

Obr. 5.10: V rovnováze je chemický potenciál plynné formy látky A roven chemickému potenciálu její kondenzované fáze. Rovnost je zachována i v přítomnosti rozpuštěné látky. Protože chemický potenciál A v páře závisí na jejím parciálním tlaku, může být chemický potenciál kapaliny A vztažen k jejímu parciálnímu tlaku

5.1.3 Chemické potenciály kapalin

Důležité pojmy:

- (a) Raoultův zákon poskytuje vztah mezi tlakem par látky a jejím molárním zlomkem ve směsi.
- (b) Henryho zákon poskytuje vztah mezi tlakem par rozpuštěné látky a jejím molárním zlomkem ve směsi; je základem pro definici ideálního zředěného roztoku.

Pro diskusi rovnovážných vlastností kapalných směsí potřebujeme znát, jak se Gibbsova energie kapaliny mění se složením. Pro výpočet využijeme skutečnosti, že v rovnováze musí být chemický potenciál látky přítomné jako pára roven chemickému potenciálu této látky v kapalině.

5.1.3.1 Ideální roztoky

Veličiny vztahující se k čistým látkám budeme označovat horním indexem *, takže chemický potenciál čisté složky A bude psán jako μ_A^* , resp. $\mu_A^*(l)$ pokud budeme potřebovat zdůraznit, že A je kapalina. Vzhledem k tomu, že tlak par čisté kapaliny je p_A^* , z rovn. (5.14) plyne, že chemický potenciál složky A v páře (popisované jako ideální plyn) je $\mu_A^{\ominus} + RT \ln p_{rel,A}^*$ (s $p_{rel,A}^*$ interpretovaným jako relativní tlak, $p_{rel,A}^* = p_A / p^{\ominus}$). Tyto dva chemické potenciály jsou si v rovnováze navzájem rovny (**Obr. 5.10**), takže můžeme psát

$$\mu_A^* = \mu_A^{\ominus} + RT \ln p_{rel,A}^* \quad [*] \quad (5.19a)$$

Je-li v kapalině přítomna další látka, pak chemický potenciál složky A se změní na μ_A a její tlak par na p_A . Pára a rozpouštědlo jsou však stále v rovnováze, a tak můžeme psát

$$\mu_A = \mu_A^{\ominus} + RT \ln p_{rel,A} \quad [*] \quad (5.19b)$$

Nyní spojíme tyto dvě rovnice, abychom eliminovali standardní chemický potenciál plynu. Přepíšeme rovn. (5.19a) do tvaru $\mu_A^{\ominus} = \mu_A^* - RT \ln p_{rel,A}^*$, dosadíme tento výraz do rovn. (5.19b) a dostaneme

$$\mu_A = \mu_A^* - RT \ln p_{rel,A}^* + RT \ln p_{rel,A} = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_{rel,A}}{p_{rel,A}^*} = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \quad [*] \quad (5.20)$$

Nakonec použijeme experimentální informaci o vztahu mezi poměrem tlaků par a o složení kapaliny. Během řady svých pokusů s podobnými kapalinami (jako jsou benzen a methylbenzen) našel francouzský chemik Francois Raoult, že poměr parciálního tlaku par složky A k jejímu tlaku par v čistém stavu, p_A / p_A^* , je přibližně roven molárnímu zlomku složky A v kapalně směsi. Tím zavedl vztah, který nyní nazýváme **Raoultův zákon**

$$p_A = x_A p_A^* \quad [*] \quad (5.21) \quad \text{Raoultův zákon}$$

Tento zákon je ilustrován na **Obr. 5.11**. Některé směsi splňují Raoultův zákon dobře, obzvláště když jejich složky jsou strukturálně podobné (**Obr. 5.12**). Směsi, které splňují tento zákon v celém koncentračním intervalu od čisté složky A do čisté složky B, se nazývají **ideální roztoky**. Rovnice platné pouze pro ideální roztoky budeme označovat [*], jak je uvedeno u rovn. (5.21) – podobně označení jsme použili pro vztahy platné pro ideální plyny.

