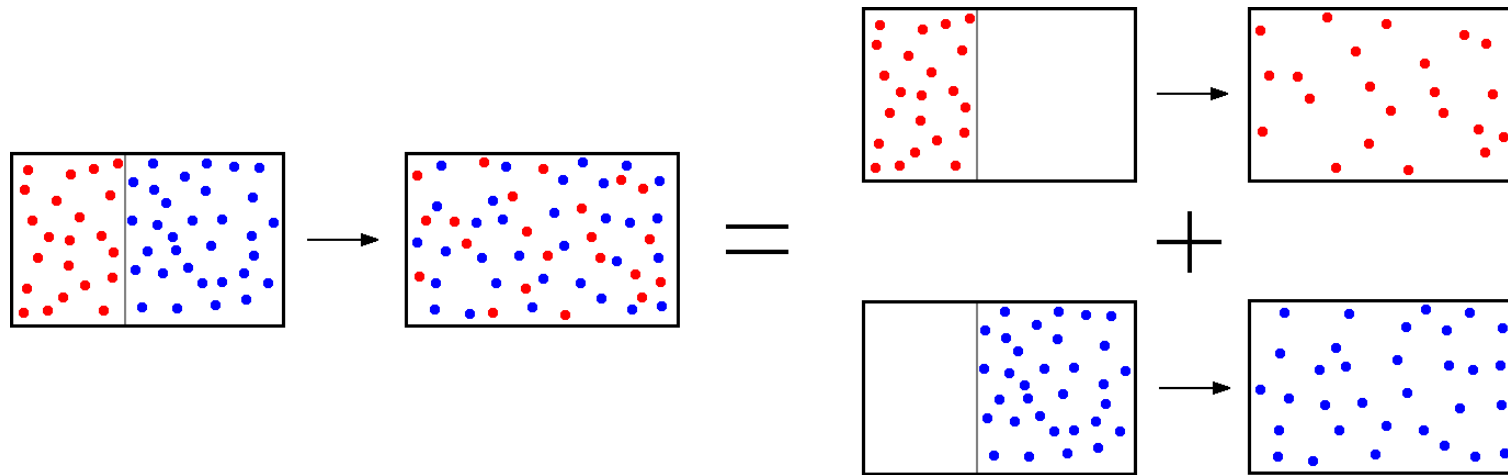


Míšení ideálních plynů I



$$V = V_A + V_B$$

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V}{V_A} \quad \Delta S_B = n_B R \ln \frac{V}{V_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B$$

Tlak se nezmění, tedy při $[T, p]$.

$\Delta S_m > 0$ (nevratný děj)

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

Dále:

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

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

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

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 (20 % O₂+80 % N₂) na kyslík a dusík za normálních podmínek?

Porovnejte změnu entropie při následujících dějích:

● roztátí 1 molu ledu (při 0 °C)

$$22 \text{ J K}^{-1}$$

● ohřátí 1 molu vody z 0 °C na 100 °C

$$24 \text{ J K}^{-1}$$

● vypaření 1 molu vody při 100 °C a 101 325 Pa

$$110 \text{ J K}^{-1}$$

● adiabatické smíchání 1 molu vody o teplotě 0 °C s 1 molem vody o teplotě 100 °C

$$1,8 \text{ J K}^{-1}$$

● adiabatické smíchání 1 molu dusíku o teplotě 23 °C a tlaku 100 kPa s 1 molem kyslíku o téže teplotě a tlaku

$$12 \text{ J K}^{-1}$$

Data:

$$C_{\text{pm}}^{\ominus}(\text{voda}) = 76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{tání}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{led}) = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{voda}) = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Standardní stav „^o“ = čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy T a standardního tlaku ($p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$, dříve $101,325 \text{ kPa}$).

