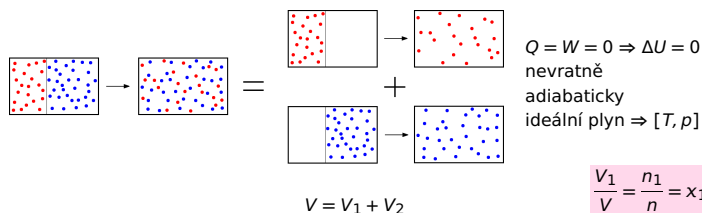


Míšení ideálních plynů

[simul/mixg.sh] 1/21
AB09



$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} = -n_1 R \ln \frac{V_1}{V}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V}{V_2} = -n_2 R \ln \frac{V_2}{V}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 > 0 \text{ (nevratný děj)}$$

Více složek (na mol, tj. dělím $n = \sum_i n_i$): $\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$

Míšení ideálních plynů

2/21
AB09

Nezávisle se pohybující neinteragující částice:

$$F = U - TS, \quad G = H - TS$$

$$\Delta U = 0, \quad \Delta T = 0, \quad \Delta p = 0 [V] \quad \Delta H = 0, \quad \Delta T = 0, \quad \Delta V = 0 [p]$$

$$\Delta F_m = \Delta U_m - T \Delta S_m = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i < 0 \quad [T, V]$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i < 0 \quad [T, p]$$

Důsledek: Minimální práce potřebná k separaci plynů je (na mol směsi)

$$-RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i > 0$$

Příklad: Kolik energie je minimálně potřeba na rozdělení 1 m³ vzduchu na kyslík a dusík za teploty 300 K a tlaku 1 bar? Vzduch = 20% O₂ + 80% N₂.

$$pV = nRT, \quad W = -nRT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i = -pV (0.2 \ln 0.2 + 0.8 \ln 0.8) = 50 \text{ kJ}$$

Definice ideální směsi (ideálního roztoku)

3/21
AB09

$$\Delta H = 0, \quad \Delta T = 0, \quad \Delta V = 0 [p]$$

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

„Molekula nepozná, zda je obklopena kamarády stejné látky nebo jinými molekulami“

- Směsi chovající se přibližně ideálně:
 - (g): nepřilíhající stlačené plyny
 - (l): kapalný propan + butan, benzen + toluen, voda + glycerol
 - (s): electrum, „bílé zlato“ (substituční slitina Au + Ag)
- Směsi a roztoky chovající se dosti neideálně:
 - (l): iontové roztoky, voda + ethanol
 - (s): austenit (intersticiální roztok C v γ -Fe, fcc mřížka), Li v C

Matematická rozcvička

4/21
AB09

Budeme potřebovat **Stirlingův vzorec***: $\ln N! \approx N \ln N - N$

N	ln N!	N ln N - N
100	363.74	360.52
10000	82109	82103

$$\begin{aligned} \text{6} + \text{6} + \text{6} &= 6 \\ \text{6} - \text{6} &= 1 \\ \text{6} - \text{6} &= 2 \\ \text{6} &= ? \end{aligned}$$

Odvození:

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \approx \int_1^N x' \ln x \, dx \stackrel{\text{per partes}}{=} [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$$

Přesněji: $\ln N! \stackrel{\text{asympt.}}{=} N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - \dots$

*James Stirling; motor: Robert Stirling

Ideální roztok ze statistické termodynamiky

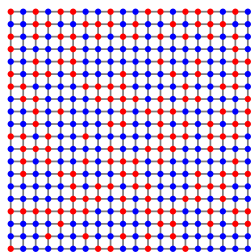
5/21
AB09

Substituční slitina • a •

Stejná energie a velikost sousedů ••• = ••• = •••
(energie všech uspořádání je stejná)

Smícháme N_1 molekul látky 1 a N_2 molekul látky 2:

$$W = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$



$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = k_B (\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!) \\ &\approx k_B (N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2) \\ &= k_B ((N_1 + N_2) \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2) \\ &= k_B (N_1 \ln N - N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N - N_2 \ln N_2) \\ &= -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right) \\ &= -k_B N (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned}$$

$$S_m = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \text{Srov. s } S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi)$$

Standardní stavy

6/21
AB09

Standardní stav = jednoduchý dobře definovaný stav látky, pro který tabelujeme data a od něhož počítáme reálné chování – nějakou veličinu $Y(T, p)$.

