

$Q = W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$   
 nevratně  
 adiabaticky  
 ideální plyn  $\Rightarrow [T, p]$

$$V = V_1 + V_2$$

$$\frac{V_1}{V} = \frac{n_1}{n} = x_1$$

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

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

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

Nezávisle se pohybující neinteragující částice:

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

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

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

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

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

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 m<sup>3</sup> vzduchu na kyslík a dusík za teploty 300 K a tlaku 1 bar? Vzduch = 20 % O<sub>2</sub> + 80 % N<sub>2</sub>.

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

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

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

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

- Směsi chovající se přibližně ideálně:
  - (g): nepříliš 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  $\gamma$ -Fe, fcc mřížka), Li v C

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

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

Substituční slitina ● a ●

Stejná energie a velikost sousedů ●—● = ●—● = ●—●

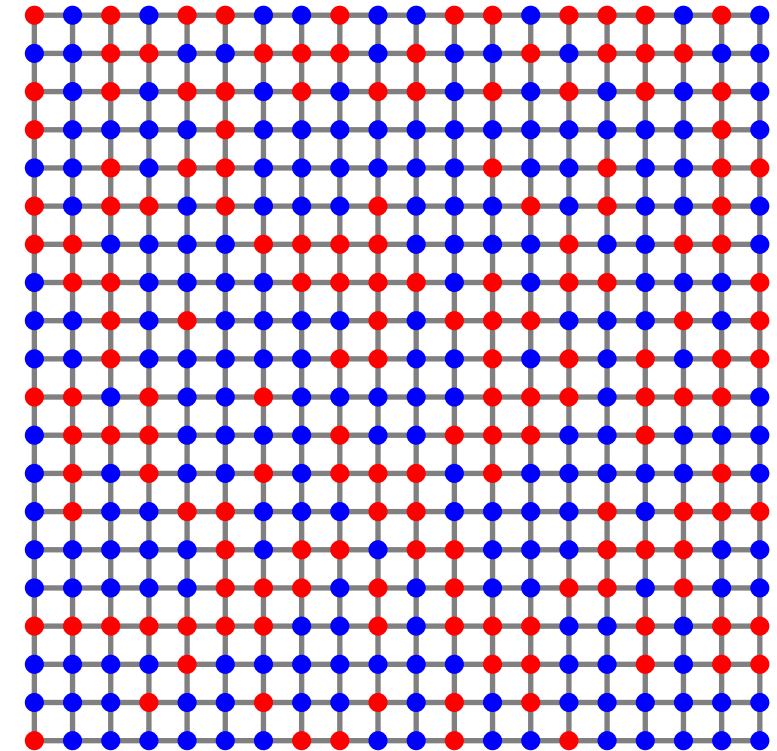
(energie všech uspořádání je stejná)

Smícháme  $N_1$  molekul látky 1 a  $N_2$  molekul látky 2:

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

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

$$S_m = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$



$$\text{Srov. s } S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi)$$

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

(další standardní stavy příště. . .)

