Standardní stav „•“ a ideální kondenzovaná směs

16. března 2009

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

Definice ideální směsi

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

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

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

kde $G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} = H_{\mathrm{m}i}^{\bullet} - TS_{\mathrm{m}i}^{\bullet}$

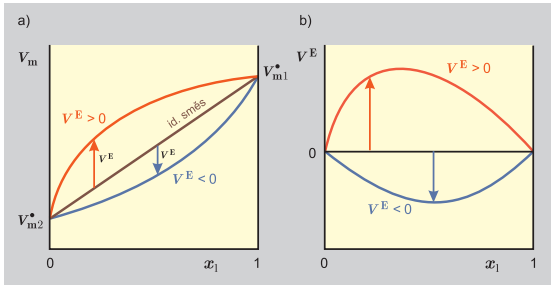
$$V_{\mathrm{m}}^{\text{id. směs}}(T,p) = \sum_{i=1}^{k} x_i V_{\mathrm{m}i}^{\bullet}$$

Směšovací a dodatkové (excess) veličiny

Definice (dle definice jsou vždy molární)

$$Y^{\mathrm{M}} = Y_{\mathrm{m}} - \sum_{i=1}^{k} x_i Y_{\mathrm{m}i}^{\bullet} \qquad [p,T]$$

$$Y^{\mathrm{E}} = Y_{\mathrm{m}} - Y_{\mathrm{m}}^{\text{id. směs}} \qquad [p,T]$$



Aktivita v kondenzované směsi (std. stav •)

• = standardní stav čistá kondenzovaná (s,l) látka za teploty, tlaku a skupenství směsi

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$G_{\mathrm{m}} = G^{\mathrm{E}} + G^{\text{id. směs}} \qquad \mu_i = \mu_i^{\mathrm{E}} + \mu_i^{\text{id. směs}}$$

Aktivitní koeficient:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^{\mathrm{E}}}{RT}\right)$$

$\Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,\vec{x}} = -\frac{\overline{H}_i^{\mathrm{E}}}{RT^2} \qquad \left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial p}\right)_{T,\vec{x}} = \frac{\overline{V}_i^{\mathrm{E}}}{RT}$$

Regulární roztok

- $S^{\mathrm{E}} = 0$, tj. molekuly jsou rozmístěny náhodně (= ideální roztok)
- $H^{\mathrm{E}} \neq 0$, tj. energie se po smíchání změní

Striktně regulární roztok: Model (tuhého roztoku příp. kapaliny) s náhodně rozmístěnými atomy a interakcí nejbližších sousedů.

Energie ($\approx$ entalpie) čisté látky:

$$H_1 = N_{\text{bond}} E_{11} \qquad H_2 = N_{\text{bond}} E_{22}$$

Směs:

$$H = N_{\text{bond}} x_1^2 E_{11} + N_{\text{bond}} 2x_1x_2 E_{12} + N_{\text{bond}} x_2^2 E_{22}$$

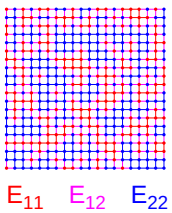
Dodatková entalpie:

$$H^{\mathrm{E}} = H - x_1H_1 - x_2H_2 = N_{\text{bond}}(2E_{12} - E_{11} - E_{22})x_1x_2$$

Dodatková Gibbsova energie:

$$G^{\mathrm{E}} = H^{\mathrm{E}} - TS^{\mathrm{E}} = bx_1x_2$$

b nezávisí na teplotě $\Rightarrow S^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial T}\right)_p = 0$



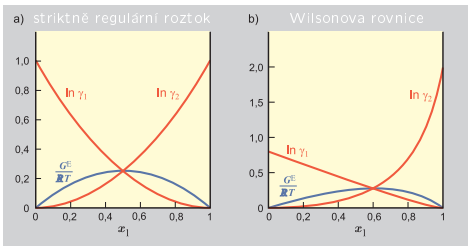
Striktně regulární roztok

$$G^{\mathrm{E}} = bx_1x_2 = bx_1(1-x_1)$$

extenzivní veličina

$$\overline{G}_1^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial(nG^{\mathrm{E}})}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = bx_2^2$$

$$\ln\gamma_1 = \frac{\overline{G}_1^{\mathrm{E}}}{RT} = \frac{bx_2^2}{RT} \qquad \ln\gamma_2 = \frac{bx_1^2}{RT}$$