- Standardní stav „°“ = čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy T a standardního tlaku ($p^{\text{st}} = 1 \text{ bar}$, dříve 1 atm).
 - volně neinteragující molekuly
 - látka nemusí ve stavu plynu za tlaku p^{st} existovat
 - „za nulového tlaku“ je entropie ∞ , proto volíme p^{st}
 - Standardní stav „•“ = čistá složka (obv. ve stavu kapaliny nebo pevné látky) teploty soustavy T a tlaku soustavy (obv. p^{st} – jiné tlaky zde nebudeme uvažovat, za běžných tlaků je vliv tlaku malý)
 - Vhodný nespecifikovaný standardní stav „°“
- (další standardní stavy přišťe...)

Směšovací a dodatkové veličiny

[simul/mixl.sh] 7/21
AB09

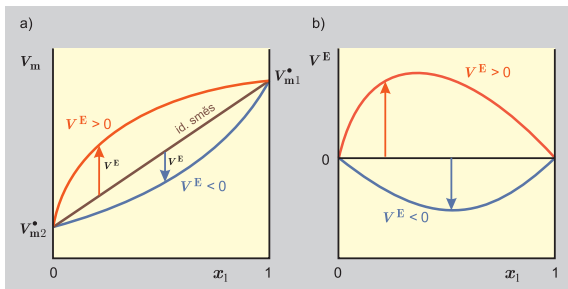
Definice (dle definice jsou vždy molární):

směšovací (mixing): $Y^M = Y_m - \sum_{i=1}^k x_i Y_{mi}^{\circ}$ [p, T]

$$Y^M = Y^E \text{ pro } V, U, H$$

$$Y^M \neq Y^E \text{ pro } S, F, G$$

dodatková (excess): $Y^E = Y_m - Y_m^{\text{id. směs}}$ [p, T]



Příklady

8/21
AB09

Příklad: Při 20 °C je dodatkový objem 20 mol.% roztoku ethanolu roven $-0.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Vypočtete molární objem této směsi, víte-li, že molární objem vody je $18.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a alkoholu $58.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$0.8 \times 18.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + 0.2 \times 58.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 0.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 25.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Příklad: Při smíchání 6 mol vody a 4 mol ethanolu se uvolnilo 5020 J tepla. $H^E = ?$

$$x_{\text{voda}} = 0.6$$

$$H^E = \frac{-5020 \text{ J}}{10 \text{ mol}} = -502 \text{ J mol}^{-1}$$

Příklady

9/21
AB09

Příklad: Při 20 °C je hustota čistého ethylalkoholu 789.32 kg m⁻³, čisté vody 998.21 kg m⁻³, 50 hm.% roztoku 913.81 kg m⁻³. Jaký je dodatkový objem?

$$x_{\text{EtOH}} = \frac{0.5/M(\text{EtOH})}{0.5/M(\text{EtOH}) + 0.5/M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.5/46.06844}{0.5/46.06844 + 0.5/18.01528} = 0.28112$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{EtOH}} = 0.71888$$

$$V_m(\text{EtOH}) = \frac{M(\text{EtOH})}{\rho(\text{EtOH})} = 58.3647 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = 18.0476 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{m}) = \frac{M(\text{m})}{\rho(\text{m})} = \frac{x_{\text{EtOH}}M(\text{EtOH}) + (1 - x_{\text{EtOH}})M(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{m})} = 28.3446 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m^E = V_m(\text{m}) - x_{\text{EtOH}}V_m(\text{EtOH}) - x_{\text{H}_2\text{O}}V_m(\text{H}_2\text{O}) = -1.037 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Parciální molární veličiny

10/21
AB09

Nechť $Y = Y(p, T, n_1, \dots, n_k)$ je extenzivní veličina.

