

CHEMICKÝ POTENCIÁL

Dosud uvedené vztahy platily pro uzavřené soustavy (tj. pro soustavy o stálém 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 potenciál i-té složky
látkové množství i-té složky

(intenzivní veličina)

Význam chem. potenciálu:

a) Fázové rovnováhy: za rovnováhy je chemický potenciál každé látky ve všech fázích stejný. Pokud μ není stejný, snaží se soustava rovnováhu dosáhnout např. difúzí, odpařováním, ...

b) Chemické rovnováhy:

Afinita (= ochota probíhat) chemické reakce:

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

$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

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

Prábrat sm.
chem. potenciál/
Směs reálné směsi

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

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)

$T(K)$... teplota, p ... tlak, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 p ... tzv. relativní tlak. Např. podíl $\frac{p_{\text{skut.}}}{p_{\text{stand.}}}$

Chem. potenciál reálného plynu

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 fázi)

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

x_i ... molární zlomek i -té složky ($= p_i/p_i^*$)

μ_i^* ... chem. potenciál čisté i -té složky

NE [(Plyny: $\mu_i =$ chem. potenciál i -tého plynu, který je v rovnováze s čistou i -tou kapalinou.
 Důkaz

Chem. potenciál složky reálné směsi

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

zavádíme aktivitu a_i : $f_i = f_i^* a_i$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln (f_i^* a_i)$$

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^{\circ} + RT \ln f_i^*}_{\mu_i^*} + RT \ln a_i$$

f_i ... fugacita i -té složky, $a_i = \frac{f_i}{f_i^*}$

f_i^* ... čisté i -té \leftarrow

a_i ... aktivita i -té \leftarrow

bezrozměrná
 Veličiny definovány na podobě součinu či podílu aktiv. \leftarrow
 jsou \leftarrow

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

μ_i^* ... chem. potenciál i -té složky o jednotkové aktivitě.

$a_i = \gamma_i c_i^{(x_i)}$ c_i ... molární konc. látky v O (pro tento případ lépe použít x_i)

γ_i ... aktivita koeficient

γ_i ... c_i malá (zředěný roztok), je $\gamma_i \xrightarrow{H.2.} 1$
 $\xrightarrow{R.2.}$ $\xrightarrow{H.2.}$
 $a_i \xrightarrow{H.2.} 1$ tedy $a_i = c_i$ \Rightarrow X rozpuštěná $\Rightarrow 1$ ($a_i = x_i$)

Kalorimetrie - viz lab. cvič.

74

= věda zabývající se měřením tepelných efektů nejrizanějších dějů.

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

Obecná kalorimetrická rovnice:

$$Q_1 = Q_2$$

Q_1 ... teplo soustavě dodané

Q_2 ... - " - soustavou přijaté

$Q_T = c \cdot m \cdot \Delta T$... teplo potřebné na ohřátí látky v daném skupenství
 $Q_f = \Delta H_f \cdot m$... " " " změnu skupenství
 $Q_E = U \cdot I \cdot \Delta t$... dodané soustavě ve formě elektrické práce

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

m ... hmotnost

ΔH_f ... měrné skupenské teplo

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

U ... napětí $[U] = \text{V}$

I ... proud $[I] = \text{A}$

Δt ... čas $[\Delta t] = \text{s}$