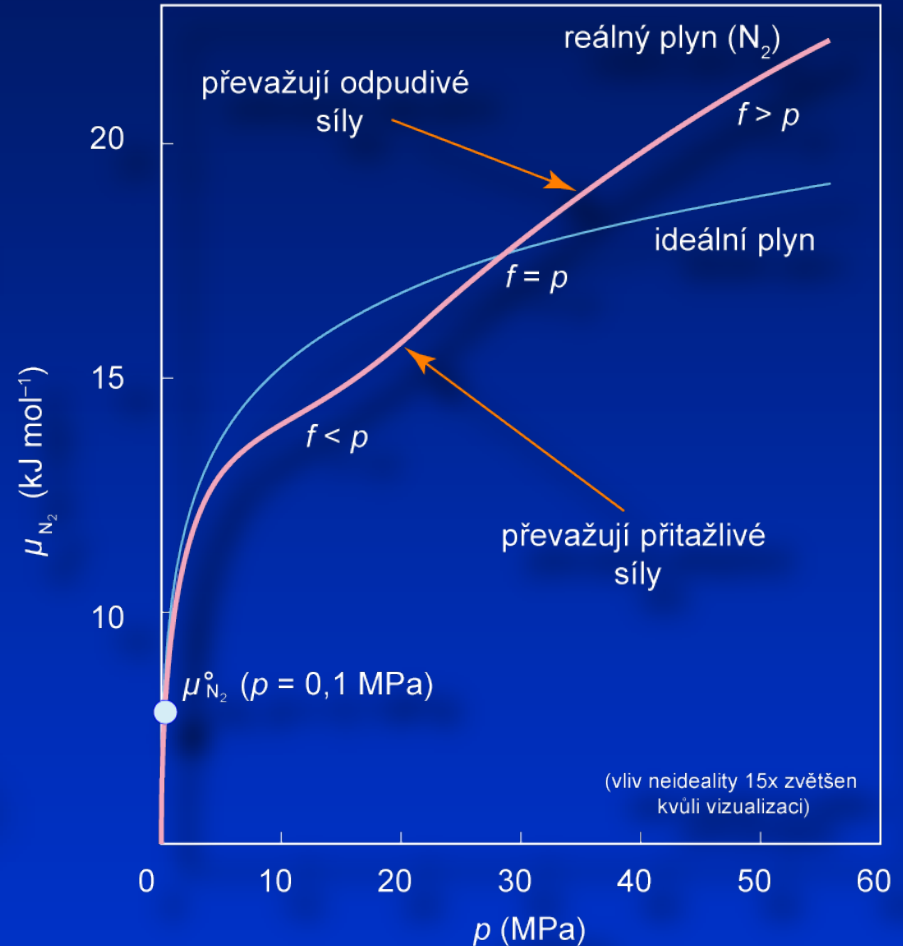
$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \gamma$$