Definice parciální molární veličiny (**neplést s parciálním tlakem!**):

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Příklad. K 1 L roztoku ethanolu ve vodě ($x_{\text{EtOH}} = 0.4$) jsme přilili $V = 10$ mL absolutního ethanolu. Výsledný objem byl 1009.8 mL. Vypočítejte parciální molární objem. Data: $\rho_{\text{EtOH}} = 789 \text{ kg m}^{-3}$, $M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$

$$\Delta n = \frac{\rho_{\text{EtOH}}V}{M(\text{EtOH})} = 0.1715 \text{ mol}$$

$$\bar{V}_{\text{EtOH}} \approx \frac{\Delta V}{\Delta n} = \frac{9.8 \text{ cm}^3}{0.1715 \text{ mol}} = 57.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \approx 57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Eulerův vztah

11/21
AB09

$$Y = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i \quad [T, p, x_1, x_2, \dots]$$

$$Y_m = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i \quad [T, p, x_1, x_2, \dots]$$



Čistá složka: $\bar{Y}_i(x_i = 1) = Y_{mi}^*$

Ideální směs: $V = \sum_{i=1}^k n_i \bar{V}_i = \sum_{i=1}^k n_i V_{mi}^* \Rightarrow \bar{V}_i = V_{mi}^*$

(podobně U, H , avšak ne S, F, G)

Platí: $\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i$ $\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$ $\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right) = \bar{V}_i$...

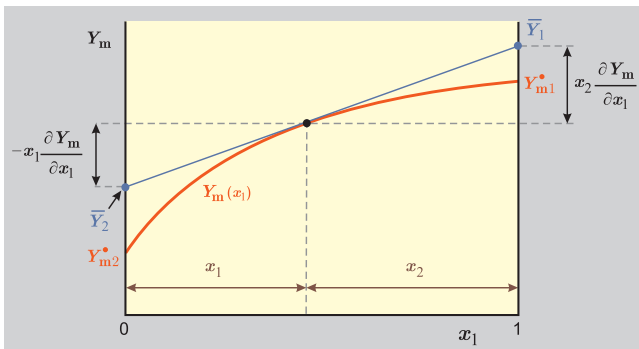
Změna Y v otevřeném systému:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \sum_{i=1}^k \bar{Y}_i dn_i$$

Výpočet \bar{Y}_i z $Y_m(x_1)$ u binární směsi (úseková metoda)

13/21
AB09

$$\bar{Y}_1 = Y_m + x_2 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \quad \bar{Y}_2 = Y_m - x_1 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}$$



Výpočet \bar{Y}_i z $Y_m(x_1)$ u binární směsi (úseková metoda)

12/21
AB09

$$\bar{Y}_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \frac{\partial(nY_m)}{\partial n_1} \quad \text{nebudu psát } T, p, n_2$$

$$= \frac{\partial[(n_1 + n_2)Y_m]}{\partial n_1} = Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial n_1} = Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \times \frac{\partial x_1}{\partial n_1}$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial n_1} = \frac{\partial[n_1/(n_1 + n_2)]}{\partial n_1} = \frac{1 \times (n_1 + n_2) - n_1 \times 1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{n_2}{n^2}$$

$$\bar{Y}_1 = Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \frac{n_2}{n^2}$$

$$= Y_m + x_2 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}$$

Po záměně $x_1 \leftrightarrow x_2$:

$$\bar{Y}_2 = Y_m + x_1 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2} \right)_{T, p} = Y_m - x_1 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}$$