Z rovn. (5.20) a (5.21) plyne pro ideální roztok

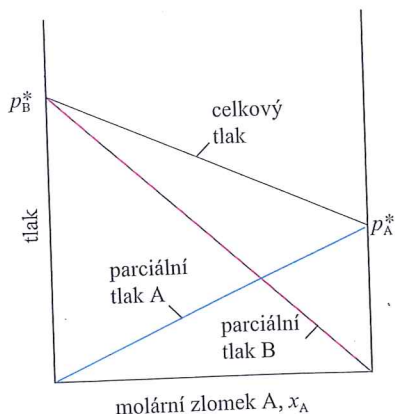
$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad [*] \quad (5.22) \quad \text{chemický potenciál složky ideálního roztoku}$$

Tato důležitá rovnice může být použita jako definice ideálního roztoku (takže spíše implikuje Raoultův zákon, než by z něj vyplývala). Ve skutečnosti je lepší definicí než rovn. (5.21), neboť nepředpokládá páru jako ideální plyn. *dosadím*

získaný =
$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

chem. potenciál látky A v kapalině vyjádřený pomocí rovnice $\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln p_{rel}$ z přednášky 9

úprava



Obr. 5.11: Celkový tlak par a dva parciální tlaky ideální dvousložkové směsi jsou úměrné molárním zlomkům složek

dosadím
$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Vyzkoušejte se sami 5.5: Vypočítejte látkovou koncentraci nasyceného roztoku (rozpuštěnost) dusíku ve vodě, která je ve styku se vzduchem při 25 °C; parciální tlaky jsou vypočítány v **Příkladě 1.3.** [0,51 mmol dm⁻³]

5.2 Vlastnosti roztoků

V tomto oddíle se budeme zabývat termodynamikou míšení kapalin. Nejdříve budeme uvažovat jednoduchý případ směsí kapalin, které tvoří ideální roztok. Tímto způsobem budeme zjišťovat termodynamické důsledky náhodného míšení molekul jednoho druhu s molekulami jiného druhu. Výpočty nám poskytnou základ pro vysvětlení odchylek od ideálního chování, které pozorujeme u reálných roztoků.

5.2.1 Kapalné směsi

Důležité pojmy:

- (a) Směšovací Gibbsova energie pro míšení dvou kapalin, které tvoří ideální roztok, se počítá stejně jako pro míšení dvou ideálních plynů. Směšovací entalpie je nulová a veškerá Gibbsova energie má původ ve směšovací entropii.
- (b) Regulární roztok je takový roztok, jehož směšovací entropie je stejná jako směšovací entropie ideálního roztoku, ale směšovací entalpie je nenulová.

Termodynamika nám dovoluje proniknout k vlastnostem kapalných směsí a několik jednoduchých myšlenek pak může sjednotit pohled na celou tuto oblast studia.

5.2.1.1 Ideální roztoky

Směšovací Gibbsova energie pro míšení dvou kapalin tvořících ideální roztok se počítá zcela stejně jako při míšení dvou ideálních plynů (**odst. 5.1.2**). Celková Gibbsova energie systému před tím, než jsou kapaliny smíšeny, je

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* \quad (5.24a)$$

Po smíšení jsou jejich chemické potenciály dány rov. (5.22) a celková Gibbsova energie je

$$G_f = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) \quad [*] \quad (5.24b)$$

Směšovací Gibbsova energie jako rozdíl mezi těmito dvěma veličinami je

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad [*] \quad (5.25)$$

kde $n = n_A + n_B$. Stejně jako pro plyny je ideální směšovací entropie dvou kapalin

$$\Delta_{\text{mix}} S = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad [*] \quad (5.26)$$

Protože $\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S = 0$, platí, že ideální směšovací entalpie je nulová. Ideální směšovací objem, tj. změna objemu při míšení, je rovněž nulový, neboť z rov. (3.53), $(\partial G / \partial p)_T = V$, plyne, že $\Delta_{\text{mix}} V = (\partial \Delta_{\text{mix}} G / \partial p)_T$, ale protože $\Delta_{\text{mix}} G$ v rov. (5.25) je nezávislá na tlaku, je její derivace podle tlaku rovna nule.

Rovnice (5.26) je totožná s rovnicí pro dva ideální plyny a všechny závěry platící pro plyny platí i zde: hnací silou míšení je nárůst entropie systému v důsledku promíšení molekul a směšovací entalpie je nulová. Musí však být zdůrazněno, že idealita roztoku znamená něco jiného než idealita plynu. V ideálním plynu nepů-

Analogie vztahu pro směs ideálních plynů z přednášky 9.

Správné použití: Na základě tohoto rozlišení (viz poslední odstavec) bývá dávana přednost termínu „dokonalý plyn“ (angl. *perfect gas*) před běžnějším termínem „ideální plyn“ (angl. *ideal gas*). V ideálním roztoku existují interakce, ale ty jsou stejné mezi různými druhy molekul. V dokonalém plynu nejenom že jsou interakce stejné, ale jsou současně i nulové. Avšak pouze málokdo toto slovní rozlišení respektuje.