Směs

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

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

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

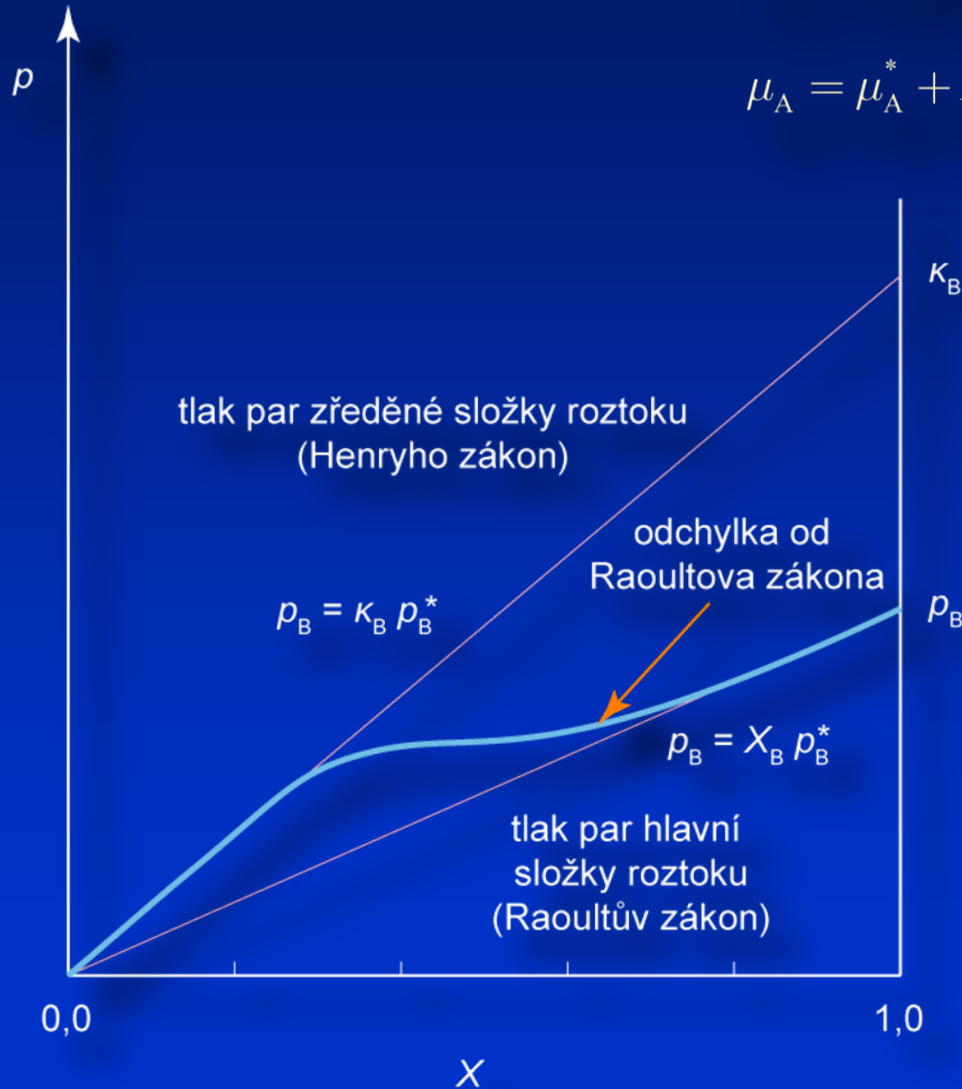


Reálné kapalné roztoky

$$a_A = \gamma_A X_A$$

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

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



Reálné zředěné kapalnÉ roztoky

e106
$$\mu_B = \mu_B^o + RT \ln a_B$$

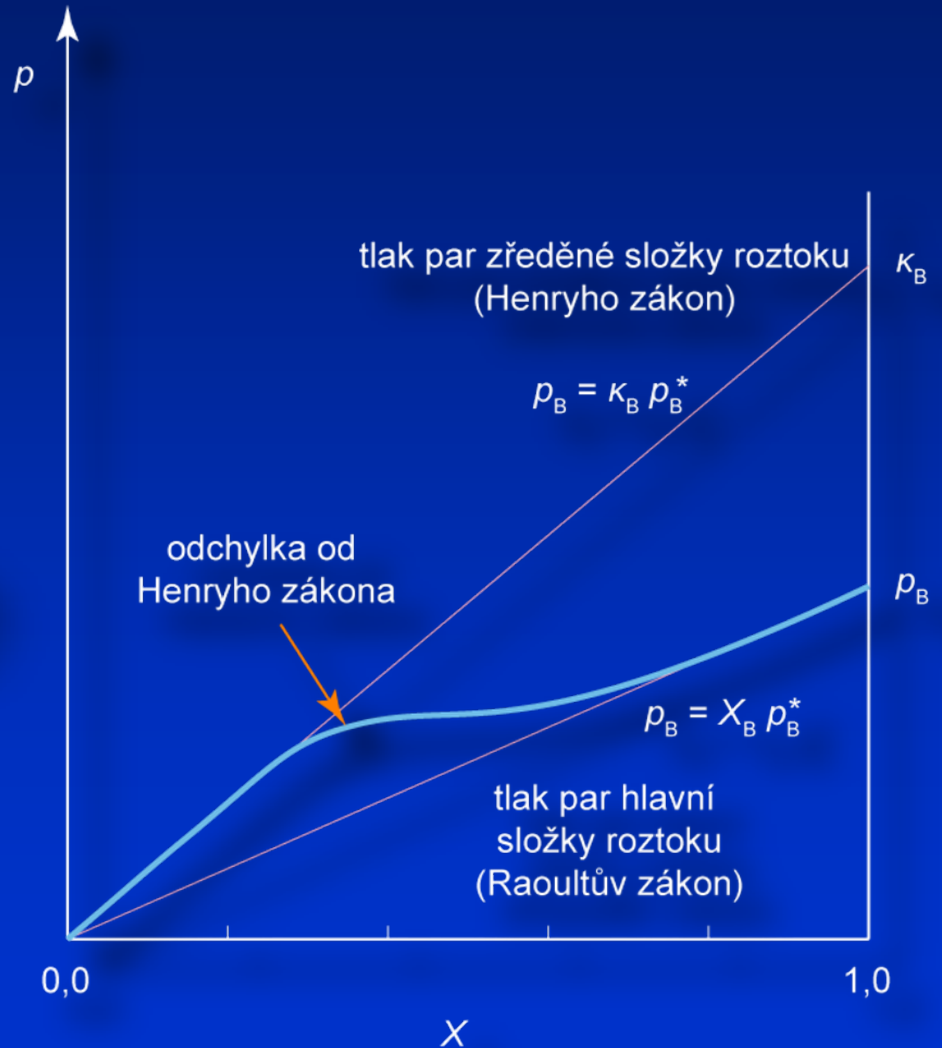
e107
$$a_B \rightarrow m_B \text{ a } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ pro } m_B \rightarrow 0$$

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

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

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

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

Odchylka od ideality vyjádřena jako součet odchylek složek

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

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

$$\Delta \bar{G}^{\text{re-id}} = RT (X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

Označuje se jako Gibbsova dodatková funkce G^{E}

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

Vyjádření fugacitních a aktivitních koeficientů

Plyny

Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT$$

pro 1 mol

$$p\bar{V} = RT$$

Ideální chování

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

Reálný plyn – kompresibilitní faktor

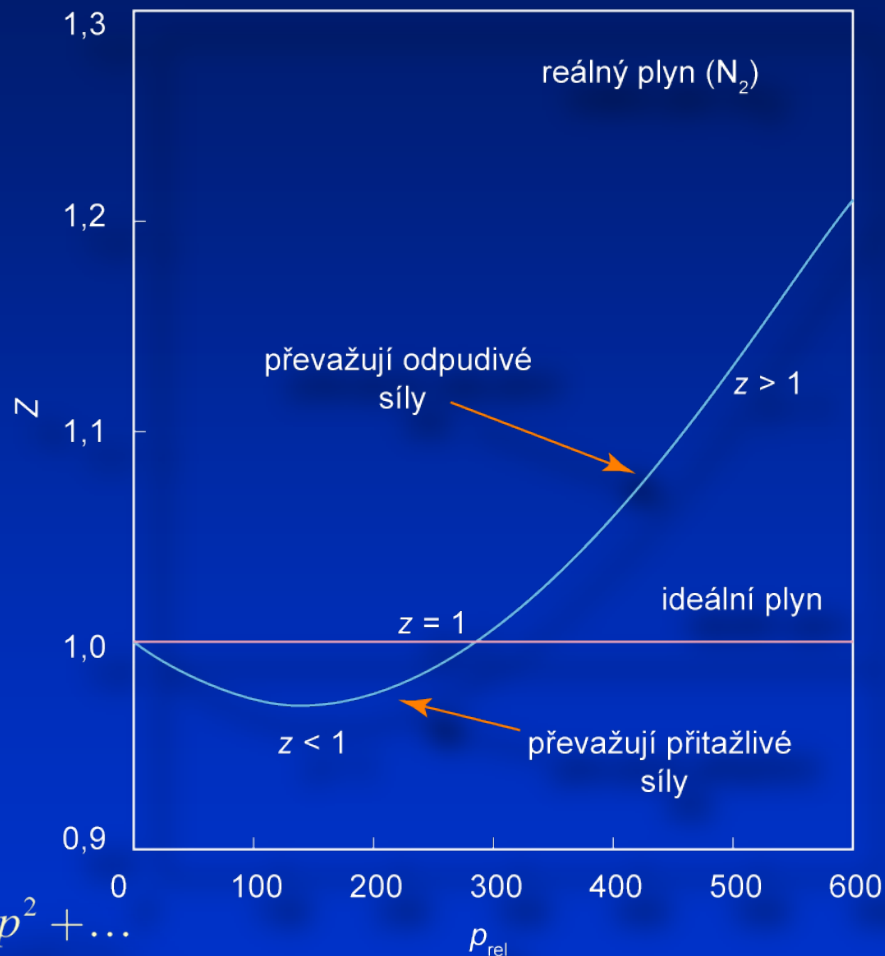
$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT}$$

