

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

## Definice ideální směsi

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

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

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

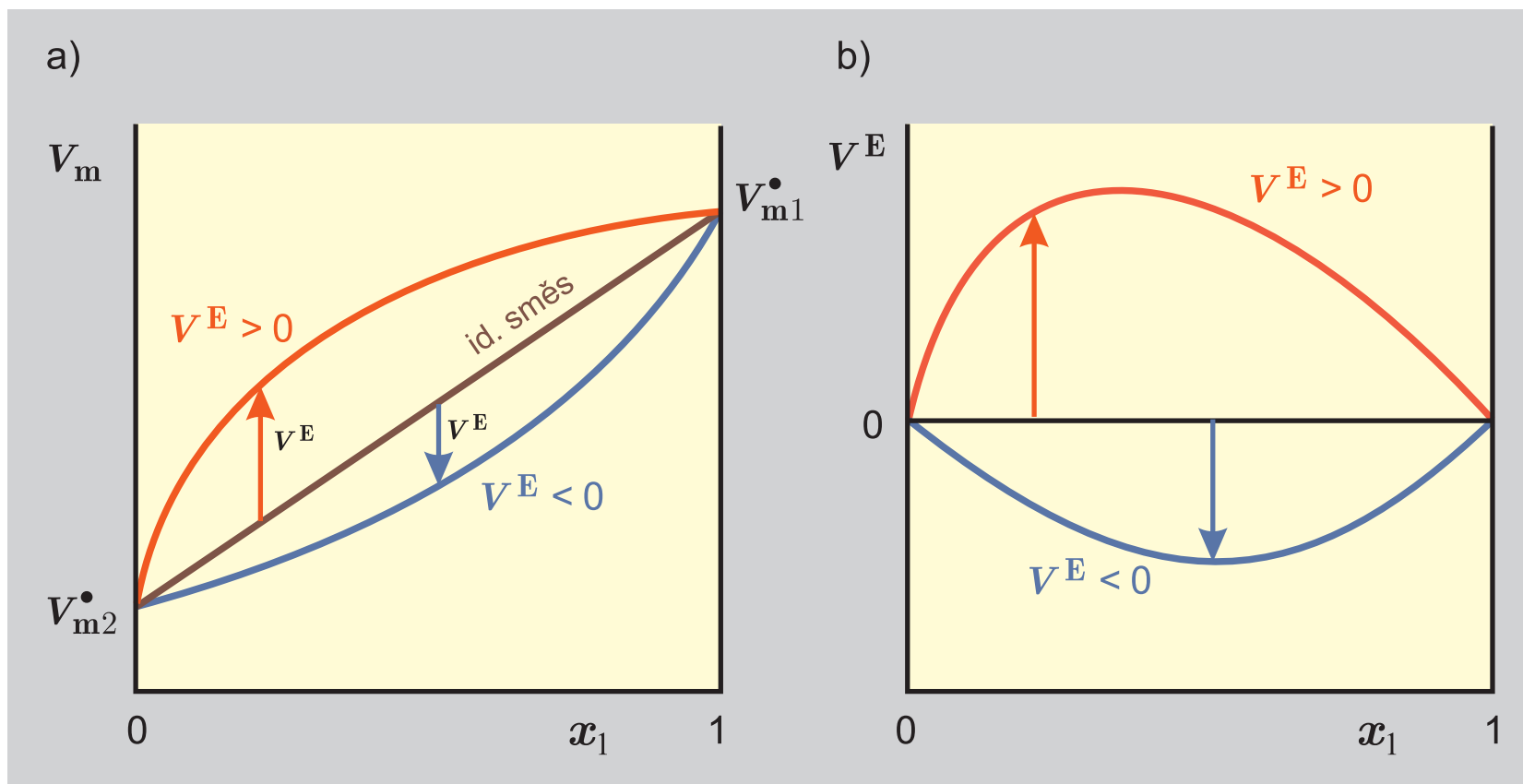
kde  $G_{mi}^{\bullet} = H_{mi}^{\bullet} - TS_{mi}^{\bullet}$

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

Definice (dle definice jsou vždy molární)

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

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



# Aktivita v kondenzované směsi (std. stav •)

s.3  
m05

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

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$G_m = G^E + G^{\text{id. směs}} \quad \mu_i = \mu_i^E + \mu_i^{\text{id. směs}}$$

Aktivitní koeficient:

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

⇒

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

- $S^E = 0$ , tj. molekuly jsou rozmístěny náhodně (= ideální roztok)
- $H^E \neq 0$ , 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:

