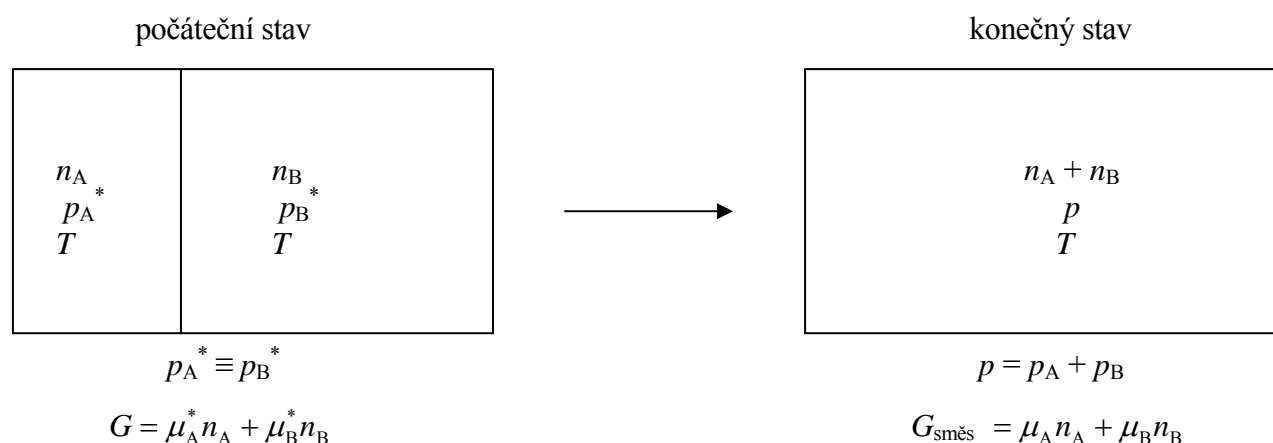


## 2.2. Termodynamika míšení

### Míšení plynů

Míšení plynů probíhá samovolně, a tedy při konstantní teplotě a tlaku musí být tento děj provázen snížením Gibbsovy energie.

Důkaz pro ideální plyny:



Změna Gibbsovy energie při tomto ději = **směšovací Gibbsova energie**  $\Delta_{\text{mix}}G$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \mu_A n_A + \mu_B n_B - \mu_A^* n_A - \mu_B^* n_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A \left( \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) + n_B \left( \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) - n_A \left( \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ} \right) - n_B \left( \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\circ} \right)$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p_B^*}$$

$$p_A^* \equiv p_B^* \equiv p$$

$$\frac{p_A}{p} = x_A \quad \frac{p_B}{p} = x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

$$n = n_A + n_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n(x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B)$$

$$x_A < 1, x_B < 1 \Rightarrow \Delta_{\text{mix}}G < 0$$

Závěr:

- Plyny se samovolně mísí v jakýchkoliv poměrech, jsou tedy dokonale mísitelné.
- Směšovací Gibbsova energie je přímo úměrná teplotě a nezávisí na tlaku.

### Směšovací entropie $\Delta_{\text{mix}}S$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_{\text{mix}}S$$
$$\Delta_{\text{mix}}S = -\frac{\partial}{\partial T} [nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)]$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S > 0$$

### Směšovací entalpie $\Delta_{\text{mix}}H$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S$$
$$\Downarrow$$

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0$$

Míšení plynů není provázeno žádným tepelným efektem. Jedinou hnací silou samovolného míšení je vzrůst entropie systému.

### Míšení kapalin - vznik ideálních směsí

$$\Delta_{\text{mix}}G = \mu_A n_A + \mu_B n_B - \mu_A^* n_A - \mu_B^* n_B$$
$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln x_B) - n_A \mu_A^\circ - n_B \mu_B^\circ$$
$$n = n_A + n_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n(x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B)$$

$\Downarrow$

stejný vztah jako pro míšení plynů  $\Rightarrow$  stejné závěry i další vztahy

## Směšovací objem $\Delta V_{\text{mix}}$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p} \right)_T = \Delta_{\text{mix}} V$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

Při vzniku ideální kapalné směsi nedochází k žádným objemovým změnám.

## Míšení kapalin - vznik reálných směsí

V reálné kapalné směsi jsou interakce A-A, A-B a B-B rozdílné. Při vzniku směsi z čistých složek jsou původní interakce nahrazovány novými, slabšími či silnějšími, což může vést

- \* ke změně entalpie  $\Delta_{\text{mix}} H \neq 0$
- \* ke změně objemu  $\Delta_{\text{mix}} V \neq 0$
- \* ve změně entropie se může projevit vznik "clusterů".

Jestliže  $\Delta_{\text{mix}} H > 0$  a vzrůst entropie nebude díky vzniku clusterů příliš výrazný, může být směšovací Gibbsova energie kladná  $\Delta_{\text{mix}} G > 0 \Rightarrow$  samovolně bude probíhat proces opačný - tedy separace složek - takové kapaliny se označují jako nemísitelné. Jinou alternativou jsou omezeně mísitelné kapaliny, tedy kapaliny, které se samovolně mísí pouze v určitém rozsahu koncentrací.