Vyjádření z pomocí polynomů

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

Fugacitní koeficient

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



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

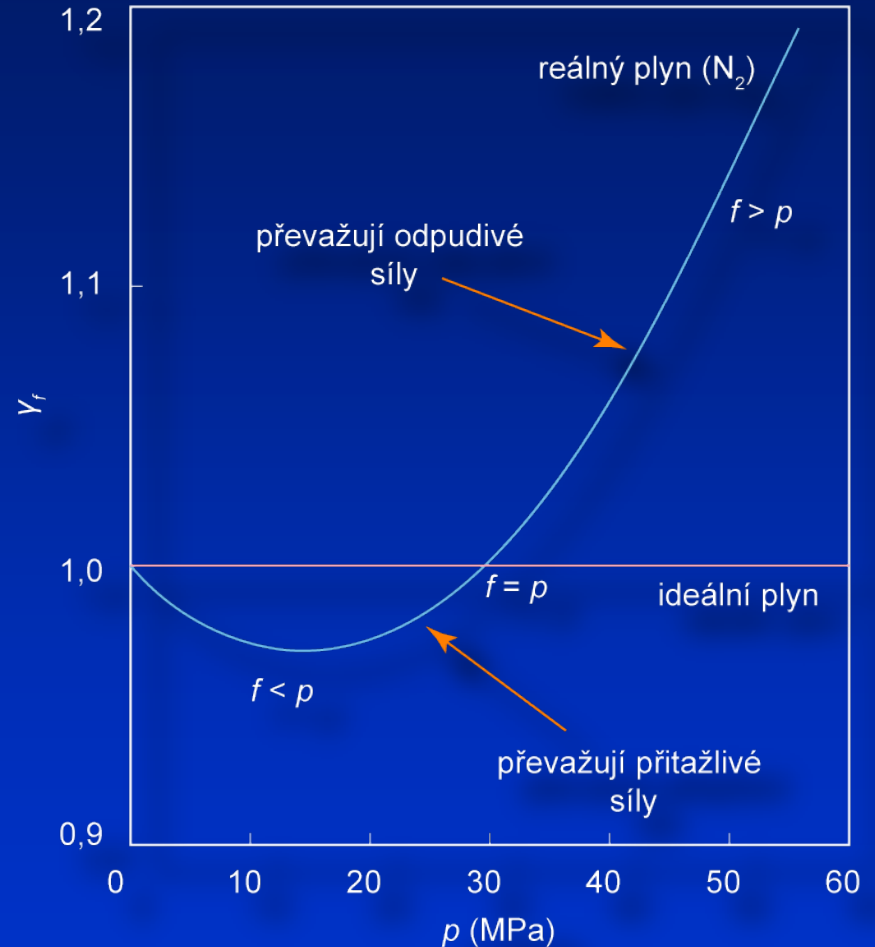
$$\ln \gamma = \int_0^p (b + cp + dp^2) dp$$

e122e

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

e122f

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

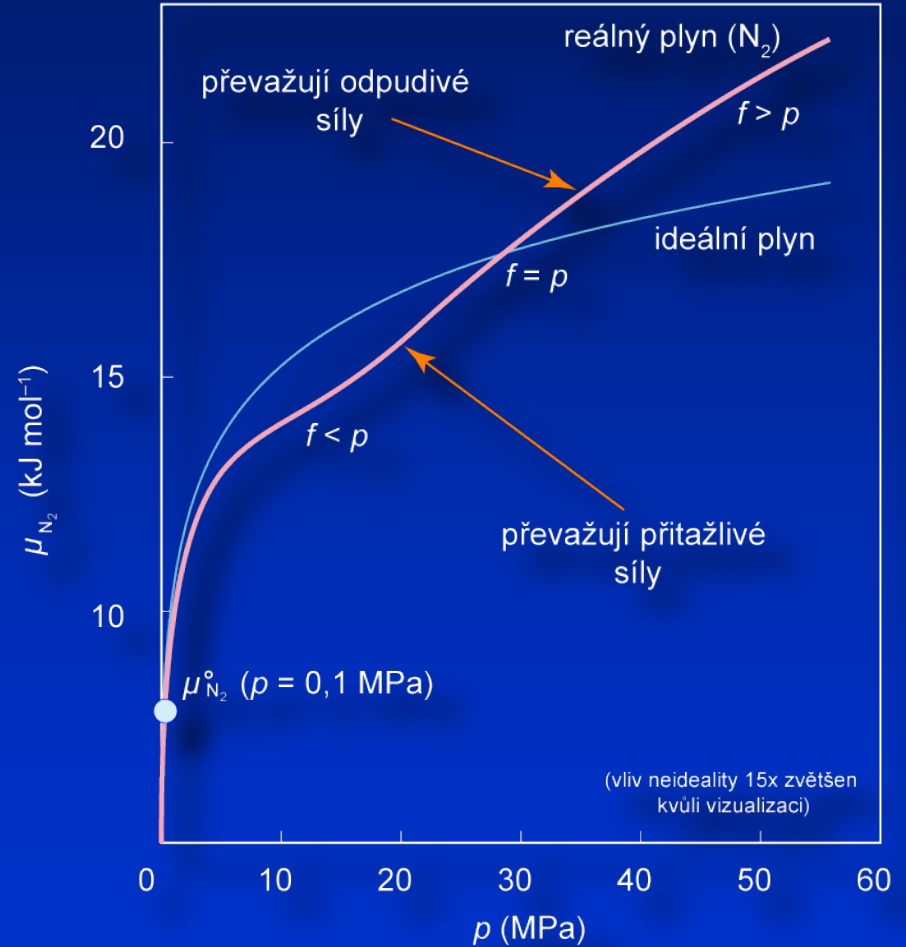
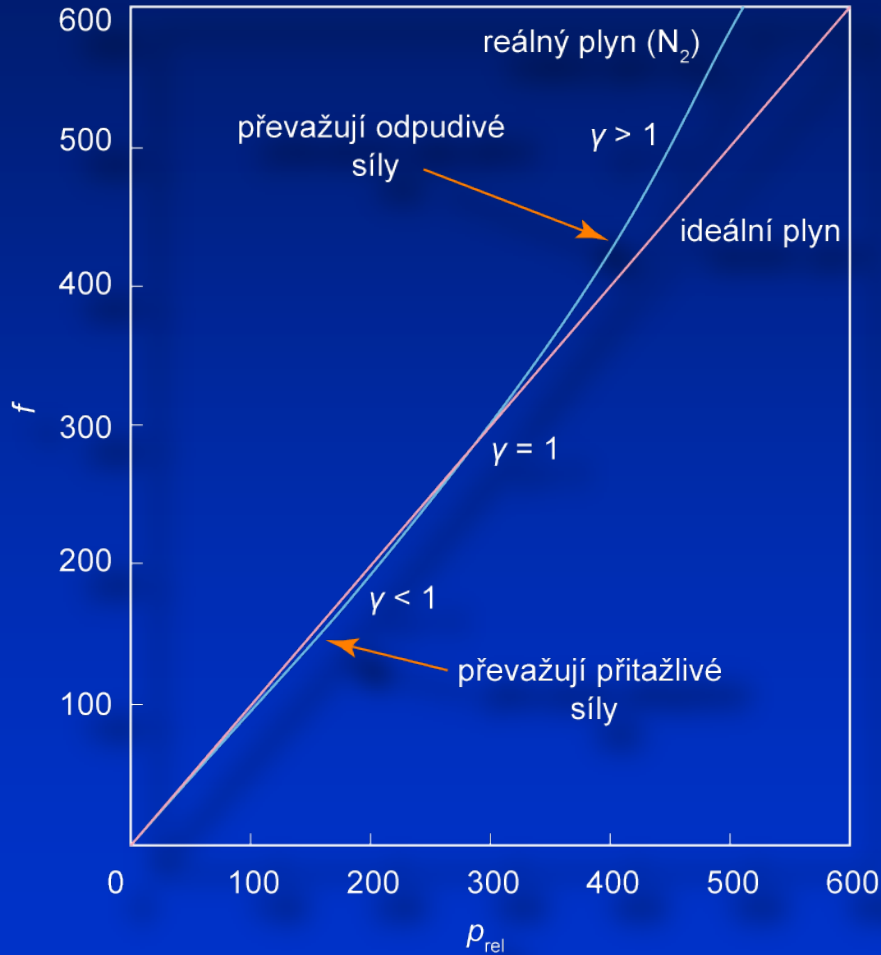