5.4 Aktivity

Nyní ukážeme, jak lze upravit vztahy odvozené již dříve v této kapitole, budeme-li uvažovat odchylky od ideálního chování, se kterými jsme se setkali při vysvětlování fázových diagramů. V kap. 3 (především **Doplňující informace 3.2**) jsme poznali, že veličina nazvaná fugacita zahrnuje vliv neideality plynu způsobem, který vyžaduje jen minimální změny tvaru rovnic. Zde uvidíme, jak mohou být výrazy pro popis ideálních roztoků opět téměř nezměněny zavedením pojmu aktivita. Je však důležité uvědomit si různé definice standardních stavů aktivit a , jak jsou uvedeny v **Tab. 5.3**. Uvidíme ale, že jejich použití je mnohem snadnější než jejich definování.

Tabulka 5.3: Standardní stavy

Složka	Základ	Standardní stav	Aktivita	Limity
pevná látka nebo kapalina	-	čistá	$a = 1$	-
rozpuštědlo	Raoult	čisté rozpuštědlo	$a = p/p^*, a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ když $x \rightarrow 1$ (čisté rozpuštědlo)
rozpuštěná látka	Henry	(1) hypotetický stav čisté rozpuštěné látky	$a = p/K, a = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ když $x \rightarrow 0$
		(2) hypotetický stav rozpuštěné látky při molalitě b^0	$a = \gamma b/b^0$	$\gamma \rightarrow 1$ když $b \rightarrow 0$

Ve všech případech je $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$.

Rovnice 5.22

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A$$

koncentrace X_A

(tj. molární zlomek)
nahradíme efektivní
koncentrací a_A , nazývanou
AKTIVITA.

Analogie tlak \rightarrow fugacita

(předn. 8)
Správné použití: Zápis 0,500M-KNO₃ je zkráceným vyjádřením látkové koncentrace 0,500 mol dm⁻³, tj. v jednom dm³ roztoku je rozpuštěno 0,500 molu KNO₃. Zkrácený zápis 0,500M-KNO₃ je v praxi velmi obvyklý, může se však používat pouze v kombinaci s chemickým vzorcem rozpuštěné látky a nelze jej nikdy používat jako náhradu správného zápisu veličiny koncentrace $c = 0,500 \text{ mol dm}^{-3}$. (Pozn. překl.)

5.4.1 Aktivita rozpuštědla

začínáme rozpuštědlem, které se v id. roztoku chová Raoultovsky, použijeme RAOULTŮV zákon

Důležité pojmy:

Aktivita je „efektivní koncentrace“, která zachovává tvar výrazů pro chemický potenciál.

Obecný tvar výrazu pro chemický potenciál reálného nebo ideálního rozpuštědla je dán přímočarou úpravou rov. (5.20) (tj. $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln (p_A/p_A^*)$), kde p_A^* je tlak par čisté složky A a p_A je tlak par A, když je jednou ze složek roztoku. Jak jsme již viděli, rozpuštědlo se v ideálním roztoku chová při všech koncentracích podle Raoultova zákona a tak můžeme tento vztah psát jako rov. (5.22), tj. $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A$. Jestliže se roztok nechová podle Raoultova zákona, pak můžeme zachovat tvar tohoto vztahu tak, že napíšeme

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

definice aktivity rozpuštědla (5.48)

Veličina a_A je aktivita složky A, určitý druh efektivního molárního zlomku, stejně jako fugacita je efektivní tlak.

Protože rov. (5.20) platí pro reálný i ideální roztok (jedinou aproximací je použití tlaků místo fugacit), lze jejím porovnáním s rov. (5.48) dojít ke vztahu

$$a_A = p_A / p_A^*$$

postup při určování aktivity rozpuštědla (5.49)

Vidíme, že aktivita rozpuštědla není nic záhadného; experimentálně může být jednoduše určena změřením tlaku par a použitím rov. (5.49).

