

## 2. APLIKACE I. a II. VĚTY TERMODYNAMIKY NA FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ PŘEMĚNY A SYSTÉMY V ROVNOVÁŽE

### 2.1. Základní pojmy - parciální molární veličiny

Pro popis vícesložkových soustav je třeba zavést tzv. parciální molární veličiny.

#### Parciální molární objem

Definice

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

Parciální molární objem  $i$ -té složky ve směsi udává, jak se změní celkový objem směsi  $V$  při přidání 1 mol  $i$ -té složky do velkého nadbytku této směsi (tak, aby změna složení směsi byla při přidavku 1 mol dané složky zanedbatelná). Změna objemu může být i záporná!

Pro binární směs obsahující  $n_A$  mol látky A a  $n_B$  mol látky B závisí celkový objem soustavy na tlaku, teplotě a látkovém množství daných složek

$$V = f(p, T, n_A, n_B).$$

Při konstantním tlaku a teplotě můžeme psát

$$dV_{p, T} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B$$

a pro celkový objem

$$V = \int_0^{n_A} v_A dn_A + \int_0^{n_B} v_B dn_B.$$

Integrací při konstantním složení dostaneme

$$V = \nu_A n_A + \nu_B n_B.$$

### Chemický potenciál $\mu$

je definován jako parciální molární Gibbsova energie

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

Chemický potenciál  $i$ -té složky tedy vyjadřuje, jak se změní Gibbsova energie systému, přidáme-li do něho (při konstantním  $p$ ,  $T$  a množství všech ostatních složek) 1 mol  $i$ -té složky.

Pro otevřený systém, tedy systém s proměnlivým složením, který obsahuje  $s$  složek, je Gibbsova energie funkcí  $G = f(p, T, n_1 \dots n_s)$  a pro její úplný diferenciál platí

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2 \dots n_s} dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{T, p, n_1 \dots n_{s-1}} dn_s$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^{i=s} \mu_i dn_i$$

$$G = H - TS = U + pV - TS \Rightarrow U = TS - pV + G$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^{i=s} \mu_i dn_i$$

zobecněná spojená matematická formulace I. a II. věty TD pro otevřené soustavy

Pro konstantní objem  $V$  a entropii  $S$  dostaneme

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}}$$

Stejným způsobem lze ukázat

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_{j \neq i}}$$
$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}}$$

Chemický potenciál  $i$ -té složky tedy vyjadřuje, jak se změní nejen  $G$ , ale i ostatní extenzivní stavové funkce  $U, H, A$  systému, přidáme-li do něho 1 mol  $i$ -té složky, ovšem při různých podmínkách.

### Chemický potenciál ideálního plynu

U čistých látek je chemický potenciál totožný s molární Gibbsovou energií

$$\mu = G_m.$$

V jednosložkové soustavě tedy platí

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$

$$d\mu = V_m dp$$

$$\int_{\mu^\circ}^{\mu} d\mu = \int_{p^\circ}^p V_m dp,$$

kde  $\mu^\circ$  odpovídá chemickému potenciálu čisté látky při standardním tlaku. Daná látka se tedy nachází ve svém standardním stavu a  $\mu^\circ$  se proto označuje jako standardní chemický potenciál.

Je-li soustava tvořena ideálním plynem, pak při konstantní teplotě dostaneme

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Ve směsi ideálních plynů pro chemický potenciál  $i$ -té složky platí

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ},$$

ve kterém je celkový tlak  $p$  nahrazen parciálním tlakem  $i$ -té složky  $p_i$ .

### Chemický potenciál reálného plynu

Pro reálný plyn byla zavedena nová veličina - fugacita  $f$  - vztahem

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ}.$$

(Jedná se o vztah formálně shodný se vztahem pro chemický potenciál ideálního plynu. Cenou za toto zjednodušení je různá volba standardního stavu).

Vzhledem k tomu, že chování každého plynu se při velmi nízkých tlacích blíží chování ideálnímu, musí vztah pro chemický potenciál reálného plynu přejít za těchto podmínek na vztah platný pro ideální plyn. Musí tedy platit

$$\text{pro } p \rightarrow 0 \quad \frac{f}{p} = 1.$$

Při vyšších tlacích však tento poměr není jednotkový a označuje se jako fugacitní koeficient  $\phi$ . Pro fugacitu tedy platí

$$f = \phi p, \text{ pro } p \rightarrow 0 \quad \phi = 1.$$

Fugacitu si lze představit jako korigovaný tlak, má stejný rozměr jako tlak.

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \phi.$$

**Standardní stav reálného plynu se volí jako hypotetický stav, ve kterém má plyn tlak  $p^\circ$  a chová se ideálně.**

## Chemický potenciál složek v kapalně směsi

Gibbsova energie a tedy i chemický potenciál u kondenzovaných fází (kapalných a tuhých) je jen nepatrně ovlivněna tlakem. U kapalných směsí či roztoků nás bude více zajímat závislost chemického potenciálu na složení směsi. Odvození této závislosti vychází z podmínky fázové rovnováhy. V soustavě panuje fázová rovnováha, jestliže pro každou složku platí, že její chemický potenciál je ve všech fázích stejný (podrobněji v kapitole Fázové rovnováhy). V soustavě, ve které koexistují dvě fáze I, II, tedy pro  $i$ -tou složku platí

$$\mu_{i,I} = \mu_{i,II}.$$

Pro čistou kapalinu A v rovnováze s její párou, dostaneme podmínku fázové rovnováhy ve tvaru

$$\mu_{A,l}^* = \mu_{A,g}^*,$$

kde hvězdička \* značí čistou látku. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze pro  $\mu_{A,g}^*$  platí

$$\mu_{A,g}^* = \mu_{A,g}^\circ + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ},$$

kde  $p_A^*$  značí rovnovážný tlak par (tenzi par) složky A při teplotě  $T$ . Sloučením posledních dvou rovnic získáme

$$\mu_{A,l}^* = \mu_{A,g}^\circ + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ}.$$