pro dusík (p_{rel} je násobek standardního tlaku)

e122g

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

Plyny



Kapalné roztoky elektrolytů

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

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

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

e126 Debye-Hückel (roz.): do $I = 0,1$

Davies: $I \approx 0,5$

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

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

e127 Güntelberg: do $I = 0,1$

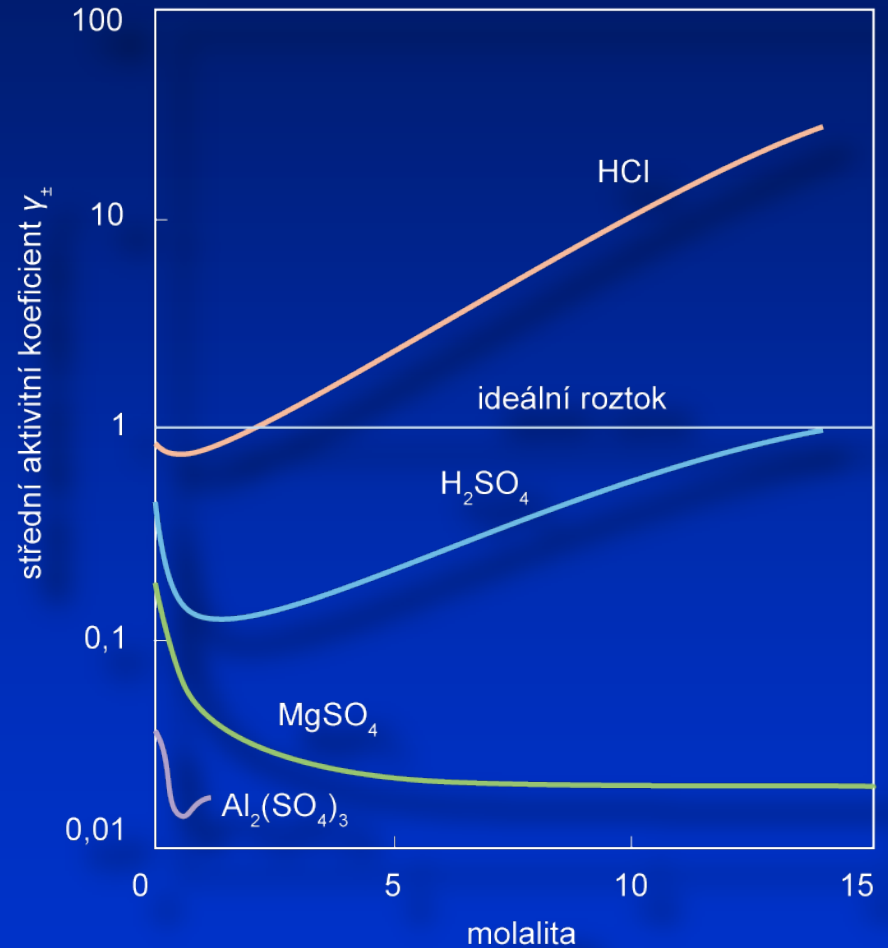
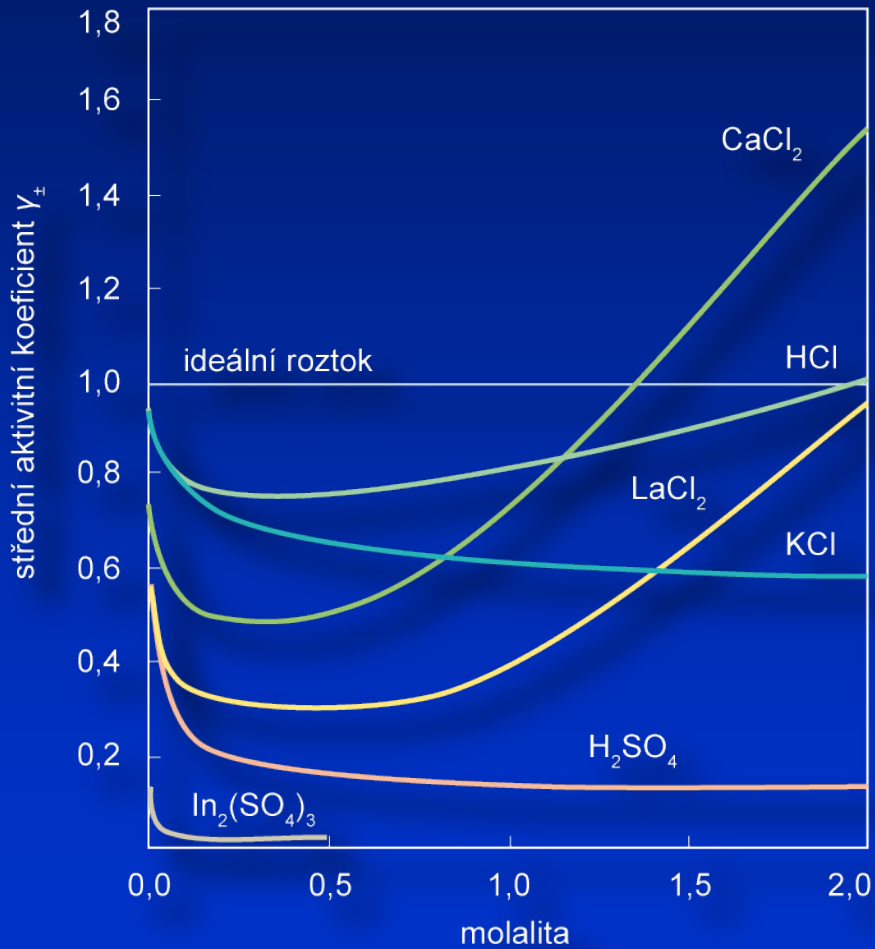
B-dot (B s tečkou):