Další rovnice pro G^{E}

Redlich-Kister:

$$G^{\mathrm{E}} = x_1x_2\left[b + c(x_1-x_2) + d(x_1-x_2)^2 + \ldots\right]$$

Wilson:

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RT} = -\sum_{i=1}^{k} x_i \ln \sum_{j=1}^{k} x_j A_{ij}$$

$$A_{ij} = \frac{V_{\mathrm{m}j}^{\bullet}}{V_{\mathrm{m}i}^{\bullet}} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right), \quad a_{ij} \neq a_{ji}, \quad a_{ii} = a_{jj} = 0$$

Gibbsova-Duhemova rovnice

$$Y = \sum_i n_i \overline{Y}_i \qquad \text{(Euler)}$$

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

$$\mathrm{d}Y = \sum_i \mathrm{d}n_i \cdot \overline{Y}_i + \sum_i n_i \cdot \mathrm{d}\overline{Y}_i \qquad [T,p]$$

Ale

$$\mathrm{d}Y = \sum_i \mathrm{d}n_i \cdot \overline{Y}_i \qquad \text{protože} \qquad \overline{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{p,T}$$

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\overline{Y}_i = 0 \qquad \sum_i x_i \mathrm{d}\overline{Y}_i = 0 \qquad [T,p]$$

Např. pro binár (po „dělení“ $\mathrm{d}x_1$):

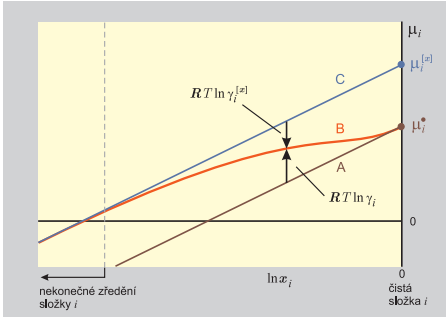
$$x_1\left(\frac{\partial \ln\gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial \ln\gamma_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0$$

Příklad. Ověřte platnost Gibbsovy-Duhemovy rovnice pro striktně regulární roztok!

Standardní stav nekonečného zředění

Dva důvody:

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



Standardní stav nekonečného zředění

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

(přesněji $\gamma_i^{\bullet}$)

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

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

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

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

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

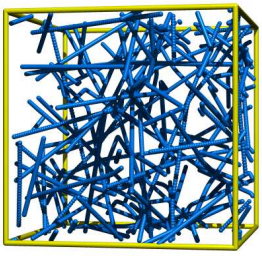
$[m]$ = standardní stav nekonečného zředění (vzhledem k molalitě $m^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$)

Ionty

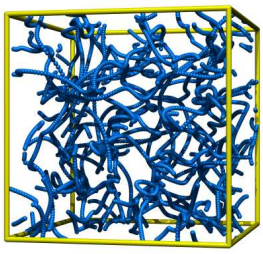
[traj/traj.sh]

Plazma, roztoky elektrolytů:

- interakce náboj-náboj ubývá pomalu
- neexistuje B_2
- velké odchylky od ideálního chování



helium T=300 K



helium T=10 000 K

Debyeova-Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů

Zjednodušující předpoklady:

- rozpouštědlo je homogenní dielektrické kontinuum
- ionty (může být několik druhů) aproximujeme tuhou nabitou kuličkou o průměru σ; jiné než elektrostatické interakce zanedbáváme
- rozložení iontů v okolí vybraného iontu popisujeme pravděpodobnostně jako spojité rozložení náboje (iontová atmosféra); korelace iontů v atmosféře zanedbáváme
- roztok je dostatečně zředěný, aby platilo $ze\phi \ll k_{\mathrm{B}}T$ (linearizace rovnic)

Iontová síla:

$$I_c = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i$$ často pomocí molalit: $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$

sčítá se přes všechny ionty v roztoku

Debyeova-Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů

Výsledky:

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{ze}{r} \quad \rightarrow \quad \phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{ze}{r}\exp(-r/\lambda)$$

(stínění)

Debyeova délka (velikost iontové atmosféry):

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{\sum_i c_i z_i^2}}\frac{1}{F} \qquad (\doteq 1.4\,\mathrm{nm}\ \text{pro}\ \mathrm{M^+},\ c = 0.1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}})$$

Aktivitní koeficient iontu:

$$\ln\gamma_i = -Az_i^2\frac{\sqrt{I_c}}{1+a\sqrt{I_c}} \overset{\sigma=0}{\approx} -Az_i^2\sqrt{I_c}$$ bodové ionty (limitní zákon)

$$A = \frac{e^3 N_{\mathrm{A}}^2\sqrt{2}}{8\pi(\varepsilon RT)^{3/2}} \qquad (= 1.176\,\mathrm{dm^{3/2}\,mol^{-1/2}}\ \text{pro vodu 25 °C})$$

$$a = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT}}\sigma \qquad (\doteq 1\,\mathrm{dm^{3/2}\,mol^{-1/2}}\ \text{pro}\ \sigma = 0.3\,\mathrm{nm})$$

- Použitelnost do zhruba $I_c = 0.1\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$

Roztok silného elektrolytu

$$\mathrm{Al_2(SO_4)_3} \rightarrow 2\,\mathrm{Al^{3+}} + 3\,\mathrm{SO_4^{2-}}$$

Obecně:

$$\mathrm{K_{\nu_K}A_{\nu_A}} \rightarrow \nu_{\mathrm{K}}\mathrm{K}^{z_{\mathrm{K}}+} + \nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A}^{z_{\mathrm{A}}-}$$

Elektroneutralita ($z_{\mathrm{K}} > 0$, $z_{\mathrm{A}} > 0$):

$$\nu_{\mathrm{K}} z_{\mathrm{K}} = \nu_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{A}}$$

$\Rightarrow$ γ_{K} a γ_{A} nejsou samostatně měřitelné
(přesněji: běžnými makroskopickými metodami)

Střední chemický potenciál (1 = rozpouštědlo, 2 = sůl)

$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_{\mathrm{K}}\mu_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}}\mu_{\mathrm{A}}}{\nu_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}}}$$

Střední aktivita ($\nu = \nu_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}}$)

$$a_{2\pm} = \sqrt[\nu]{a_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}} a_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}}$$

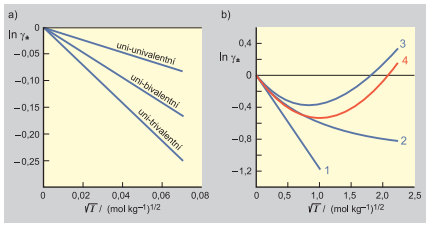
Roztok silného elektrolytu

Střední aktivitní koeficient

$$\gamma_{2\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}}\gamma_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}}$$

$$\ln\gamma_{2\pm} = -z_{\mathrm{A}}z_{\mathrm{K}}A\frac{\sqrt{I}}{1+a\sqrt{I}} + bz_{\mathrm{A}}z_{\mathrm{K}}I$$

vylepšení, $b \approx 0.3\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}$



⊙ NaCl
1: $a = 0$, $b = 0$
2: $a = 1\,\mathrm{kg^{1/2}\,mol^{-1/2}}$, $b = 0$
3: $a = 1\,\mathrm{kg^{1/2}\,mol^{-1/2}}$, $b = 0.3\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}$
4: experiment

$a = 0$, $b = 0$ ⊙ NaCl

Aktivitní koeficienty iontů

Vypočtěte

- střední aktivitní koeficient iontů v ⊙ $\mathrm{CaCl_2}$, $c = 0.01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$

  0.71

- střední aktivitní koeficient iontů v ⊙ $\mathrm{CH_3COOH}$, $c = 0.1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, je-li stupeň disociace $\alpha = 0.013$

  0.96

- aktivitní koeficient protonů v ⊙ $\mathrm{H_2SO_4}$, $c = 0.01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, je-li disociace do 1. stupně úplná a do 2. stupně 60 %

  0.859