

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

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

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

Změna Y v otevřeném systému:

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

Příklad: K 1000 cm³ roztoku ethanolu ve vodě ($x_{\text{EtOH}} = 0,4$) jsme přilili 10 cm³ absolutního ethanolu. Výsledný objem byl 1009,8 cm³. $\bar{V}_{\text{EtOH}} = ?$
Data: $\rho_{\text{EtOH}} = 789,3 \text{ kg m}^{-3}$, $M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$

$$T_{\text{1000 cm}^3 \text{ roztoku}} \rho_{\text{EtOH}} = 789,3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 1000 \text{ cm}^3 = 789,3 \text{ kg}$$

Eulerův vztah

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

$$Y_m = \sum_{i=1}^k x_i \bar{V}_i \quad [T, p, x]$$

Čistá složka: $\bar{V}_i(x_i = 1) = V_{m,i}^*$

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

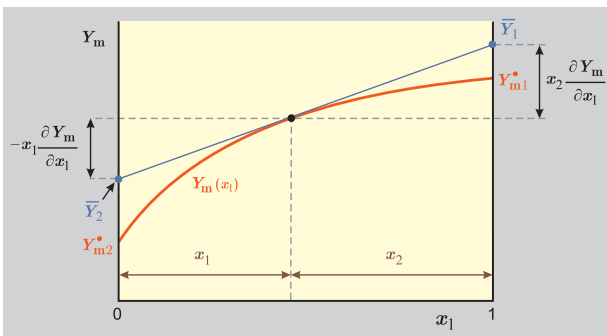
(podobně U, H , avšak ne S, F, G)

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

Výpočet \bar{V}_i z $Y_m(x_1)$ u binární směsi

(Úseková metoda)

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



Příklady

Příklad 1: Vypočítejte \bar{V}_1 a \bar{V}_2 pro

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

$$\bar{V}_1 = V_{m1}^* + (1 - x_1)^2 B_V \quad \bar{V}_2 = V_{m2}^* + x_1^2 B_V$$

Příklad 2: Stanovte \bar{V}_1 a \bar{V}_2 pro roztok ethanolu ($x_{\text{EtOH}} = 0,4$) ve vodě graficky metodou úseků.

● zobrazíme $V_m(x_{\text{EtOH}})$
 $\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}} = 57,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

● přesněji: zobrazíme
 $V^E = V_m - xV_m^*(\text{EtOH}) - (1-x)V_m^*(\text{voda})$
 $\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}}^E = -1,15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}} = V_{m, \text{EtOH}}^* + \bar{V}_{\text{EtOH}}^E = 58,364 - 1,15 = 57,214 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

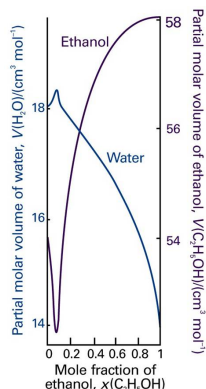


Figure 5-1 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Chemický potenciál

Chemický potenciál = parciální molární Gibbsova energie

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

$$\Rightarrow G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad (\text{a ovšem také } dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i)$$

Chemický potenciál v ideální kondenzované směsi

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

\Rightarrow

$$\mu_i^{\text{id. směs}} = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Chemický potenciál v ideální plynné směsi

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

\Rightarrow

$$\mu_i^{\text{směs id. pl.}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p x_i}{p^{\circ}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}}$$

($\mu_i^{\circ} = G_{m,i}^{\circ}$)

Příklad: Kolik energie je minimálně potřeba na výrobu 1 m³ kyslíku ze vzduchu (20% O₂ + 80% N₂) za normálních podmínek?

ΓΛ Ε9Τ

Chemický potenciál v neideální kondenzované směsi

$$G_m(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + G^E$$

\Rightarrow

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + \bar{G}_i^E$$

Definice **aktivity** a_i

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

Definice **aktivitního koeficientu**

$$a_i = \gamma_i x_i$$

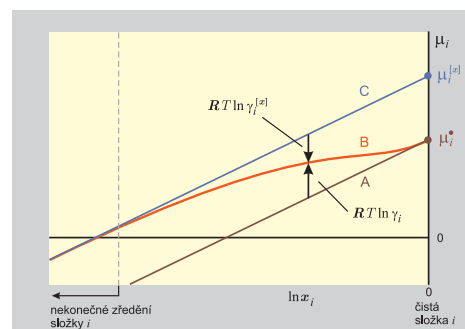
\Rightarrow

$$\bar{G}_i^E = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i$$

Standardní stav nekonečného zředění

Dva důvody:

- Čistá složka (v daném skupenství) neexistuje: (⊙ NaCl)
- Chceme pracovat s koncentracemi (či molalitami)



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

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{[x]} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^{[x]}$$

↙ přesnější γ_i°

$[x]$ = standardní stav nekonečného zředění
(vzhledem k molárnímu zlomku $x^{\text{st}} = 1$)

Pro zředěný roztok: $\mu_i = \mu_i^{[x]} + RT \ln x_i$ (nepřesně „ideální roztok“)

$$\mu_i = \mu_i^{[c]} + RT \ln \frac{c_i}{c^{\text{st}}} + RT \ln \gamma_i^{[c]}$$

$[c]$ = standardní stav nekonečného zředění
(vzhledem ke koncentraci $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

$$\mu_i = \mu_i^{[m]} + RT \ln \frac{m_i}{m^{\text{st}}} + RT \ln \gamma_i^{[m]}$$

$[m]$ = standardní stav nekonečného zředění
(vzhledem k molalitě $m^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

Aktivita a chemický potenciál

Obecná definice:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

● pro látku i ve standardním stavu platí $a_i = 1$

Přehled standardních stavů:

$$\begin{aligned} a_i^\circ &= \frac{p_i}{p} \gamma_i^\circ = \frac{x_i p}{p} \gamma_i^\circ & p_i &\rightarrow 0 \\ a_i^\bullet &= x_i \gamma_i^\bullet & x_i &\rightarrow 1 \\ a_i^{[x]} &= x_i \gamma_i^{[x]} & x_i &\rightarrow 0 \\ a_i^{[c]} &= \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \gamma_i^{[c]} & c_i &\rightarrow 0 \\ a_i^{[m]} &= \frac{m_i}{m^{\text{st}}} \gamma_i^{[m]} & m_i &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

V dané limitě $\gamma_i^\circ = 1$

γ_i° se nazývá fugacitní koeficient a značí se obv. ϕ (příp. γ)

Aktivita – příklady

Příklad: Systém voda (1) + ethylenglykol (2) se chová téměř ideálně. Smícháme 6.2 g glykolu ($M_2 = 62 \text{ g mol}^{-1}$) a 1000 g vody ($M_1 = 18 \text{ g mol}^{-1}$). Určete aktivitu glykolu pro standardní stav

- čistá složka za teploty a tlaku soustavy
- složka při nekonečném zředění ($m^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$)
- složka při nekonečném zředění ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)
($\rho_{\text{roztok}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$)

†660'0 '001'0 '08100'0

Příklad. pH roztoku HCl o koncentraci 0.01 mol dm^{-3} je 2.046. Jaký je aktivitní koeficient protonů v roztoku?

06'0 = [p]⁴