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

Směs:

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

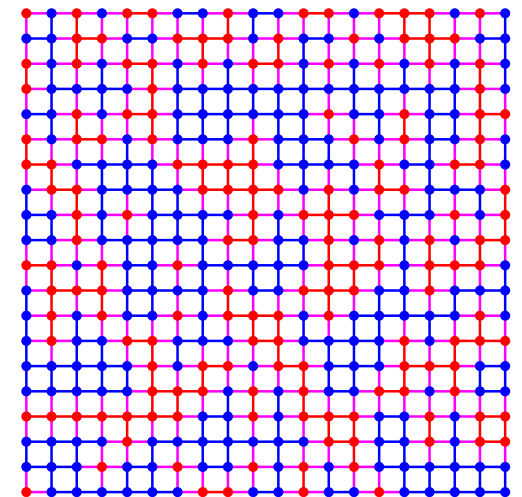
Dodatková entalpie:

$$H^E = H - x_1 H_1 - x_2 H_2 = N_{\text{bond}} (2E_{12} - E_{11} - E_{22}) x_1 x_2$$

Dodatková Gibbsova energie:

$$G^E = H^E - T S^E = b x_1 x_2$$

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

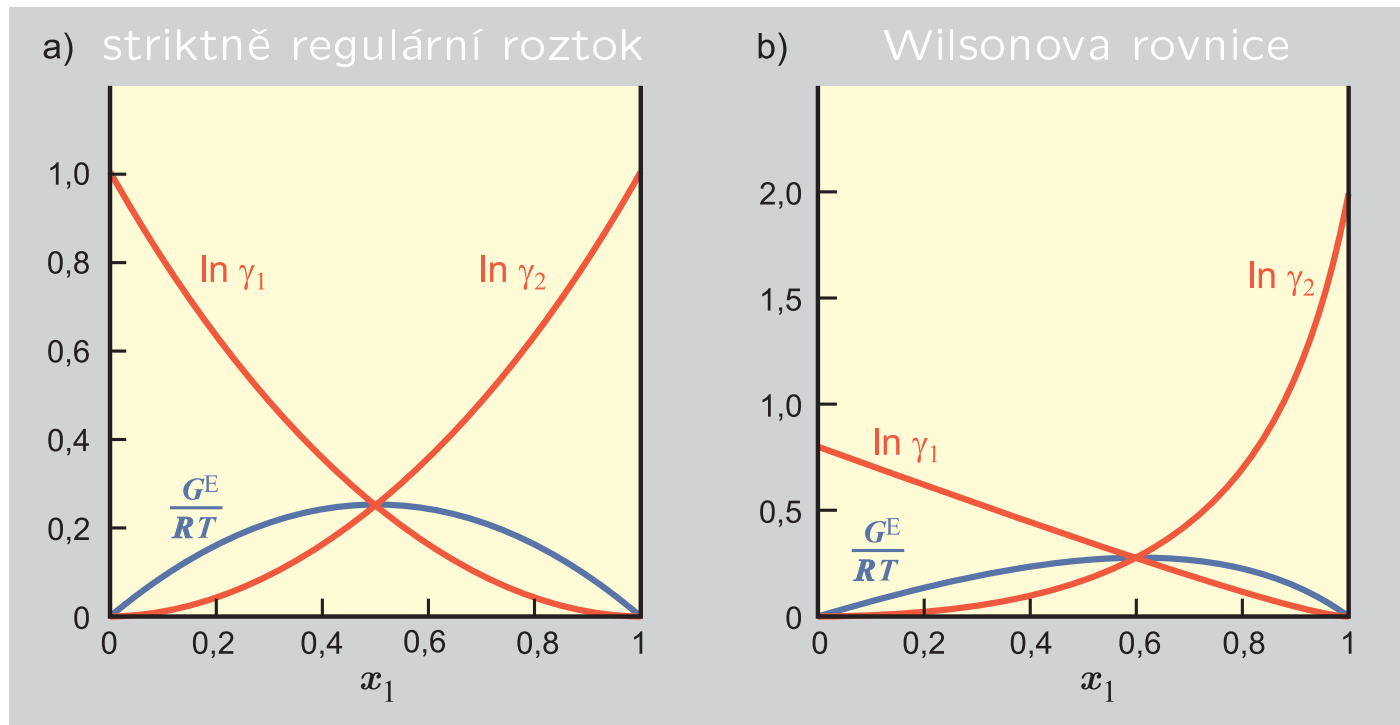


$$G^E = bx_1x_2 = bx_1(1 - x_1)$$

extenzivní veličina

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

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



Redlich-Kister:

$$G^E = x_1 x_2 \left[ b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + \dots \right]$$