Chceme $X(T, p)$

Čistá látka:

Přibližně: $T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV=nRT} T, p$

Přesně: $T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV=nRT} T, p = 0 \xrightarrow{p=p(V,T)} T, p$

Směs:

Přibližně: $\begin{matrix} A : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \\ + \\ B : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \end{matrix} \longrightarrow \text{směs} : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV=nRT} \text{směs} : T, p$

Přesně:

$\begin{matrix} A : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \\ + \\ B : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \end{matrix} \longrightarrow \text{směs} := T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV=nRT} T, p = 0 \xrightarrow{p=p(V,T)} T, p$

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

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

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

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

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

Standardní stav „•“

Standardní stav „•“ = čistá složka ve skupenství směsi za teploty a tlaku soustavy
(ostatně, veličiny málo závisí na tlaku)

Definice ideální směsi

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

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

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

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

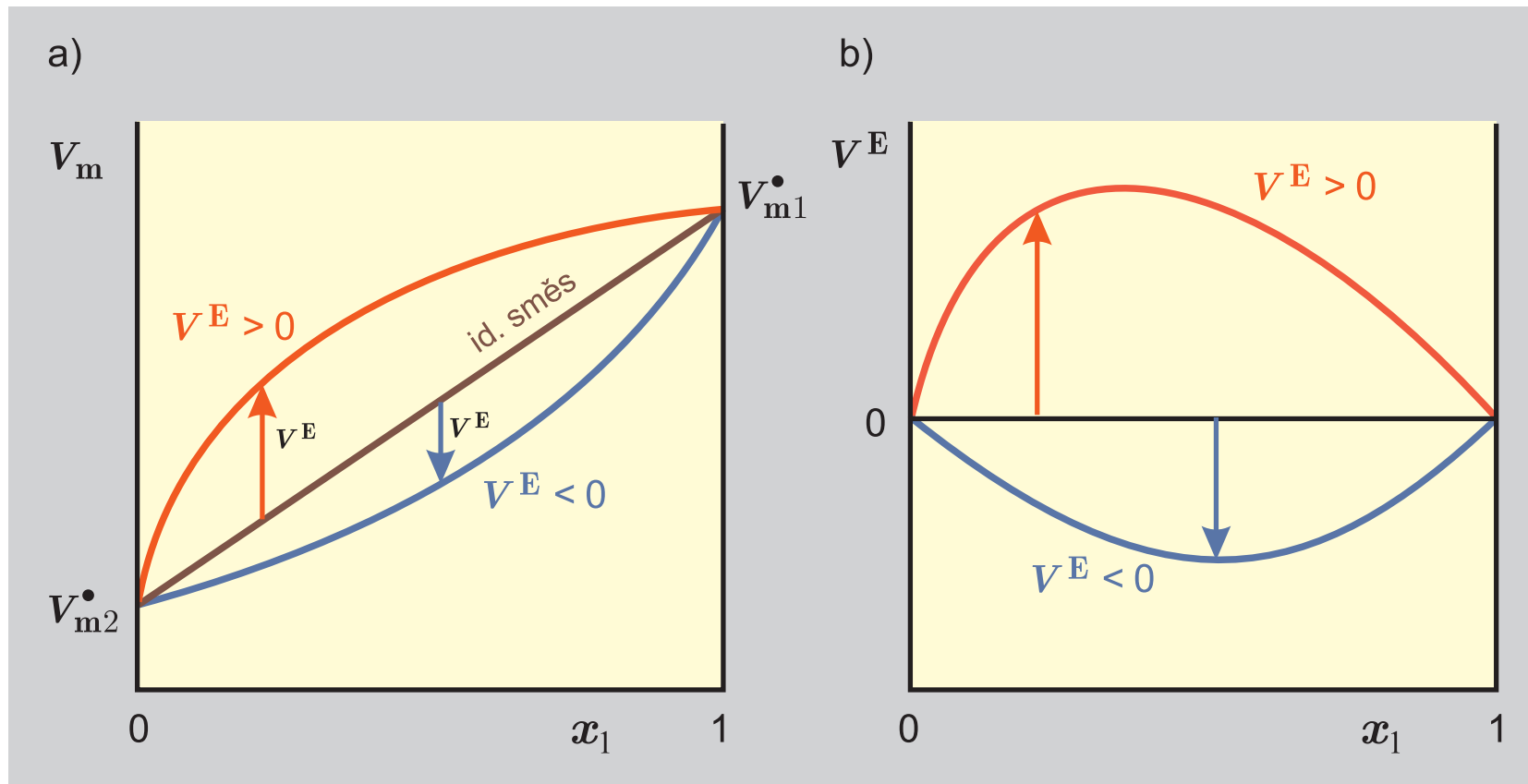
$$V_m^{\text{id. směs}}(T, p) = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^{\bullet}$$