# Směšovací a dodatkové veličiny

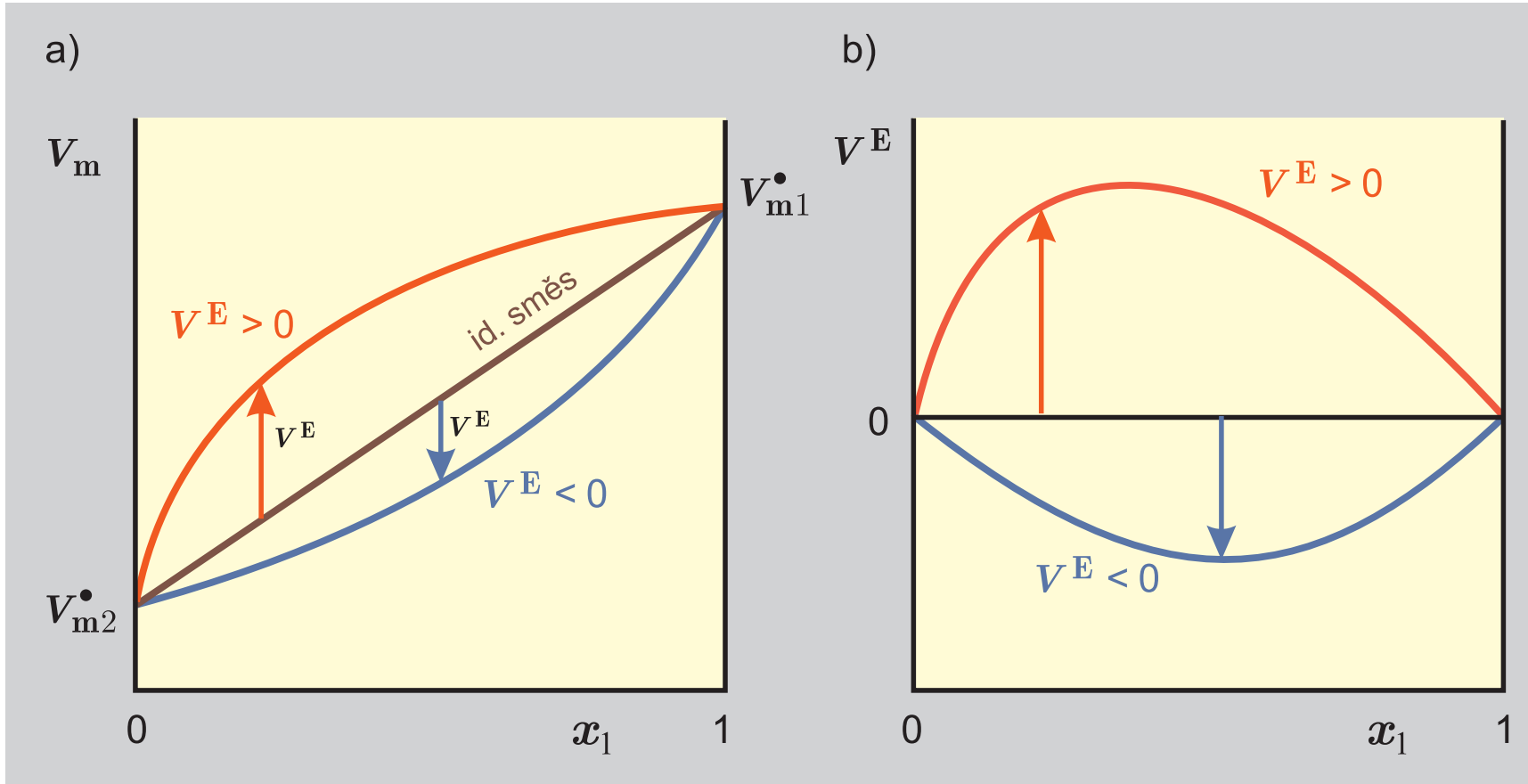
**Definice** (dle definice jsou vždy molární):

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

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

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

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



**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  $58.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

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

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

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

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



**Příklad:** Při 20 °C je hustota čistého ethylalkoholu  $789.32 \text{ kg m}^{-3}$ , čisté vody  $998.21 \text{ kg m}^{-3}$ , 50 hm.% roztoku  $913.81 \text{ kg m}^{-3}$ . Jaký je dodatkový objem?

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

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

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

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

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

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

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. Vypočtěte parciální molární objem.

Data:  $\rho_{\text{EtOH}} = 789 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

(podobně  $U, H$ , **avšak ne  $S, F, G$** )

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

Změna  $Y$  v otevřeném systému:

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



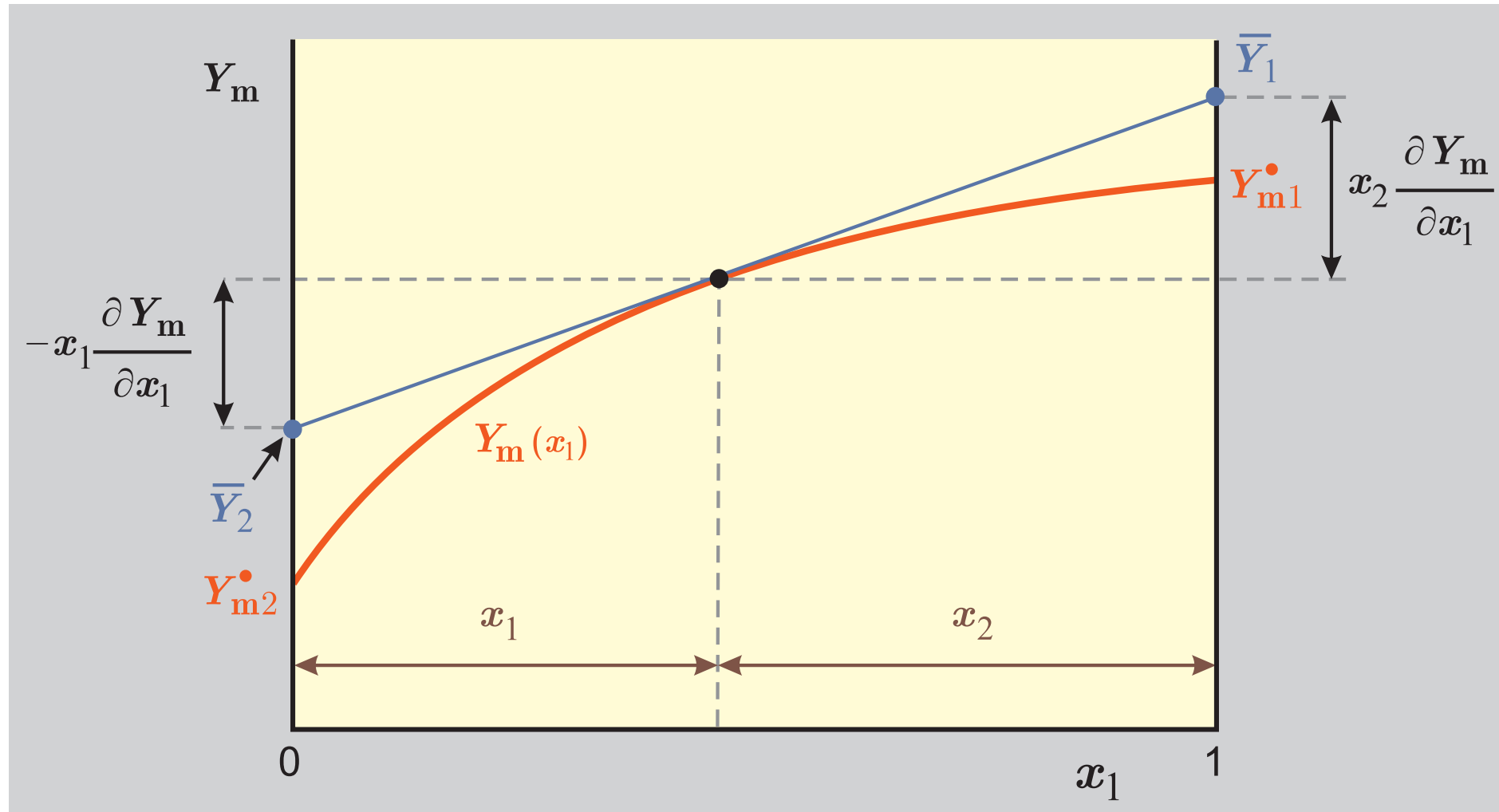
$$\begin{aligned}\bar{Y}_1 &= \left( \frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \frac{\partial(nY_m)}{\partial n_1} \quad \text{nebudu psát } T,p,n_2 \\ &= \frac{\partial([n_1 + n_2]Y_m)}{\partial n_1} = Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial n_1} = Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \times \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial n_1} &= \frac{\partial[n_1/(n_1 + n_2)]}{\partial n_1} = \frac{1 \times (n_1 + n_2) - n_1 \times 1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{n_2}{n^2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{Y}_1 &= Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \frac{n_2}{n^2} \\ &= Y_m + x_2 \left( \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T,p}\end{aligned}$$

Po záměně  $x_1 \leftrightarrow x_2$ :

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

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



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  
 $V^E = V_m - xV_m^\bullet(\text{EtOH}) - (1-x)V_m^\bullet(\text{voda})$