Wilson:

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

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

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

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

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

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

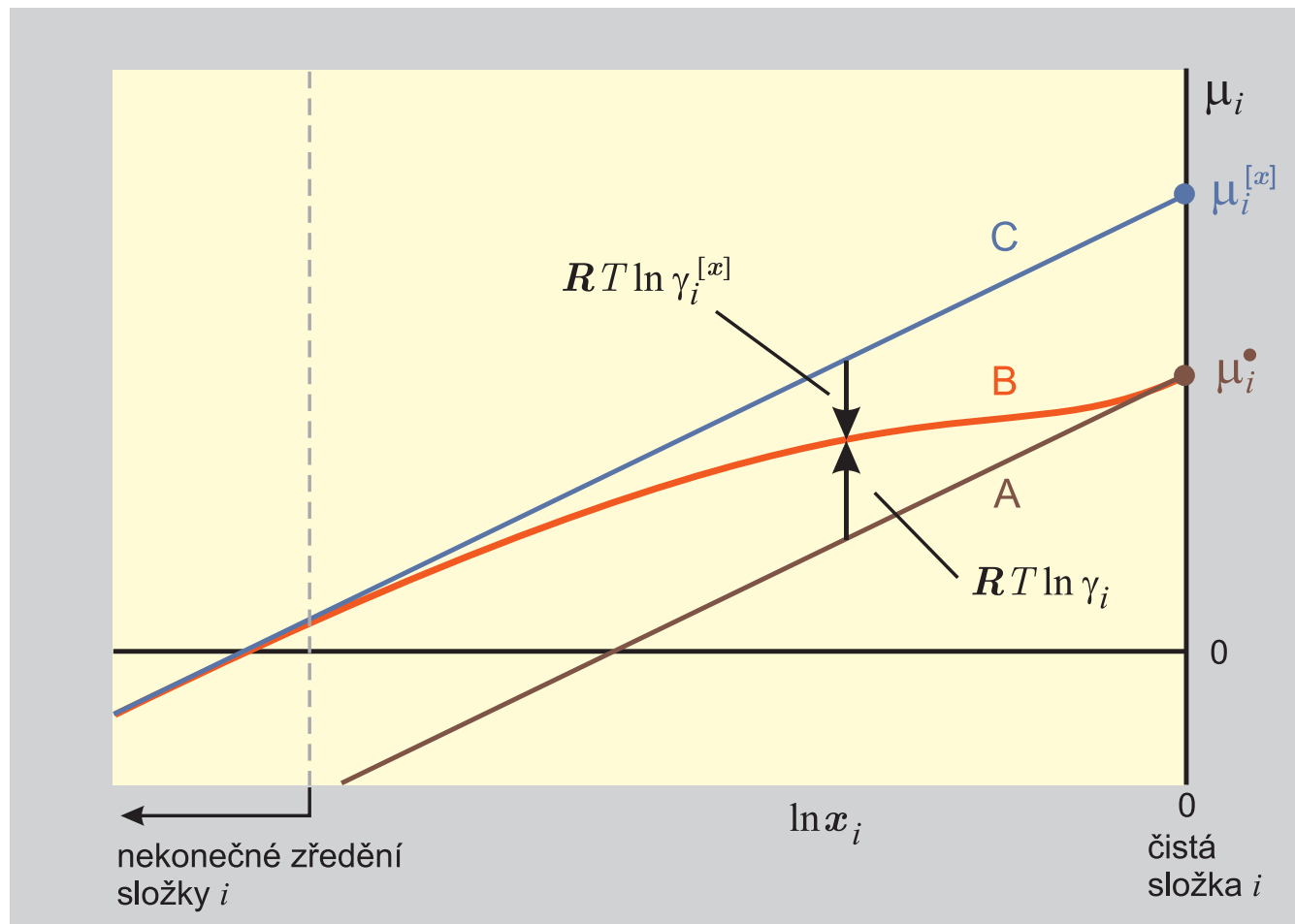
Např. pro binár (po „dělení“  $dx_1$ ):

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

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

Dva důvody:

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





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

↙ přesněji  $\gamma_i^\bullet$

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

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  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