Směšovací a dodatkové (excess) veličiny

Definice (dle definice jsou vždy molární)

$$Y^M = Y_m - \sum_{i=1}^k x_i Y_{mi}^{\bullet} \quad [p, T]$$

$$Y^E = Y_m - Y_m^{\text{id. směs}} \quad [p, T]$$



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

$$25.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

***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?

$$V_M^m(\text{ethanol}) = 0,28112, t = 20^\circ\text{C}, p = 101,325 \text{ kPa} = V_E^m = -1,036 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

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

$$H_M^m(\text{ethanol}) = 0,4 = H^E = -5020 \text{ J mol}^{-1}$$

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

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

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

Změna Y v otevřeném systému:

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

Příklad: K 1000 cm^3 roztoku ethanolu ve vodě ($x_{\text{EtOH}} = 0,4$) jsme přilili 10 cm^3 absolutního ethanolu. Výsledný objem byl $1009,8 \text{ cm}^3$. $\bar{V}_{\text{EtOH}} = ?$

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

$$\Delta n_{\text{EtOH}} = 0,1716 \text{ mol}, \quad \bar{V}_{\text{EtOH}} = 57,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

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

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

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**)

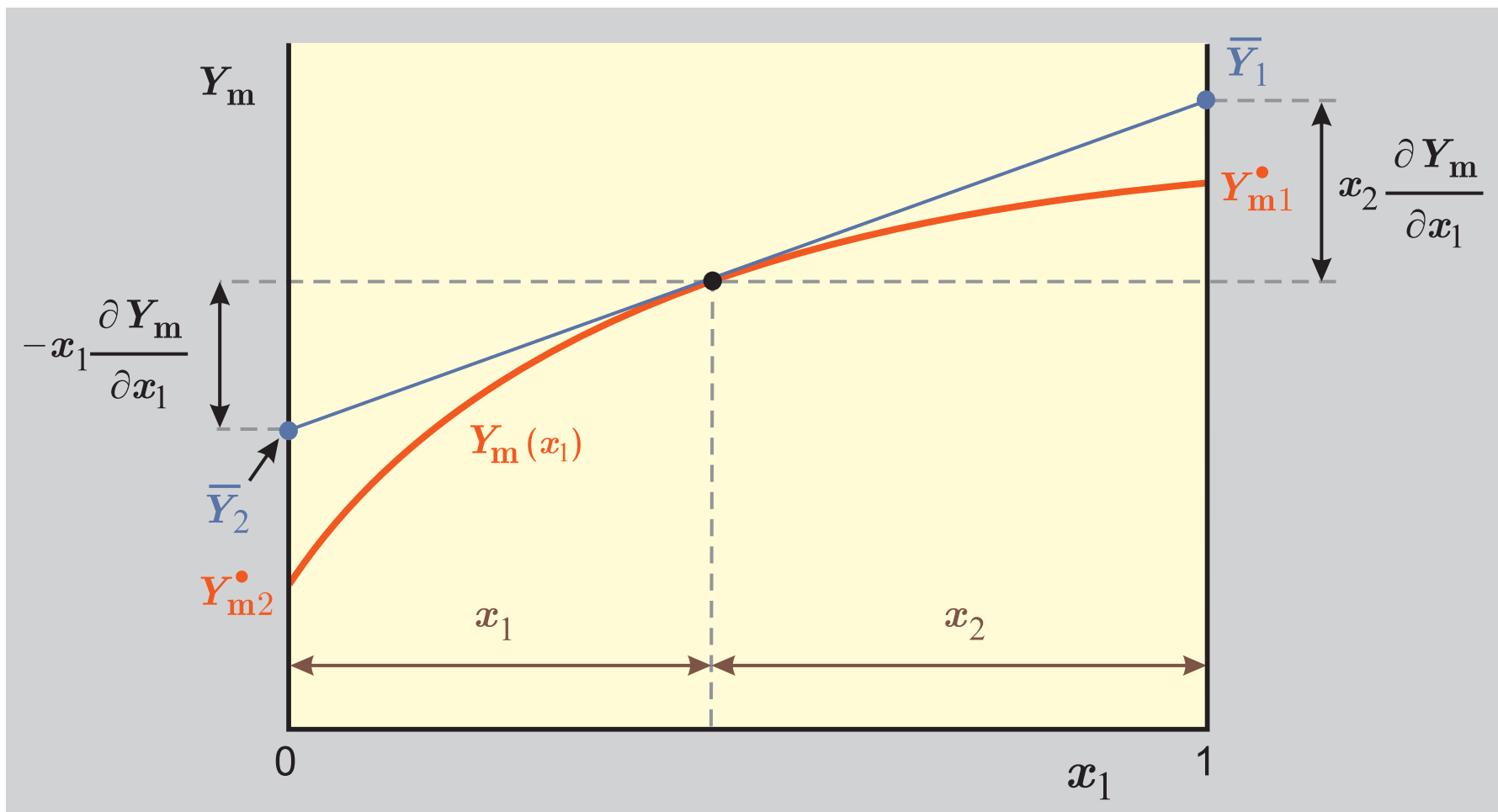
Platí: $\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i \quad \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p}\right) = \bar{V}_i \quad \dots$