Názorný příklad: Tlak par roztoku 0,500M-KNO₃(aq) při 100 °C je 99,95 kPa, takže aktivita vody v roztoku při této teplotě je

$$a_A = \frac{99,95 \text{ kPa}}{101,325 \text{ kPa}} = 0,986 4$$

využít tlaku nasycených par nad roztokem k určení aktivity rozpuštědla

Protože všechna rozpouštědla splňují Raoultův zákon (tzn. $p_A/p_A^* = x_A$) tím lépe, čím víc se koncentrace rozpuštěné látky blíží nule, aktivita rozpouštědla se blíží molárnímu zlomku, když $x_A \rightarrow 1$

$$a_A \rightarrow x_A \quad \text{když} \quad x_A \rightarrow 1 \quad (5.50)$$

Vhodným způsobem pro vyjádření této konvergence je zavedení **aktivitního koeficientu** γ (gamma) definicí

$$a_A = \gamma_A x_A \quad \gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{když} \quad x_A \rightarrow 1 \quad \boxed{\text{definice aktivitního koeficientu rozpouštědla}} \quad [5.51]$$

při všech teplotách a tlacích. Chemický potenciál rozpouštědla je tedy

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A + RT \ln \gamma_A \quad (5.52)$$

Ve standardním stavu rozpouštědla (čisté kapalné rozpouštědlo při tlaku 0,1 MPa) je $x_A = 1$.

5.4.2 Aktivita rozpuštěné látky

→ Pro rozpuštěnou látku použijeme Henryho zákon

Důležité pojmy:

- Chemický potenciál rozpuštěné látky v ideálním zředěném roztoku je definován na základě Henryho zákona.
- Aktivita rozpuštěné látky zahrnuje odchylky od Henryho zákona.
- Alternativní přístup k definici aktivity rozpuštěné látky je založen na její molalitě.
- Biologický standardní stav pro látky v roztoku je definován jako $pH = 7$ (a 0,1 MPa).

Problém s definicí aktivitního koeficientu a standardních stavů pro rozpuštěnou látku spočívá v tom, že jejich chování se blíží chování ideálního zředěného roztoku (splňuje Henryho zákon), když $x_B \rightarrow 0$, nikoliv když $x_B \rightarrow 1$ (to odpovídá čisté rozpuštěné látce). Nyní ukážeme, jak dospět k definicím pro rozpuštěnou látku, která splňuje Henryho zákon přesně a pak, jak zahrnout i odchylky od něj.

5.4.2.1 Ideální zředěné roztoky

Rozpuštěná látka B, která splňuje Henryho zákon, má tlak par daný vztahem $p_B = K_B x_B$, kde K_B je empirická konstanta. V tomto případě je chemický potenciál látky B

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B \quad [*] \quad (5.53)$$

Přitom K_B i p_B^* jsou pro rozpuštěnou látku charakteristické, takže druhý člen může být spojen s prvním za vzniku nového standardního chemického potenciálu

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} \quad [*] \quad [5.54]$$

Z toho dále plyne, že chemický potenciál rozpuštěné látky v ideálním zředěném roztoku je ve vztahu ke svému molárnímu zlomku dán rovnicí

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B \quad [*]$$

IDEÁLNĚ ZŘEDĚNÝ (5.55)

ROZTOK

Jestliže je roztok ideální, pak $K_B = p_B^*$ a jak lze očekávat, rovn. (5.54) přechází na $\mu_B^\ominus = \mu_B^*$.

DEFINICE AKTIVITY

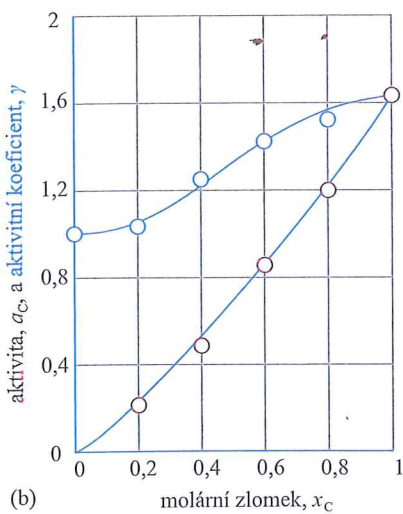
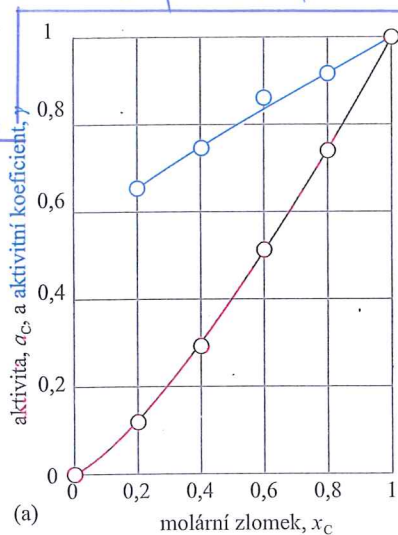
$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

ROZPUŠTĚNÉ LÁTKY



x_B v rovnici (5.55)
nahradím takovým a_B
aby rovnice platila pro

reálný
roztok.