---

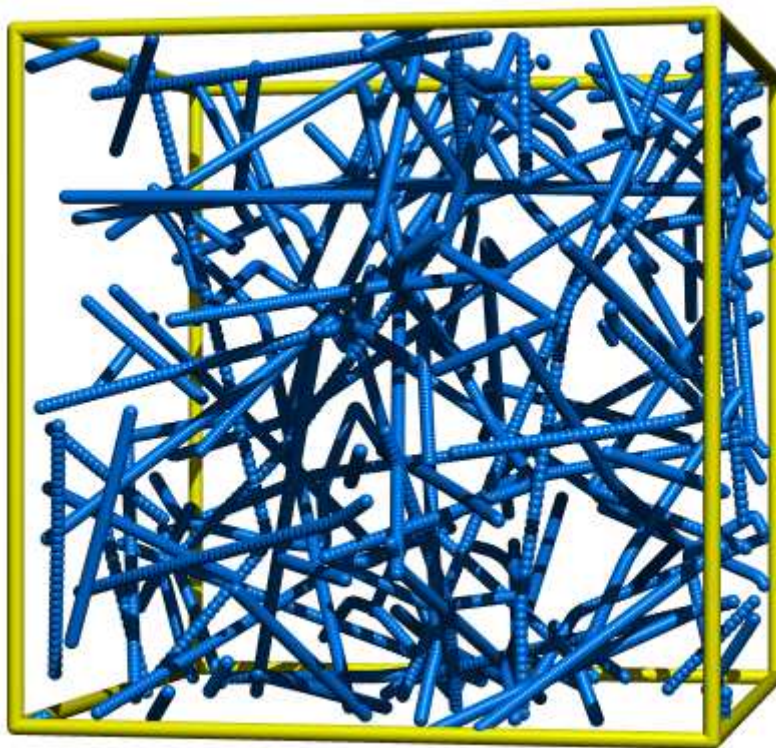
$$\mu_i = \mu_i^{[m]} + RT \ln \frac{m_i}{m^{\text{st}}} + RT \ln \gamma_i^{[m]}$$

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

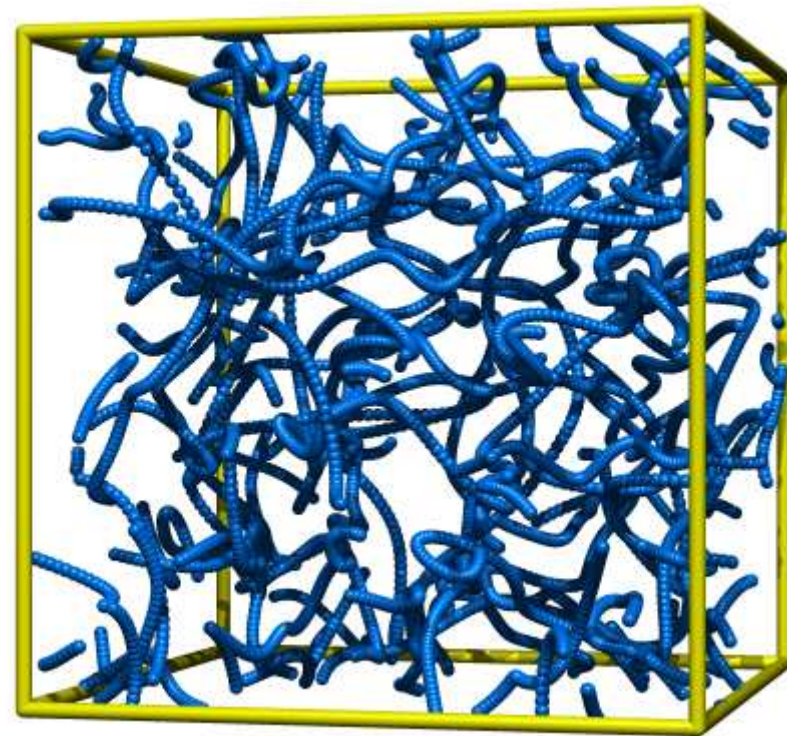
# Ionty

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 <sup>s.11</sup><sub>m05</sub>

Zjednodušující předpoklady:

- rozpouštědlo je homogenní dielektrické kontinuum
- ionty (může být několik druhů) aproximujeme tuhou nabitou kuličkou o průměru  $\sigma$ ; 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  $ze\phi \ll k_B T$  (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 s.12 m05

Výsledky:

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

stínění

Debyeova délka (velikost iontové atmosféry):

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

Aktivitní koeficient iontu:

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

$$A = \frac{e^3 N_A^2 \sqrt{2}}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} \quad (= 1.176 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ pro vodu } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