Gibbsova-Duhemova rovnice

15/21
AB09

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad (\text{Euler})$$

změna způsobená změnou složení za $[T, p]$:

$$dY = \sum_i dn_i \cdot \bar{Y}_i + \sum_i n_i \cdot d\bar{Y}_i \quad [T, p]$$

Ale pro $Y = Y(n_1, n_2, \dots)$:

$$dY = \sum_i dn_i \cdot \bar{Y}_i \quad \text{protože} \quad \bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T}$$

$$\sum_i n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad \sum_i x_i d\bar{Y}_i = 0 \quad [T, p]$$

Např. pro binár (po „dělení“ dx_1):

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_1} \right)_{T, p} = 0 \quad x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} = x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2} \right)_{T, p}$$

Použití: z \bar{Y}_1 získáme \bar{Y}_2 (hlavně pro chemický potenciál: viz dále)

Příklad

[plot/ethanol.sh] 14/21
AB09

Stanovte \bar{V}_1 a \bar{V}_2 pro roztok ethanolu ($x_{\text{EtOH}} = 0.4$) ve vodě graficky metodou úseků.

● zobrazíme $V_m(x_{\text{EtOH}})$ (van Laarova rovnice)
 $\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}} = 57.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

● přesněji: zobrazíme
 $V^E = V_m - xV_m^*(\text{EtOH}) - (1-x)V_m^*(\text{voda})$

$$\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}}^E = -1.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}} = V_{m, \text{EtOH}}^* + \bar{V}_{\text{EtOH}}^E = (58.364 - 1.15) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 57.214 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

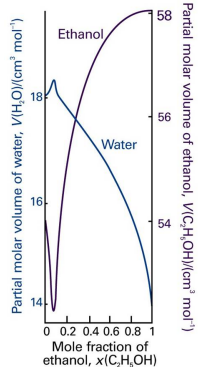
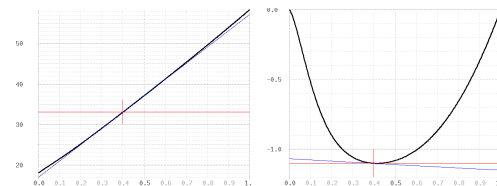


Figure 5-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Příklad - tlakový viriálový rozvoj

16/21
AB09

$$V_m = \frac{RT}{p} + B = \frac{RT}{p} + x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}$$

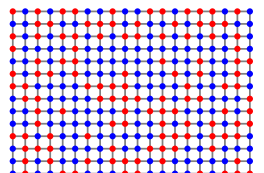
$$V_{m1} = \frac{RT}{p} + B_{11}, \quad V_{m2} = \frac{RT}{p} + B_{22}$$

$$\begin{aligned} V^E = V^M &= V_m - x_1 V_{m1} - x_2 V_{m2} \\ &= (x_1^2 - x_1) B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + (x_2^2 - x_2) B_{22} \\ &= -x_1 x_2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} - x_1 x_2 B_{22} \\ &= x_1 x_2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \equiv x_1 x_2 B_V \end{aligned}$$

Jiný mechanismus stejného vztahu

Neideální substituční krystal: $\bullet - \bullet \neq \bullet - \bullet \neq \bullet - \bullet$

... a podobně kapalná směs, je-li neidealita malá

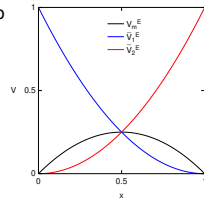


Příklad

17/21
AB09

Vypočítejte \bar{V}_1 a \bar{V}_2 a ověřte Gibbsovu-Duhemovu rovnici pro

$$V_m = \underbrace{x_1 V_{m1}^* + x_2 V_{m2}^*}_{\text{ideální část}} + \underbrace{B_V x_1 x_2}_{V^E = V^m}$$



$$\begin{aligned} \bar{V}_1 &= V_m + x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} \\ &= x_1 V_{m1}^* + x_2 V_{m2}^* + B_V x_1 x_2 + x_2 (V_{m1}^* - V_{m2}^* + B_V x_2 - B_V x_1) \\ &= V_{m1}^* + B_V (1 - x_1)^2 \\ \bar{V}_2 &= V_{m2}^* + B_V x_1^2 \end{aligned}$$