Obr. 5.58: Závislost aktivity a aktivního koeficientu chloroformu (trichlormethanu) na složení podle Raoultova zákona (a) a podle Henryho zákona (b)

5.4.2.2 Reálné rozpuštěné látky

Nyní se budeme zabývat odchylkami od chování ideálního zředěného roztoku, tj. od Henryho zákona. Pro rozpuštěnou látku namísto x_B v rovn. (5.55) zavedme a_B

~~$\mu_B = \mu_A^\ominus + RT \ln x_B$~~ chybně zrušení! definice aktivity rozpuštěné látky [5.56]

Standardní stav zůstává nezměněn a všechny odchylky od ideality jsou podchyteny v aktivitě a_B . Hodnotu aktivity při jakékoliv koncentraci můžeme získat stejným způsobem jako pro rozpouštědlo, ale místo rovn. (5.49) použijeme

$a_B = p_B / K_B$ určení a_B z tlakov. par postup při určování aktivity rozpuštěné látky (5.57)

Podobně jako pro rozpouštědlo, je zde účelné zavést aktivitní koeficient

$a_B = \gamma_B x_B$ definice aktivitního koeficientu rozpuštěné látky (5.58)

Nyní jsou veškeré odchylky od ideality zahrnuty v aktivitním koeficientu γ_B . Protože při koncentracích klesajících k nule splňuje rozpuštěná látka Henryho zákon, platí

$a_B \rightarrow x_B$ a $\gamma_B \rightarrow 1$ když $x_B \rightarrow 0$ (5.59)

při všech teplotách a tlacích. Odchylky od ideality mizí pro koncentraci blízkou se nule.

Příklad 5.7: Určení aktivity

Použijte informaci v **Příkladu 5.3** k výpočtu aktivity a aktivitního koeficientu chloroformu v acetonu při 25 °C. Nejprve považujte chloroform za rozpouštědlo a pak za rozpuštěnou látku. Potřebná data jsou zopakována zde:

x_C	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1
p_C /kPa	0	4,7	11	18,9	26,7	36,4
p_A /kPa	46,3	33,3	23,3	12,3	4,9	0

Postup: Pro aktivitu chloroformu jako rozpouštědla (aktivita podle Raoultova zákona) vyjádříte $a_C = p_C / p_C^*$ a $\gamma_C = a_C / x_C$. Pro aktivitu chloroformu jako rozpuštěné látky (aktivita podle Henryho zákona) vyjádříte $a_C = p_C / K_C$ a $\gamma_C = a_C / x_C$

Řešení: Protože $p_C^* = 36,4$ kPa a $K_C = 22,0$ kPa, můžeme sestavit následující tabulky. Například při $x_C = 0,20$ nalezneme pro případ Raoultova zákona $a_C = (4,7 \text{ kPa}) / (36,4 \text{ kPa}) = 0,13$ a $\gamma_C = 0,13 / 0,20 = 0,65$. Podobně pro případ Henryho zákona bude $a_C = (4,7 \text{ kPa}) / (22,0 \text{ kPa}) = 0,21$ a $\gamma_C = 0,21 / 0,20 = 1,05$.

Z Raoultova zákona (chloroform považován za rozpouštědlo) dostaneme:

a_C	0	0,13	0,30	0,52	0,73	1,00
γ_C	-	0,65	0,75	0,87	0,91	1,00

Z Henryho zákona (chloroform považován za rozpuštěnou látku) dostaneme:

a_C	0	0,21	0,50	0,86	1,21	1,65
γ_C	1	1,05	1,25	1,43	1,51	1,65

Tyto hodnoty jsou vyneseny na **Obr. 5.58**. Povšimněte si, že v případě Raoultova zákona $\gamma_C \rightarrow 1$ když $x_C \rightarrow 1$, zatímco v případě Henryho zákona $\gamma_C \rightarrow 1$ když $x_C \rightarrow 0$.

Vyzkoušejte se sami 5.9: Vypočítejte aktivity a aktivní koeficienty acetonu pro oba přístupy (aceton jako rozpouštědlo, aceton jako rozpuštěná látka). [Například při $x_A = 0,60$ je $a_{\text{Raoult}} = 0,50$; $\gamma_{\text{Raoult}} = 0,83$; $a_{\text{Henry}} = 1,00$; $\gamma_{\text{Henry}} = 1,67$]