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

11/16
B05

(Úseková metoda)

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



Příklady

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

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

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

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
 $V^E = V_m - x V_{m1}^\bullet(\text{EtOH}) - (1 - x) V_{m2}^\bullet(\text{voda})$
 $\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}}^E = -1.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
 $\Rightarrow \bar{V}_{\text{EtOH}} = V_{m,\text{EtOH}}^\bullet + \bar{V}_{\text{EtOH}}^E = 58.364 - 1.15 = 57.214 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

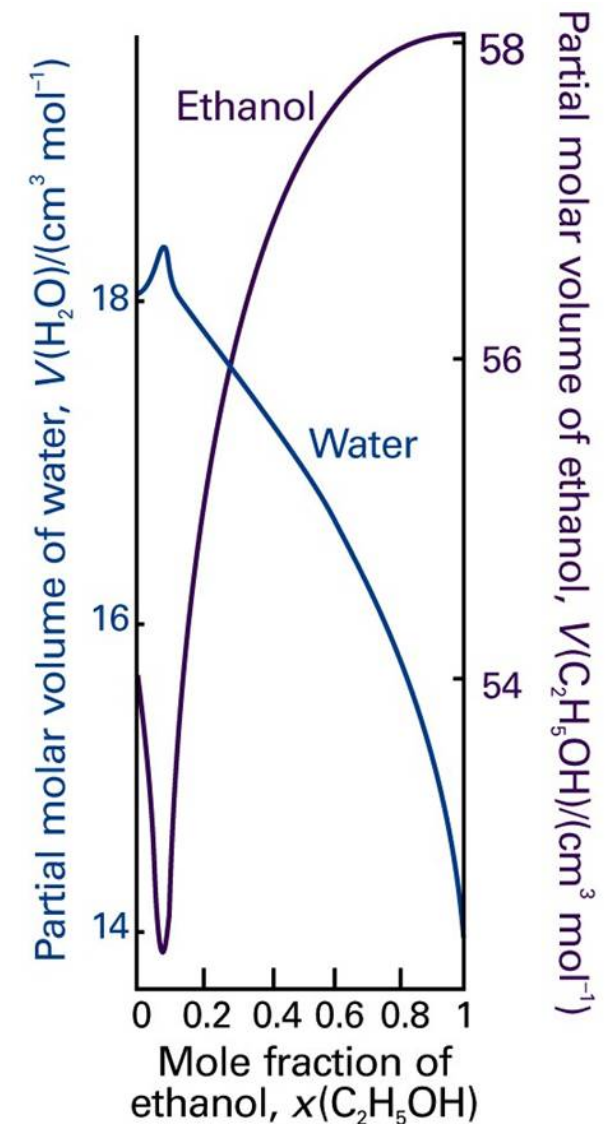


Figure 5-1
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Chemický potenciál = 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