Bude-li soustava obsahovat více složek, potom za rovnováhy musí platit pro kteroukoliv složku, tedy i pro složku A

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,g}.$$

Stejným postupem jako v předchozím případě dostaneme

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,g}^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ},$$

kde  $p_A$  značí parciální tlak složky A nad roztokem při teplotě  $T$ . Odečtením rovnic pro chemický potenciál složky A v kapalně směsi a čisté kapalně složky A dostaneme

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}.$$

Tento vztah platí pro složku v kapalně směsi, ať se tato směs chová ideálně či nikoliv.

Pro ideální kapalně směsi (charakterizované shodnými mezimolekulárními interakcemi mezi jakýmkoliv dvěma molekulami) platí Raoultův zákon, podle kterého parciální tlak dané složky nad

roztokem  $p_i$  je přímo úměrný molárnímu zlomku této složky v roztoku  $x_i$  a konstantou úměrnosti je tenze páry dané složky  $p_i^*$

$$p_i = p_i^* x_i .$$

Raoultův zákon

Dosazením Raoultova zákona do předchozí rovnice získáme vztah

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln x_A ,$$

který však již platí pouze **pro složku v ideální kapalně směsi**.

**Zvolíme-li za standardní stav složky v ideální kapalně směsi čistou složku při standardním tlaku,**

bude  $\mu_{A,l}^* \equiv \mu_{A,l}^\circ$  a pro chemický potenciál složky A v kapalně ideální směsi budeme mít formálně stejný tvar jako pro chemický potenciál ideálního plynu.

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^\circ + RT \ln x_A$$

Pro vyjádření **chemického potenciálu složky v reálné kapalně směsi** zavedeme novou veličinu - **aktivitu  $a$**  vztahem podobným Raoultovu zákonu

$$\frac{p_i}{p_i^*} = a_i .$$

(Přesněji se aktivita definuje jako poměr fugacit nikoliv tlaků.) Pro chemický potenciál složky A v reálné kapalně směsi dostaneme

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^\circ + RT \ln a_A .$$

V ideální kapalně směsi (roztoku) platí Raoultův zákon pro kteroukoliv složku a jakékoliv složení směsi. I v reálném roztoku lze Raoultův zákon použít, ale pouze pro složku v nadbytku (rozpuštědlo), tedy

$$\text{pro } x_i \rightarrow 1 \quad \frac{a_i}{x_i} = 1 .$$

Obecně však tento poměr není jednotkový a označuje se jako aktivitní koeficient  $\gamma_i$ . Pro aktivitu  $i$ -té složky tedy platí

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad \text{pro } x_i \rightarrow 1 \quad \gamma_i = 1$$

Aktivitu si lze tedy představit jako korigovaný molární zlomek. Aktivita je definována jako veličina bezrozměrná.

Z uvedeného vyplývá, že **standardním stavem pro složku v nadbytku (rozpuštědlo) je čistá složka při standardním tlaku.**

Jiným způsobem je ovšem třeba volit standardní stav pro rozpuštěnou látku. Chování rozpuštěné látky B se blíží ideálnímu chování ve velmi zředěných roztocích, tedy pro  $n_B \ll n_A$ . Pro molární zlomek složky B pak lze přibližně psát

$$x_B \cong c_{m,B} M_A,$$

respektive

$$x_B \cong c_B \frac{M_A}{\rho_A}.$$

Molární zlomek rozpuštěné látky je tedy úměrný molální respektive molární koncentraci této látky. Pro rozpuštěnou látku je vhodné zavést aktivitu jako korigovanou koncentraci (molální či molární) a zvolit odpovídajícím způsobem standardní stav. Aktivita jakožto bezrozměrná veličina se vztahuje k relativní molální resp. molární koncentraci vztahy

$$a_B = \gamma_B c_{m,B,rel}, \text{ kde } c_{m,B,rel} = \frac{c_{m,B}}{c_m^\ominus}, c_m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ a } \gamma \rightarrow 1 \text{ pro } c_{m,B} \rightarrow 0,$$

$$a_B = \gamma_B c_{B,rel}, \text{ kde } c_{B,rel} = \frac{c_B}{c^\ominus}, c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ a } \gamma \rightarrow 1 \text{ pro } c_{m,B} \rightarrow 0,$$

Symbole  $c_m^\ominus$  a  $c^\ominus$  označují standardní molální a molární koncentrace. Pro rozpuštěnou látku tedy dostaneme

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{c_{m,B}}{c_m^\ominus} + RT \ln \gamma_B$$

respektive

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} + RT \ln \gamma_B.$$

**Za standardní stav rozpuštěné látky se volí hypotetický stav, kdy má rozpuštěná látka jednotkovou koncentraci (molální resp. molární) a přitom se chová ideálně.**

Poznámka: byly zavedeny tři různé aktivity a tomu odpovídající tři aktivitní koeficienty, pro které se nezavádějí různé symboly. Nebude-li uvedeno jinak, budeme při použití symbolů  $a$  a  $\gamma$  mít na mysli aktivitu a aktivitní koeficient vztahující se k molární koncentraci.