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

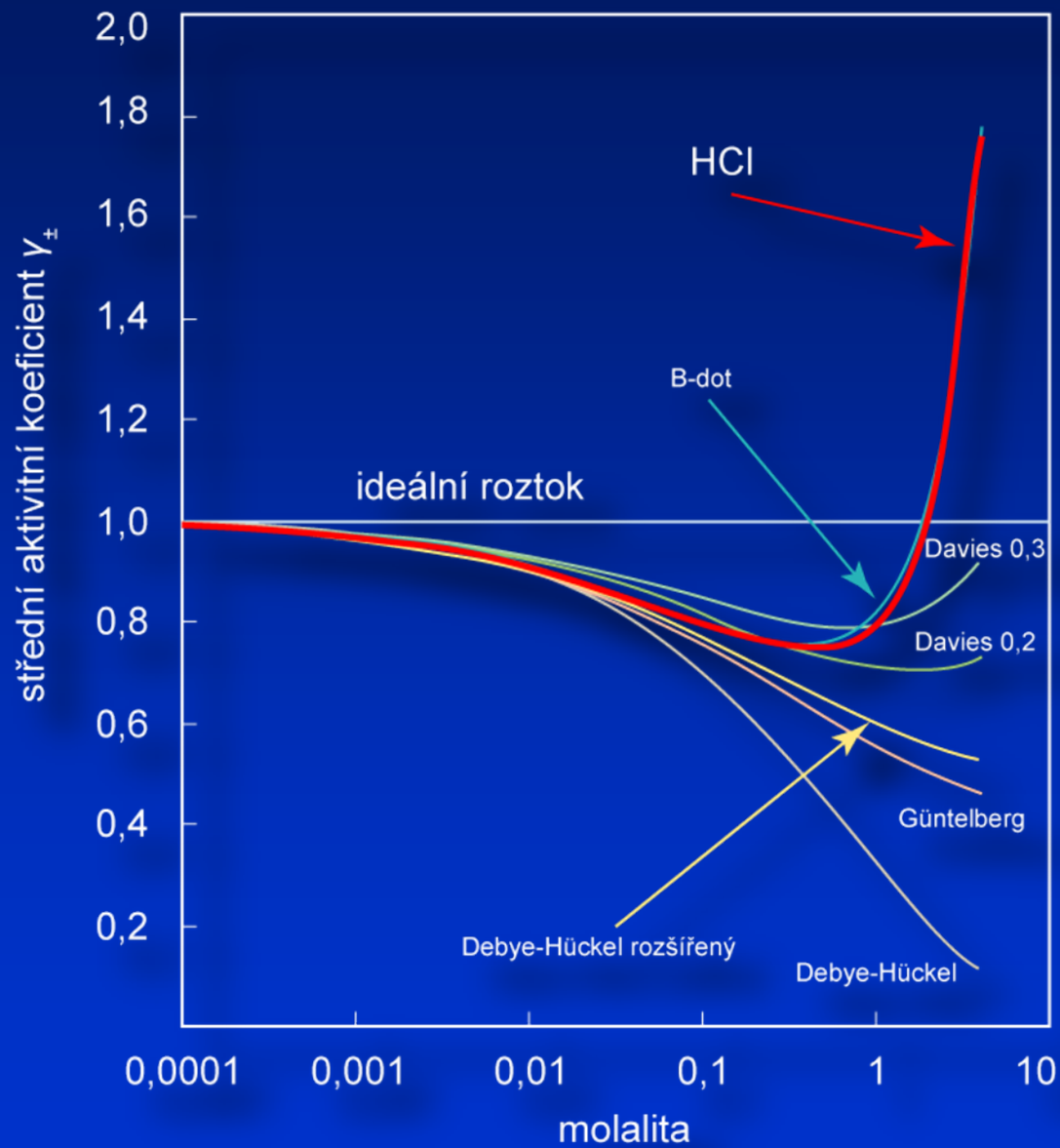
$$\log \gamma_\pm = - \frac{A |z^+ z^-| \left(\frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}}{1 + B \left(\frac{I}{m^\circ} \right)^{1/2}} + \dot{B} I$$