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

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

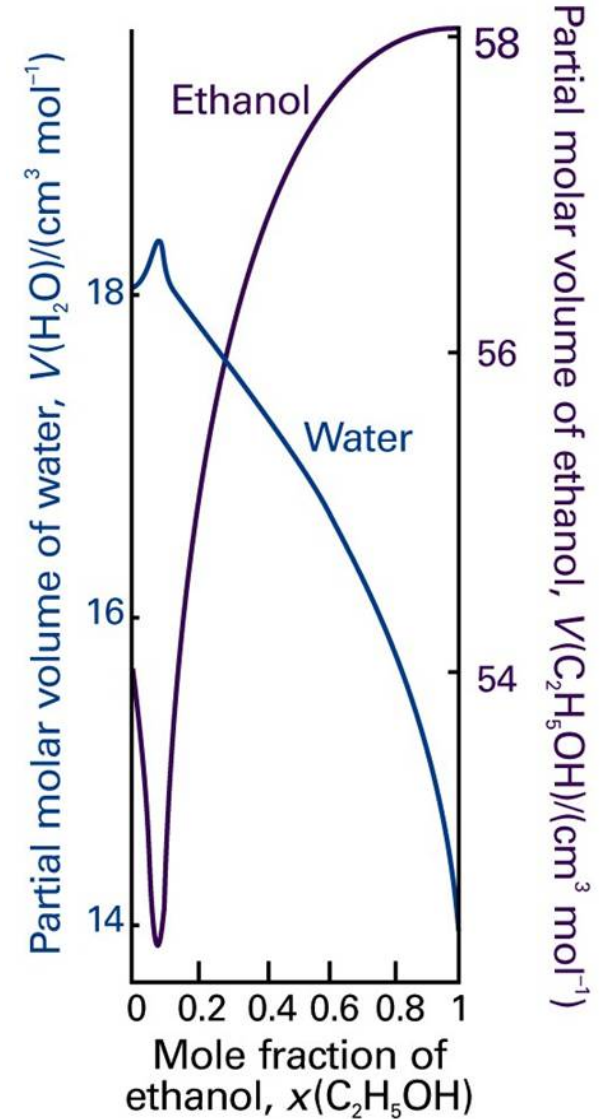
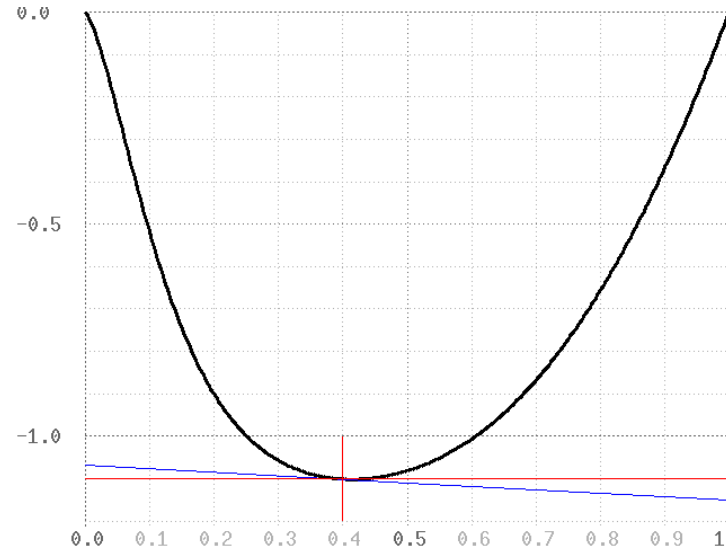
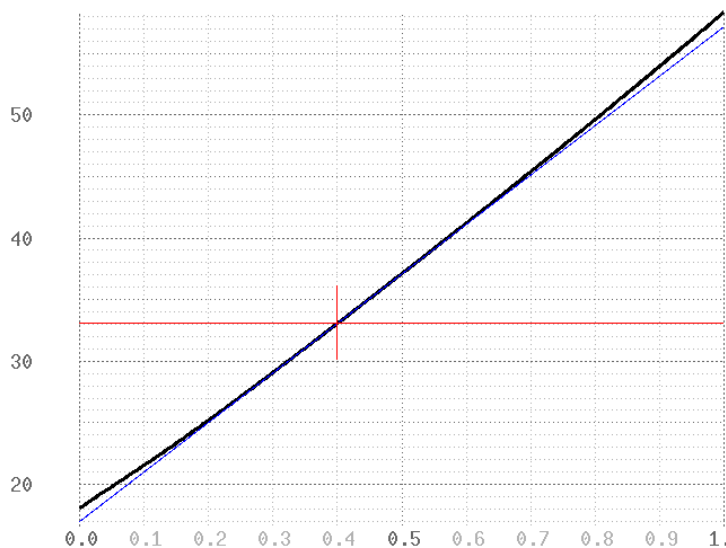


Figure 5-1  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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

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“  $dx_1$ ):