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

● Použitelnost do zhruba  $I_c = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$



Obecně:



Elektroneutralita ( $z_K > 0$ ,  $z_A > 0$ ):

$$\nu_K z_K = \nu_A z_A$$

$\Rightarrow \gamma_K$  a  $\gamma_A$  nejsou samostatně měřitelné  
(přesněji: běžnými makroskopickými metodami)

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

$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_K \mu_K + \nu_A \mu_A}{\nu_K + \nu_A}$$

Střední aktivita ( $\nu = \nu_K + \nu_A$ )

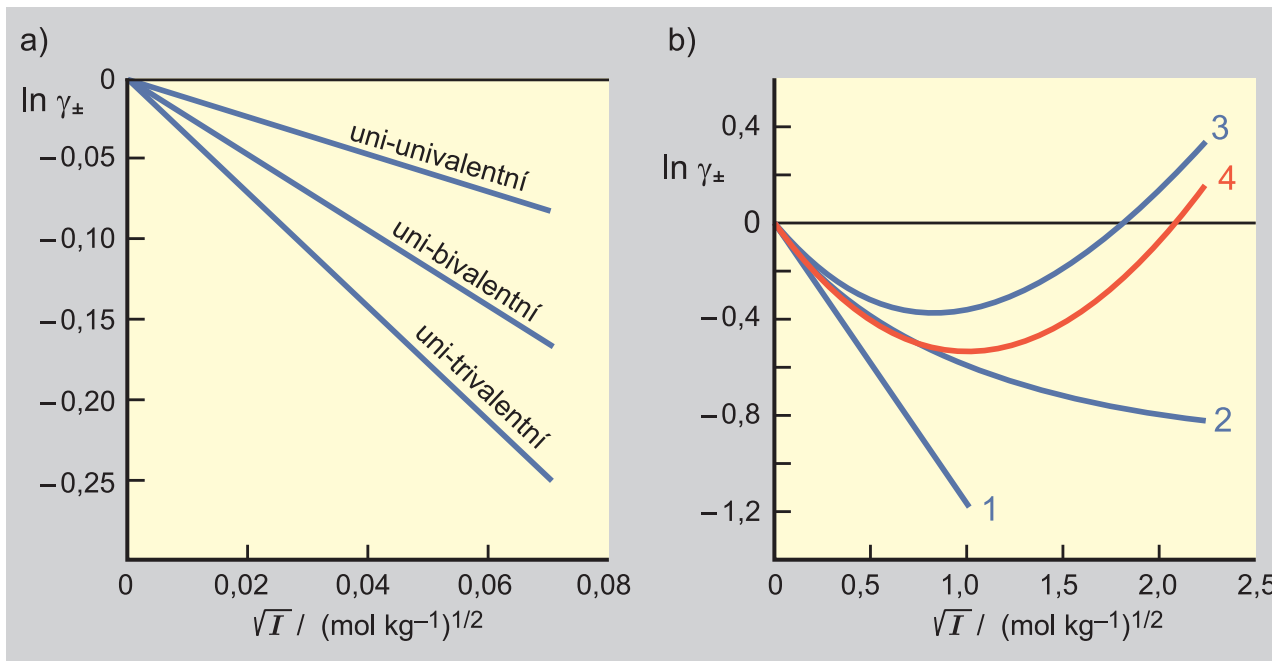
$$a_{2\pm} = \sqrt[\nu]{a_K^{\nu_K} a_A^{\nu_A}}$$

Střední aktivitní koeficient

$$\gamma_{2\pm} = \sqrt{\nu_K \nu_A} \gamma_K^{\nu_K} \gamma_A^{\nu_A}$$

$$\ln \gamma_{2\pm} = -z_A z_K A \frac{\sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}} + bz_A z_K I$$

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



$a = 0, b = 0$

⊙ NaCl

⊙ NaCl

1:  $a = 0,$   
 $b = 0$

2:  $a = 1 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2},$   
 $b = 0$

3:  $a = 1 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2},$   
 $b = 0.3 \text{ kg mol}^{-1}$

4: experiment

## Vypočtete

- střední aktivní koeficient iontů v  $\odot$   $\text{CaCl}_2$ ,  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   
12.0
- střední aktivní koeficient iontů v  $\odot$   $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
je-li stupeň disociace  $\alpha = 0.013$   
096.0
- aktivní koeficient protonů v  $\odot$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ , je-li  
disociace do 1. stupně úplná a do 2. stupně 60 %  
658.0