Ověření platnosti Gibbsovy-Duhemovy rovnice:

$$x_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1} = x_1 [-2B_V(1-x_1)] + x_2 [2B_V x_1] = 0$$

Chemický potenciál

18/21
AB09

Chemický potenciál = parciální molární Gibbsova energie

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

$$\Rightarrow G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

v otevřeném systému: $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$

Interpretace:

Chemický potenciál μ_i složky i (vzhledem ke standardnímu stavu) = vratná práce k přenesení 1 mol látky (ze standardního stavu) do daného stavu = „schopnost vykonat tuto práci“

Chemický potenciál (a odvozené veličiny jako fugacita a aktivita) má zásadní úlohu pro výpočet chemických a fázových rovnováh

Směs ideálních plynů: přehled

19/21
AB09

Chceme $p^{st} \rightarrow p$

$$\Delta S_m(p_1 \rightarrow p_2) = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$H_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = H_m^{\text{směs id. pl.}}(p^{st}, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^{\circ}$$

$$S_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^{\circ} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{st}}$$

$$\begin{aligned} G_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) &= H_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) - T S_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) \\ &= \sum_{i=1}^k x_i G_{mi}^{\circ} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{st}} \end{aligned}$$

kde $G_{mi}^{\circ} = H_{mi}^{\circ} - T S_{mi}^{\circ}$

$$V_m^{\text{směs id. pl.}}(T, p) = \frac{RT}{p} = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^{\circ} \frac{p^{st}}{p}$$

Chemický potenciál v ideální plyné směsi

20/21
AB09

$$G_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^{\circ} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{st}}$$

\Rightarrow

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p x_i}{p^{st}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^{st}}$$

$$\mu_i^{\circ} = \bar{G}_{mi}^{\circ}$$

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba na

a) rozdělení 1 m³ vzduchu na dusík a kyslík

b) výrobu 1 m³ kyslíku ze vzduchu

tlak = 1 bar, teplota = 300 K. Uvažujte školní vzduch 20% O₂ + 80% N₂.

a)

$$W = -\Delta G = T \Delta S = -nRT [0.2 \ln 0.2 + 0.8 \ln 0.8] = -pV [0.2 \ln 0.2 + 0.8 \ln 0.8] = \underline{50 \text{ kJ}}$$

b)

$$W = -n \Delta \mu_{O_2} = -nRT \ln \frac{p x_i}{p^{st}} = -pV \ln 0.2 = \underline{161 \text{ kJ}}$$

Chemický potenciál v ideální kondenzované směsi

21/21
AB09

$$V_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^*$$

$$G_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

$$H_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^*$$

↓

$$S_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^* - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m³ sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)? $M(\text{NaCl}) = 58.4 \text{ g mol}^{-1}$.

100 g mořské vody:

$$3.5 \text{ g NaCl: } n = 3.5 \text{ g} / M(\text{NaCl}) = 0.06 \text{ mol (NaCl)} = \underline{0.12 \text{ mol iontů}}$$

$$96.5 \text{ g H}_2\text{O: } n = 96.5 \text{ g} / M(\text{H}_2\text{O}) = 5.36 \text{ mol}$$

$$x_{\text{voda}} = \frac{5.36}{5.36 + 0.12} = 0.978, \quad n = \frac{1000000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55556 \text{ mol}$$

$$W = -n \Delta \mu = -nRT \ln x_{\text{voda}} = 3064000 \text{ J} = \underline{0.85 \text{ kWh}}$$