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

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

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

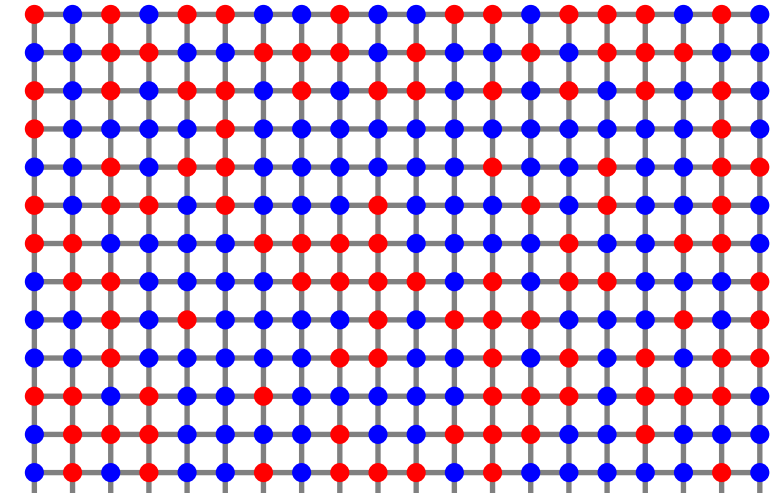
$$V_{m1} = \frac{RT}{p} + B_{11}, \quad V_{m2} = \frac{RT}{p} + B_{22}$$

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

## Jiný mechanismus stejného vztahu

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

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





Vypočtete  $\bar{V}_1$  a  $\bar{V}_2$  a ověřte Gibbsovu–Duhemovu rovnici pro

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

$$\bar{V}_1 = V_m + x_2 \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p}$$

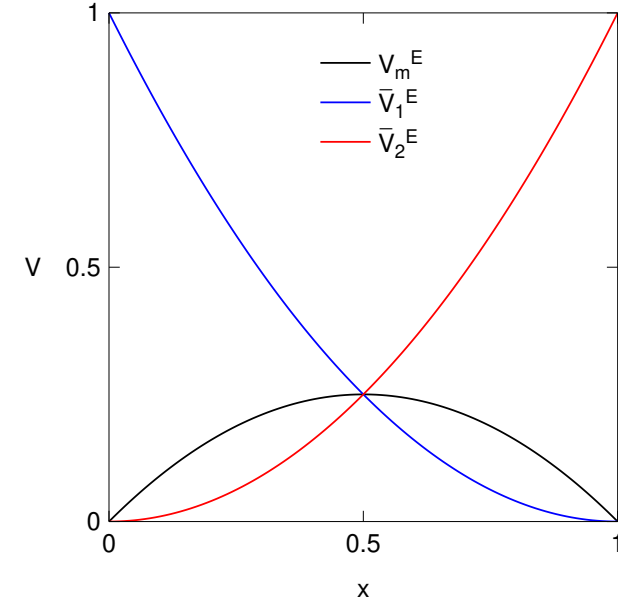
$$= x_1 V_{m1}^\bullet + x_2 V_{m2}^\bullet + B_V x_1 x_2 + x_2 (V_{m1}^\bullet - V_{m2}^\bullet + B_V x_2 - B_V x_1)$$

$$= V_{m1}^\bullet + B_V (1 - x_1)^2$$

$$\bar{V}_2 = V_{m2}^\bullet + B_V x_1^2$$

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 = 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  $\mu_i$  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

Chceme  $p^{\text{st}} \rightarrow p$

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

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

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

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

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

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

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

⇒

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

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

**Příklad.** Kolik energie je minimálně potřeba na

**a)** rozdělení  $1 \text{ m}^3$  vzduchu na dusík a kyslík

**b)** výrobu  $1 \text{ m}^3$  kyslíku ze vzduchu

Tlak = 1 bar, teplota = 300 K. Uvažujte školní vzduch 20%O<sub>2</sub>+80%N<sub>2</sub>.

**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)**

$$W = -n\Delta\mu_{\text{O}_2} = -nRT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} = -pV \ln 0.2 = \underline{161 \text{ kJ}}$$

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

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

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

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

↓

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln x_i$$

**Příklad.** Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m<sup>3</sup> 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 g NaCl:  $n = 3.5 \text{ g} / M(\text{NaCl}) = 0.06 \text{ mol (NaCl)} = 0.12 \text{ mol iontů}$

96.5 g H<sub>2</sub>O:  $n = 96.5 \text{ g} / M(\text{H}_2\text{O}) = 5.36 \text{ mol}$

$$x_{\text{voda}} = \frac{5.36}{5.36 + 0.12} = 0.978, \quad n = \frac{1\,000\,000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55556 \text{ mol}$$

$$W = -n\Delta\mu = -nRT \ln x_{\text{voda}} = 3\,064\,000 \text{ J} = \underline{0.85 \text{ kWh}}$$