## 2.3. Fázové rovnováhy

Budeme se zabývat heterogenními soustavami obsahujícími jednu či více složek, které spolu chemicky nereagují. V takovém případě počet složek odpovídá počtu chemických individuí (látek), kterými je soustava tvořena.

Fázová rovnováha vyjadřuje stav, kdy se nemění složení jednotlivých fází a tím se tedy nemění počet fází v soustavě.

Fázový diagram graficky znázorňuje podmínky rovnovážné existence (koexistence) fází.

### Podmínka fázové rovnováhy

Pro soustavu obsahující jednu složku (A) a dvě fáze (I, II) při konstantní teplotě a tlaku platí

$$dG_{T,p} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A^I} \right)_{T,p,n_A^{II}} dn_A^I + \left( \frac{\partial G}{\partial n_A^{II}} \right)_{T,p,n_A^I} dn_A^{II}$$
$$dG_{T,p} = \mu_A^I dn_A^I + \mu_A^{II} dn_A^{II}$$

Převědeme-li při konstantní teplotě a tlaku infinitesimální množství této látky  $dn_A$  z jedné fáze do druhé, musí být změna látkového množství v těchto fázích až na znaménko stejná

$$dn_A^I = -dn_A^{II}$$

a pro  $dG$  systému můžeme psát

$$dG_{T,p} = (\mu_A^{II} - \mu_A^I) dn_A^{II}$$

Kdy bude docházet k samovolné fázové přeměně?



$$dG_{T,p} < 0 \text{ tedy } (\mu_A^{II} - \mu_A^I) dn_A^{II} < 0:$$

- \*  $(\mu_A^{II} > \mu_A^I) \wedge dn_A^{II} < 0 \Rightarrow$  z fáze II, kde má látka A vyšší chemický potenciál, bude samovolně přecházet do fáze I
- \*  $(\mu_A^{II} < \mu_A^I) \wedge dn_A^{II} > 0 \Rightarrow$  látka A bude samovolně přecházet opět z fáze o vyšším chemickém potenciálu (I) do fáze o nižším chemickém potenciálu (II)

Kdy bude v dané soustavě panovat fázová rovnováha?



$dG_{T,p} = 0$  tedy  $\mu_A^{\text{II}} = \mu_A^{\text{I}} \Rightarrow$  bude-li mít látka A v obou fázích stejný chemický potenciál, nebude mít tendenci přecházet z jedné fáze do druhé.

Obecná podmínka fázové rovnováhy:

V soustavě bude panovat fázová rovnováha právě tehdy, když pro **každou** složku soustavy bude platit, že její chemický potenciál je ve všech fázích stejný.

### Gibbsův zákon fází (fázové pravidlo)

Gibbsův zákon fází udává kolik intenzivních stavových veličin lze v soustavě obsahující  $s$  složek a  $f$  fází měnit, aniž se změní počet fází v soustavě (v soustavě panuje fázová rovnováha). Intenzivní veličina, jejíž hodnotu lze volit, se označuje jako stupeň volnosti. Počet stupňů volnosti  $\nu$  se určí na základě této úvahy:

Má-li sada  $m$  lineárních rovnic pro  $n$  neznámých řešení, pak má jednoznačné řešení pro  $m = n$  a nekonečně mnoho řešení pro  $m < n$ , kde  $(n - m)$  udává počet volitelných parametrů. Určit počet stupňů volnosti pro danou soustavu tedy znamená, určit rozdíl mezi počtem všech intenzivních stavových proměnných popisujících danou soustavu a počtem rovnic, kterými jsou tyto proměnné svázány, chceme-li, aby v soustavě panovala fázová rovnováha.

Intenzivní proměnné popisující soustavu o  $s$  složkách a  $f$  fázích  $\Rightarrow$  počet intenzivních proměnných

tlak, teplota a molární zlomky všech složek ve všech fázích  $2 + s f$

Rovnice, kterými jsou tyto proměnné svázány:

- rovnice popisující podmínku fázové rovnováhy  $\Rightarrow$  počet rovnic

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{\text{I}} = \mu_1^{\text{II}} = \dots = \mu_1^{\text{f}} \\ \mu_2^{\text{I}} = \mu_2^{\text{II}} = \dots = \mu_2^{\text{f}} \\ \vdots \\ \mu_s^{\text{I}} = \mu_s^{\text{II}} = \dots = \mu_s^{\text{f}} \end{array} \right\} s(f-1)$$

- rovnice plynoucí z definice molárních zlomků

⇒

počet rovnic

$$\left. \begin{array}{l} x_1^I + x_2^I + \dots + x_s^I = 1 \\ x_1^{II} + x_2^{II} + \dots + x_s^{II} = 1 \\ \vdots \\ x_1^f + x_2^f + \dots + x_s^f = 1 \end{array} \right\}$$

$f$

Počet stupňů volnosti:

$$v = 2 + s f - [s(f - 1) + f]$$

Gibbsův zákon fází

$$v + f = s + 2$$