e127a

Kapalné roztoky elektrolytů



Kapalné roztoky elektrolytů



Reálné pevné roztoky

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

symetrické roztoky

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

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

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

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

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

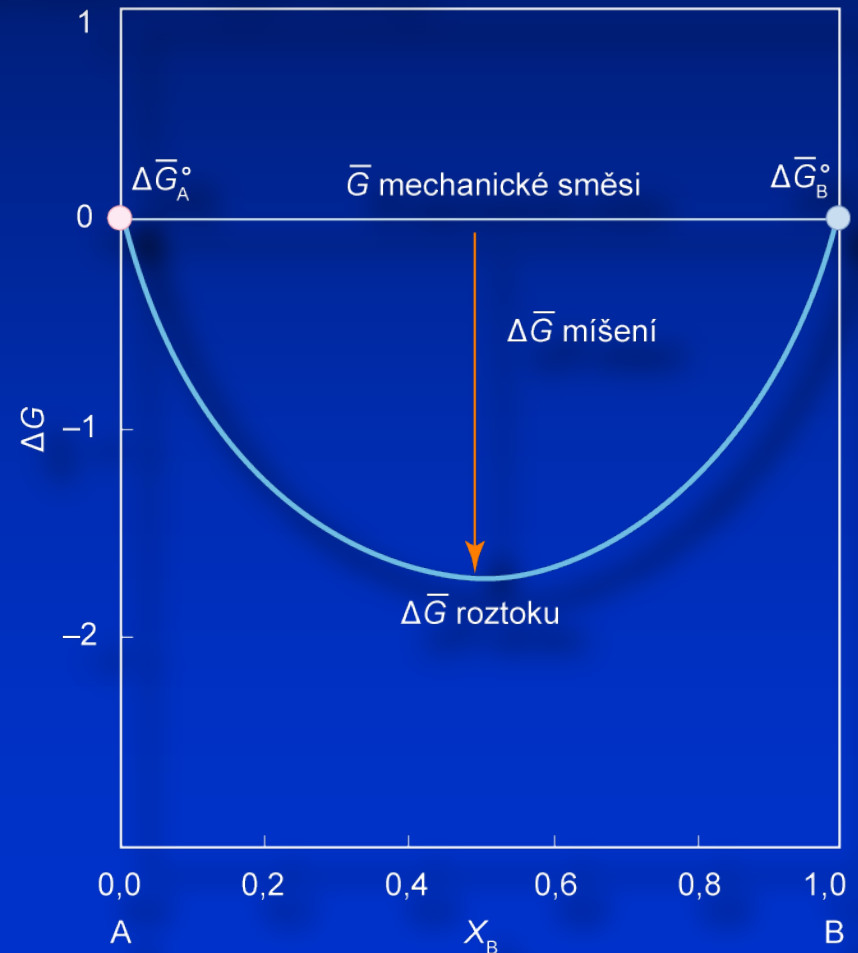
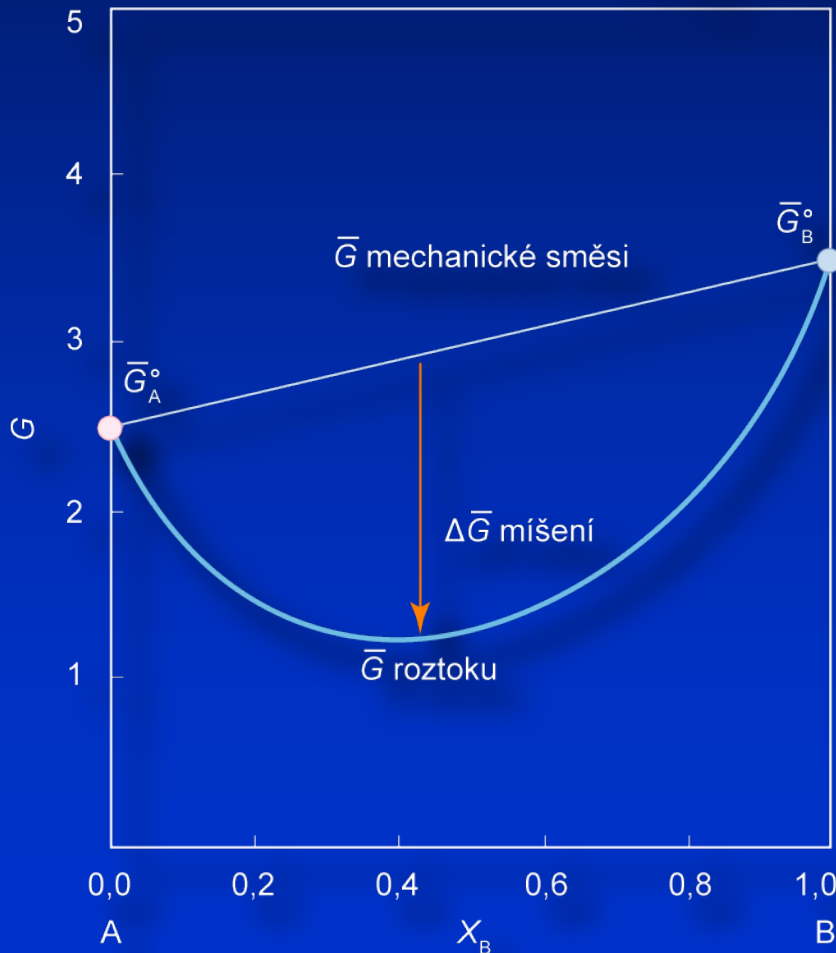
$$RT \ln \gamma_B = WX_A^2$$

Reálné pevné roztoky

Ideální roztok

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

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

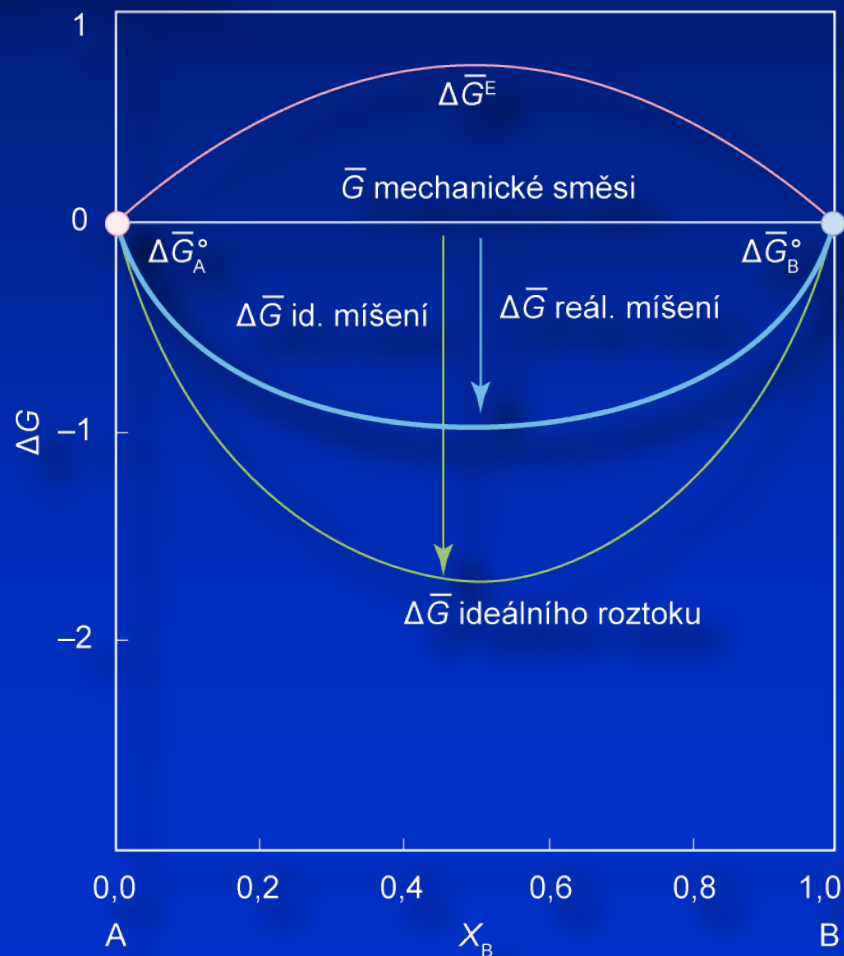
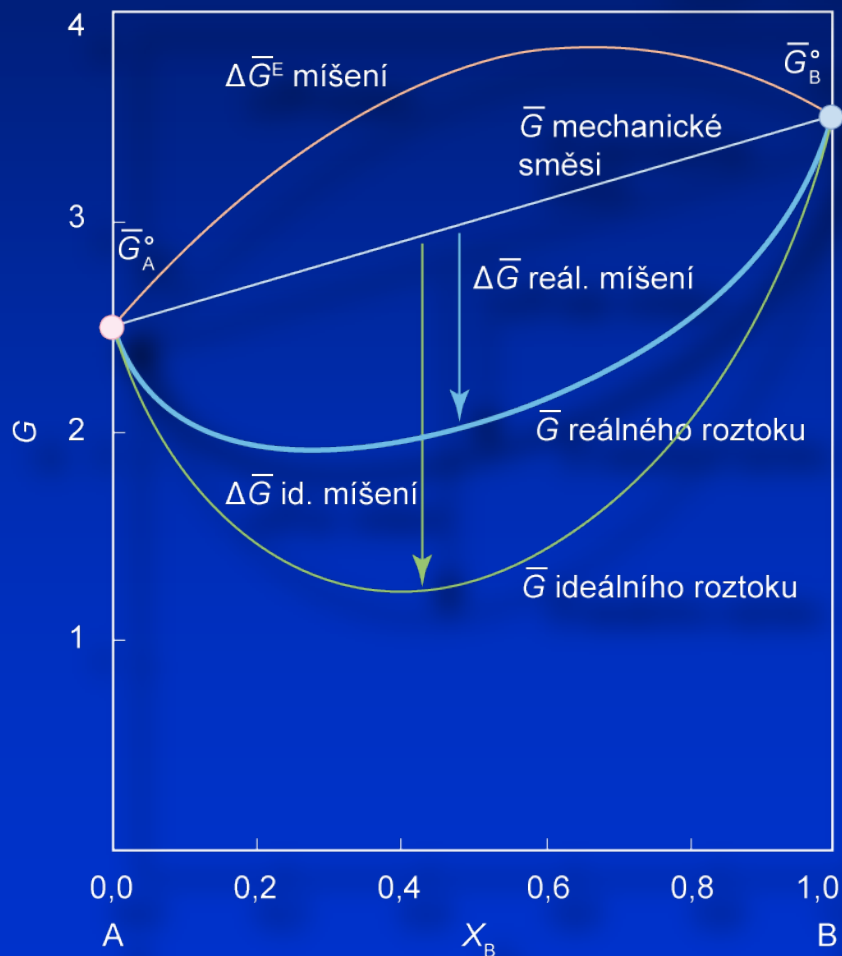


