

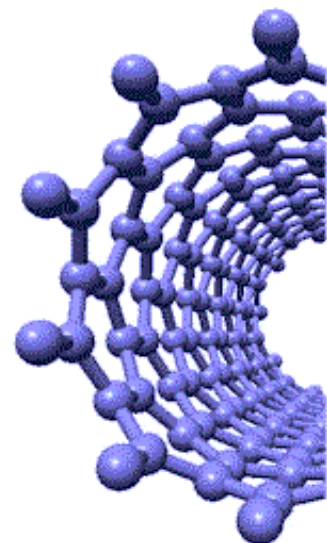


TECHNICKÁ
UNIVERZITA
V LIBERCI

Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

nano.tul.cz

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů
na Technické univerzitě v Liberci



Termodynamika roztoků

Ideální směs

Směsi u nichž platí Amagatův zákon

$$V_m = \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i}$$

se nazývají ideální směsi. Obdobný aditivní vztah platí pro vnitřní energii, entalpii, tepelné kapacity. Pro entropii, Gibbsovu a Helmholtzovu energii je u ideální směsi

$$S_m = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad G_m = \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad F_m = \sum_{i=1}^k x_i F_{m,i} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

Směšovací veličiny

Jsou pro libovolnou extenzivní veličinu Y dány vztahem (index $M = \text{mixing}$)

$$Y_m = \sum_{i=1}^k x_i Y_{m,i} + Y^M$$

Dodatkové veličiny

index $E = \text{excess}$

$$Y_m = Y_{m,\text{id. smes}} + Y^E$$

Častěji se pro vyjadřování reálného chování směsí používá dodatkových veličin, které v sobě neobsahují ideální směšovací členy pro S , G , F .

Parciální molární veličiny (PMV)

PMV odpovídají vlastnostem složky ve směsi. Jsou dány vztahem

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

S PMV lze pracovat stejně jako s veličinami čistých látek – odpovídají ovšem složkám ve směsi. Pro PM Gibbsovu energii se používá speciální označení **chemický potenciál**, popř. **chemická afinita** (symbol μ_i). PMV nejsou nezávislé, u k -složkového systému je jich vzájemně nezávislých $k-1$. Např. u dvousložkové směsi platí

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

Vyhodnocení PMV pak záleží na vztahu, který popisuje závislost $Y_m = Y_m(x_1)$ – závislost na x_2 již není třeba znát. Tyto vztahy v závislosti na složení se zpravidla zapisují pro dodatkovou Gibbsovu energii, např. Redlichova-Kisterova rovnice pro binární systém je

$$G^E = x_1 x_2 [B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots]$$

Pokud jsou parametry C , D ,... nulové, redukuje se Redlichova-Kisterova rovnice na tzv. regulární roztok. Parametry vztahu je nutné určovat z experimentálních dat, závisí na teplotě a tlaku. I pro dodatkové veličiny platí běžné termodynamické relace, tedy např. pro dodatkový objem v Redlichově-Kisterově vztahu

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_T = x_1 x_2 \left[\left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_T (x_1 - x_2) + \left(\frac{\partial D}{\partial p} \right)_T (x_1 - x_2)^2 + \dots \right]$$

Chemický potenciál

Závislost μ_i na teplotě a tlaku je analogická jako v případě čistých látek

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_i \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_i$$

Pokud do druhého vztahu za PM objem dosadíme ze stavové rovnice ideálního plynu ($\bar{V}_i = RT/p_i$ kde p_i je parciální tlak), získáme

$$d\mu_i = RT \frac{dp}{p_i} \quad \text{a integrací pak} \quad \mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}$$

Zobecnění posledního vztahu navrhl Lewis: pokud místo parciálního tlaku dosadíme jinou veličinu, která se obecně od tlaku liší, budeme rovnici moci použít i pro reálné systémy. Touto veličinou je **fugacita**

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

Chemický potenciál pak závisí na fugacitě složky a na její fugacitě ve (zvoleném výchozím) standardním stavu (index °). Ekvivalentně lze vztah přepsat pomocí další proměnné, **aktivity**

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i$$

Aktivita je bezrozměrné číslo, které vyjadřuje jak se liší chování složky za daných podmínek od jejího chování ve zvoleném standardním stavu. Aktivita tedy závisí na volbě standardního stavu a bez jeho uvedení nemá smysl.

Standardní stavy

Volba standardního stavu je v zásadě libovolná, měla by ovšem být co nejužitečnější: měli bychom dobře znát chování systému ve standardním stavu (μ_i°) a zároveň by standardní stav měl být co nejbližší stavu reálnému (aktivita pak hraje malou roli). Z těchto praktických důvodů se volí různě pro různé systémy:

- U **směsí plynů** je to čistá plynná složka ve stavu ideálního plynu za teploty systému. Standardní fugacita je v tomto případě rovna standardnímu tlaku a pro aktivitu složky ve směsi platí

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} = \frac{x_i p}{p^\circ} \gamma_i \quad \lim_{\substack{x_i \rightarrow 1 \\ p \rightarrow p^\circ}} \gamma_i = 1$$

Veličina γ_i je aktivitní koeficient, který je přímou mírou odlišnosti chování v daném a standardním stavu (ve standardním stavu je vždy roven jedničce).

- U **směsí kapalin a tuhých látek** volíme standardní stav čistá složka za teploty a tlaku systému

$$a_i = x_i \gamma_i \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

U tuhých látek, netvořících tuhé roztoky, vede tento standardní stav k aktivitě rovné 1.

- U **zředěných roztoků** volíme pro rozpuštěné složky standardní stav jednotkové koncentrace, extrapolované na nekonečné zředění. Tato volba je *asymetrická* (pro rozpouštědlo volíme běžný standardní stav čisté složky) a *hypotetická* (roztok o jednotkové koncentraci, který se ovšem chová jako nekonečně zředěný nemůžeme experimentálně realizovat)

$$a_i = X_i \gamma_i^{[X]} \quad \lim_{X_i \rightarrow 0} \gamma_i^{[X]} = 1$$

kde X je bezrozměrná koncentrační veličina – molární zlomek, molarita nebo molalita (počet molů rozpuštěné složky na kilogram rozpouštědla). Všechna vyjádření jsou ekvivalentní a lze je navzájem přepočítat.

Aktivitní koeficienty

Kromě vlastností ve standardním stavu jsou nezbytné pro popis termodynamických vlastností směsí. Experimentálně se získávají především z dat o fázových rovnováhách. Ke korelaci může posloužit např. Redlichova-Kisterova rovnice: srovnáním vztahů pro dodatkovou Gibbsovu energii a pro chemický potenciál vyplývá pro aktivitní koeficient

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

Odhadové metody: Pro kapalně směsi neelektrolytů se používá příspěvkové metody UNIFAC Gmehling J., Li J., Schiller M.: Ind. Eng. Chem. Res., 32, 178, 1993.

Pro roztoky elektrolytů je odhad středního aktivitního koeficientu možný z Debyovy-Hückelovy teorie

$$\ln \gamma_{\pm}^{[m]} = -|z_+ z_-| A_\Phi \left(\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right)$$

kde A_Φ je parametr závislý na T , p a na rozpouštědle (pro vodu při 25 °C $A_\Phi = 0,3915$ (kg/mol)^{1/2}) a parametr b je podle Pitzera konstantní, $b = 1,2$ (kg/mol)^{1/2}. I je iontová síla roztoku, $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$.