

CHEMICKÝ POTENCIÁL

Dosud uvedené vztahy platily pro uzavřené soustavy (tj. pro soustavy o staříém složení).

Otevřená soustava: změnami složení otevřené soustavy jsou způsobeny změny její vnitřní energie.

Definice: $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$ látková množství všech složek kromě i -té

chemický' látkové množství
potenciál i-te' složky
i-te' složky

(intenzivní veličina.)

Význam chem. potenciálu:

a) Fázové rovnováhy: za rovnováhy je chemický potenciál každé látky ve všech fázích stejný. Pokud jde není stejný, snaží se soustava rovnováhy dosáhnout např. difuzí, odparováním,...

b) Chemické rovnováhy:

Afinita (= ochota probíhat) chemické reakce:

$$\bar{A} = - (\gamma \mu_C + \delta \mu_D - \alpha \mu_A - \beta \mu_B)$$

Reakce samovolně běží na tu stranu, kde $\bar{A} > 0$, tak dlouho, dokud \bar{A} neklesne na $\bar{A} = 0$ (tj. dokud nedosáhne rovnováhy).

(soustava)

Chemický potenciál ideálního plynu

Probrat zem
chem. potenciál
Složg reálné směsi.

T13

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p$$

Důkaz: Brdička, Dvořák: Základy fyzikální chemie
Academia (Praha 1977) - str. 412

μ° ... standardní chem. potenciál. Závisí na teplotě, nezávisí na tlaku. Udává chem. potenciál ideálního plynu při jednotkovém tlaku (v tomto případě)

R (K) ... teplota, p (Pa) ... tlak, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 n ... tzv. relativní tlak. Např. podíl $\frac{p}{p_{\text{STAND}}}$.

Chem. potenciál reálného plynu μ

Využijeme fugacitu f . (fugacita = korigovaný tlak)

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f$$

μ° ... chem. potenciál reálného plynu při jednotkové fugacitě

Chem. potenciál složky ideální směsi (v libovolné fázii)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

x_i ... molární zlomek i-tej složky ($= p_i/p_i^\circ$)

μ_i° ... chem. potenciál čisté i-tej složky

\sum_i (Plyn: $\mu_i = \text{chem. potenciál i-teho plynu, který je v rovnovaze s čistou i-tou kapalinkou}$, Nottou)

Chem. potenciál složky reálné směsi

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i$$

$$f_i = f_i^\circ \cdot a_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (f_i^\circ \cdot a_i)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$\mu_i^\circ$$

f_i ... fugacita i-tej složky. $a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$

f_i° ... \rightarrow čisté -- -- --

a_i ... aktivita i-tej \rightarrow bezrozměrná
Veličina definována pomocí součinu koncentrací všech sloučenin v rovnovaze s čistou i-tou kapalinkou

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

μ_i° ... chem. potenciál i-tej složky, jen o jednotkové aktivitě.

$a_i = \gamma_i^{\text{(x)}} \frac{c_i}{c_i^\circ}$ c_i ... molární koncentrace v mol l^{-1} (proto tento případ lepe použít x_i)

γ_i ... aktivitní koeficient

γ_i -li c_i malé (zředěný roztok), je $\gamma_i \rightarrow 1$
 $\gamma_i \approx 1$ tedy $a_i = c_i$ $\Rightarrow x_i \approx 1$ (až $x_i = x_p$)

Kalorimetrie - viz lab. cvič.

Tp

= věda zabývající se měřením tepelných efektů nejznámějších dějů.

Kalorimetr = přístroj pro měření kalorimetrických dat. (konstrukčně složitý → v lab. cvičení improvizace - termoska + doplňující vybavení).

Obecná kalorimetrická rovnice:

$$Q_1 = Q_2$$

Q_1 ... teplo soustavě dodané

Q_2 ... → soustavou přijaté

$$Q_1 = c \cdot m \cdot \Delta T$$

c ... měrné teplo $[c] = J \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$Q_2 = \delta H_f \cdot m$$

m ... hmotnost \rightarrow " " " změna skupenského

$$Q_2 = U \cdot I \cdot \alpha t$$

U ... napětí $[U] = V$ α ... proud $[I] = A$ t ... čas $[\alpha t] = s$ \rightarrow dodané soustavě ve formě elektrické práce

c ... měrné teplo

m ... hmotnost

δH_f ... měrné skupenské teplo

U ... napětí

I ... proud

α ... čas

$$[c] = J \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$[\delta H_f] = J \text{kg}^{-1}$$

$$[U] = V$$

$$[I] = A$$

$$[\alpha t] = s$$