Reálné pevné roztoky

symetrické roztoky

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

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



Reálné pevné roztoky

nesymetrické roztoky

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

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

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

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

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

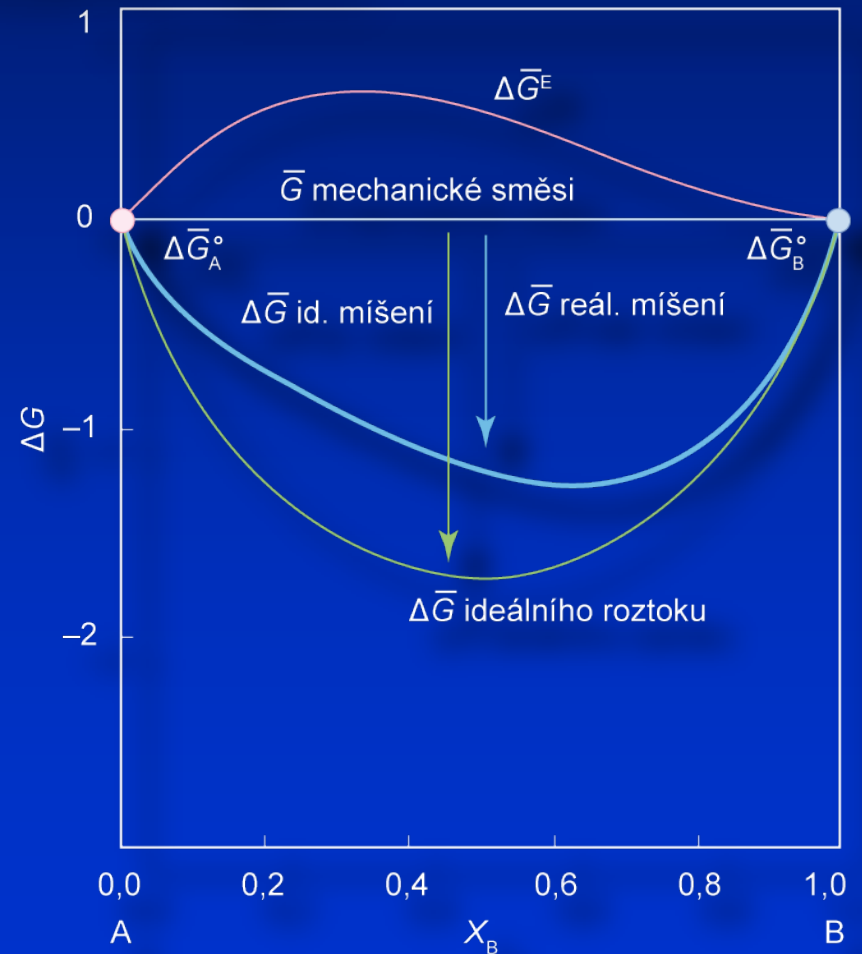
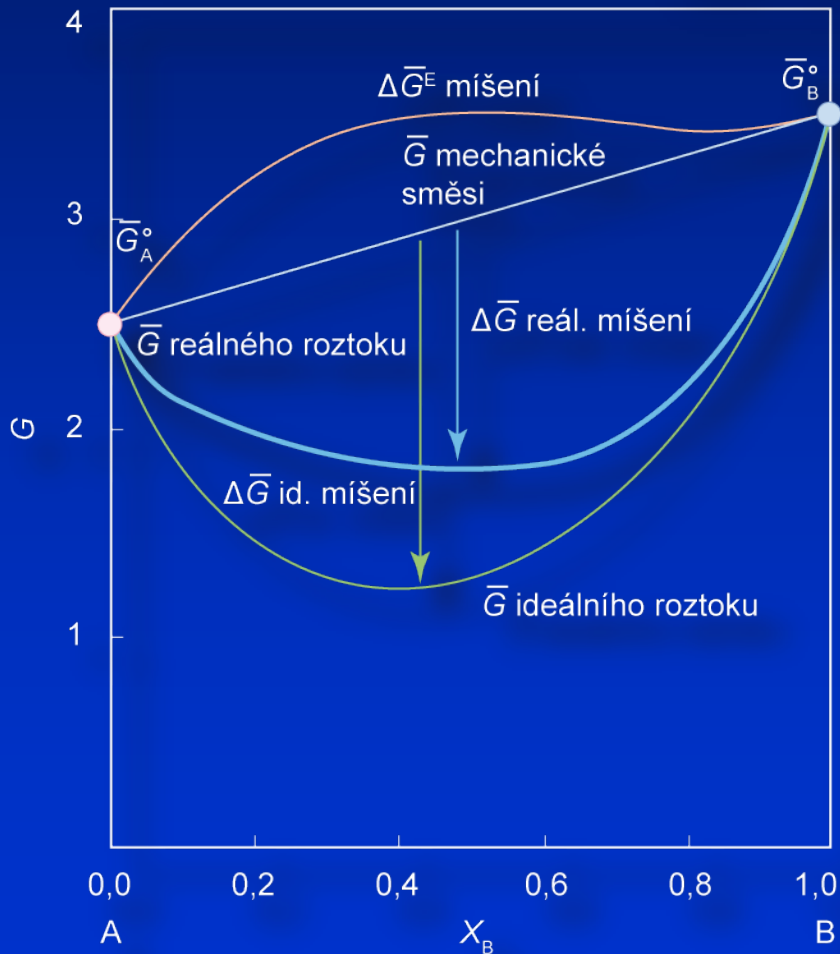
$$RT \ln \gamma_B = (2W_A - W_B) X_A^2 + 2(W_B - W_A) X_A^3$$