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

\Rightarrow

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

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

⇒

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

$$(\mu_i^\circ = G_{mi}^\circ)$$

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

163 kJ

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

⇒

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

Definice **aktivity** a_i

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

Definice **aktivitního koeficientu**

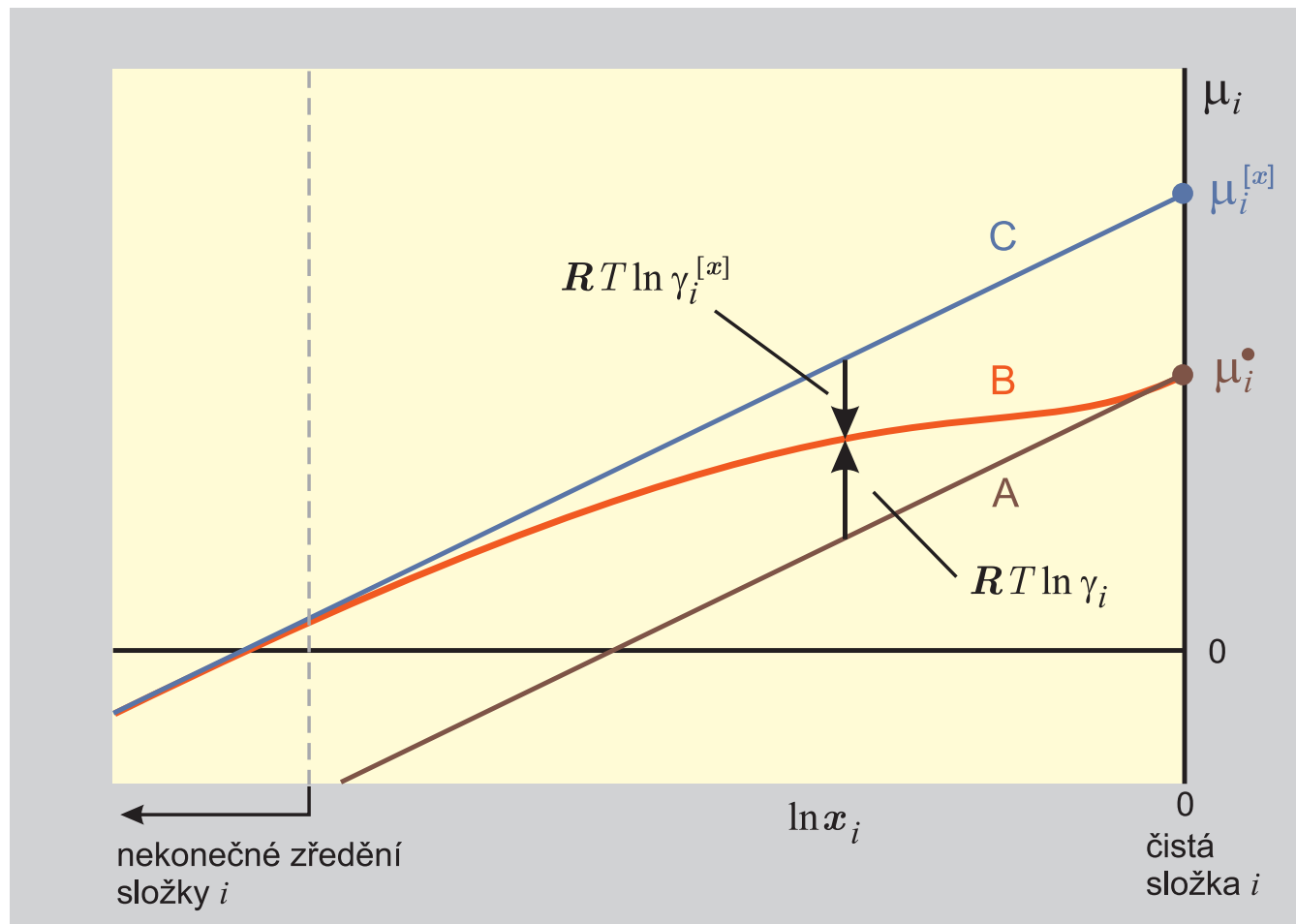
$$a_i = \gamma_i x_i$$

⇒

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

Dva důvody:

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



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

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \stackrel{\text{přesněji } \gamma_i^\bullet}{=} \mu_i^{[x]} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^{[x]}$$

[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 $\underline{m}^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

Obecná definice:

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

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

Přehled standardních stavů:

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

V dané limitě $\gamma^\ominus = 1$

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

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 ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)
($\rho_{\text{roztok}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$)

0.00180, 0.100, 0.0994

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

$0.96 = \gamma_{\text{H}^+}$