Reálné pevné roztoky

nesymetrické roztoky

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

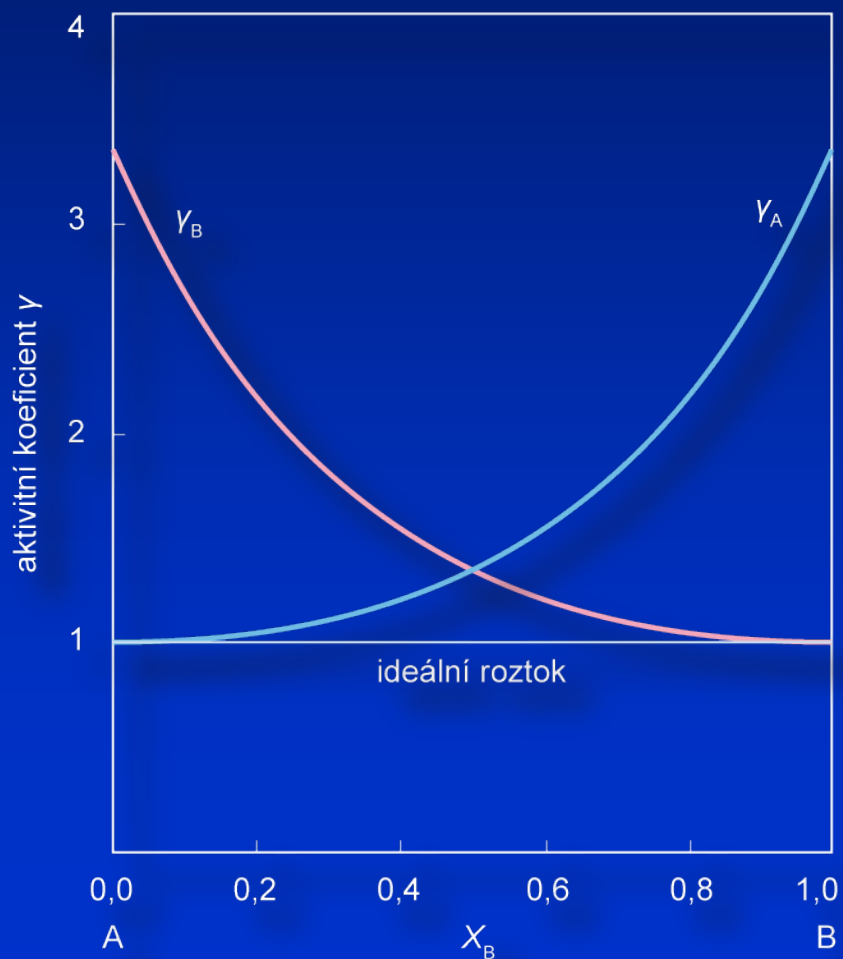
$$\Delta \bar{G}^E = X_A X_B (W_A X_B + W_B X_A)$$



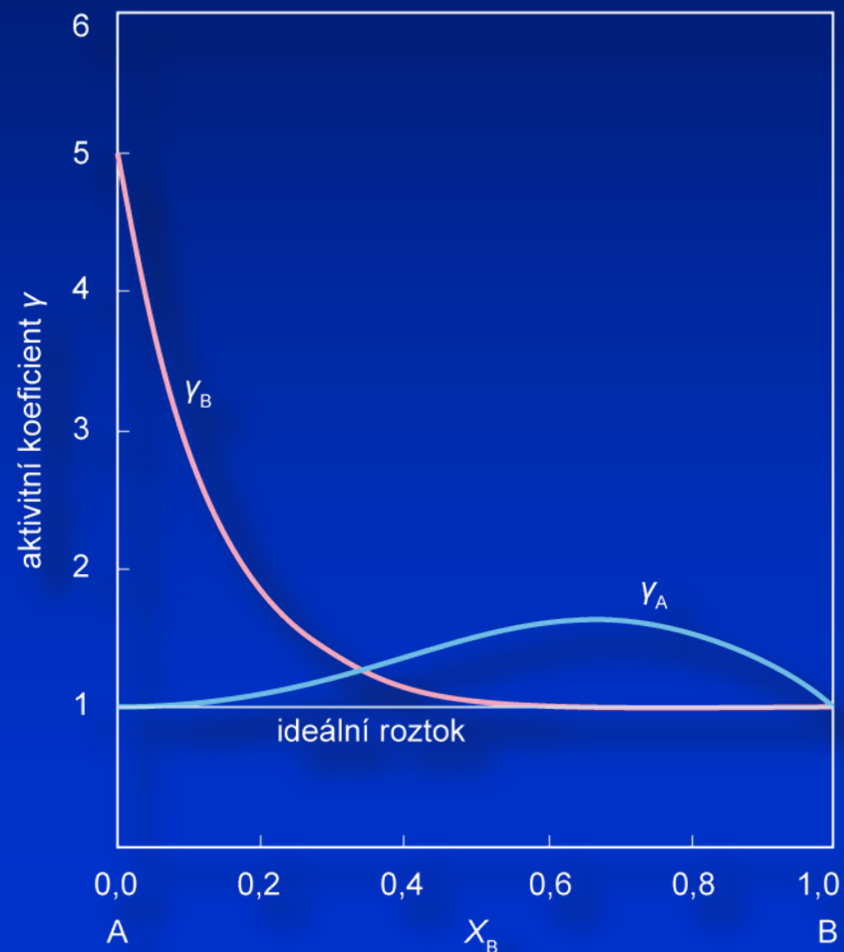
Reálné pevné roztoky

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

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

Měřítkem celkové změny entropie je Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

Pro vztah mezi změnou Gibbsovy funkce
a celkovou entropií platí

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

e143

e144

e145

Souhrn

Hodnota Gibbsovy funkce závisí na teplotě, tlaku a složení

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

příčemž chemický potenciál μ látky A závisí na složení

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

kde μ° 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:

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