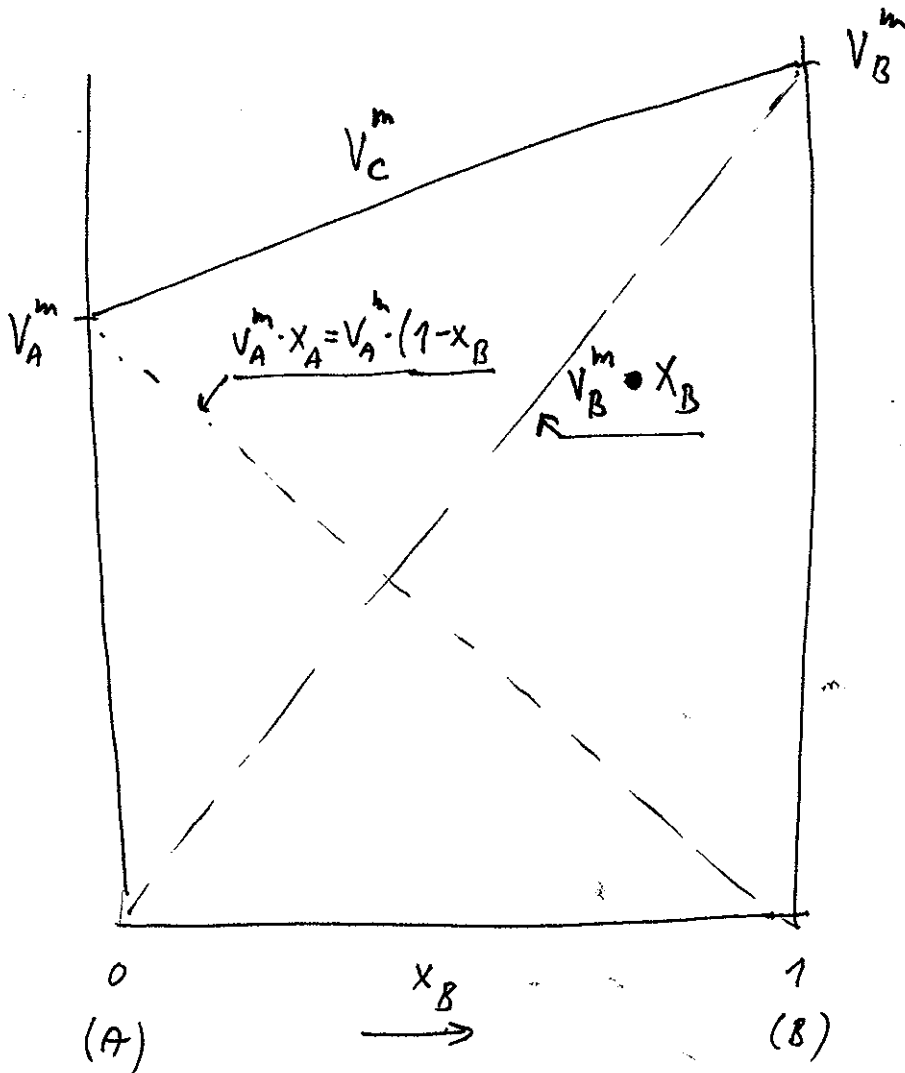


Změna objemu při ideálním míšení

V_i^m ... molární objem [cm^3/mol] kapli: $V_{\text{H}_2\text{O}}^m \approx 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$



$$V_C^m = V_A^m \cdot (1 - x_B) + V_B^m \cdot x_B$$

Reální roztoky:

objemová kontrakce

H_2O - Etanol

H_2O - kyseliny

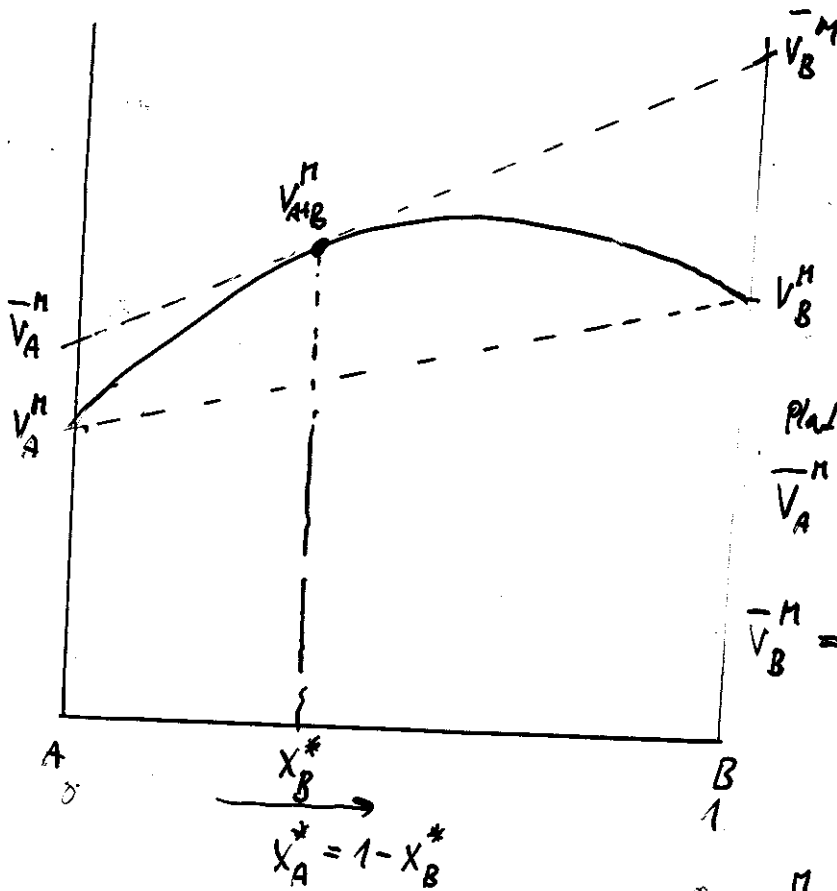
Volný objem kapalin

objemová expanze

- měni frekvencování

- voda - sádla

Parciální a integrační veličiny

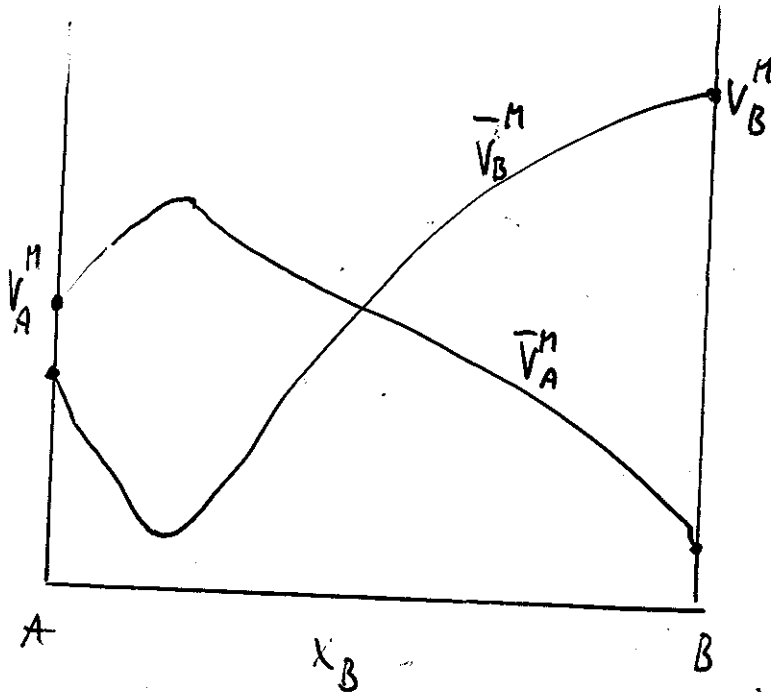


Platí:

$$\bar{V}_A^M = V_{A+B}^M + \left(\frac{dV_{A+B}^M}{dX_A} \right) \cdot X_B^*$$

$$\bar{V}_B^M = V_{A+B}^M + \left(\frac{dV_{A+B}^M}{dX_B} \right) \cdot X_A^*$$

$$V_{A+B}^M = X_A^* \cdot \bar{V}_A^M + X_B^* \cdot \bar{V}_B^M$$



Gibbsova Dehemova rovnice

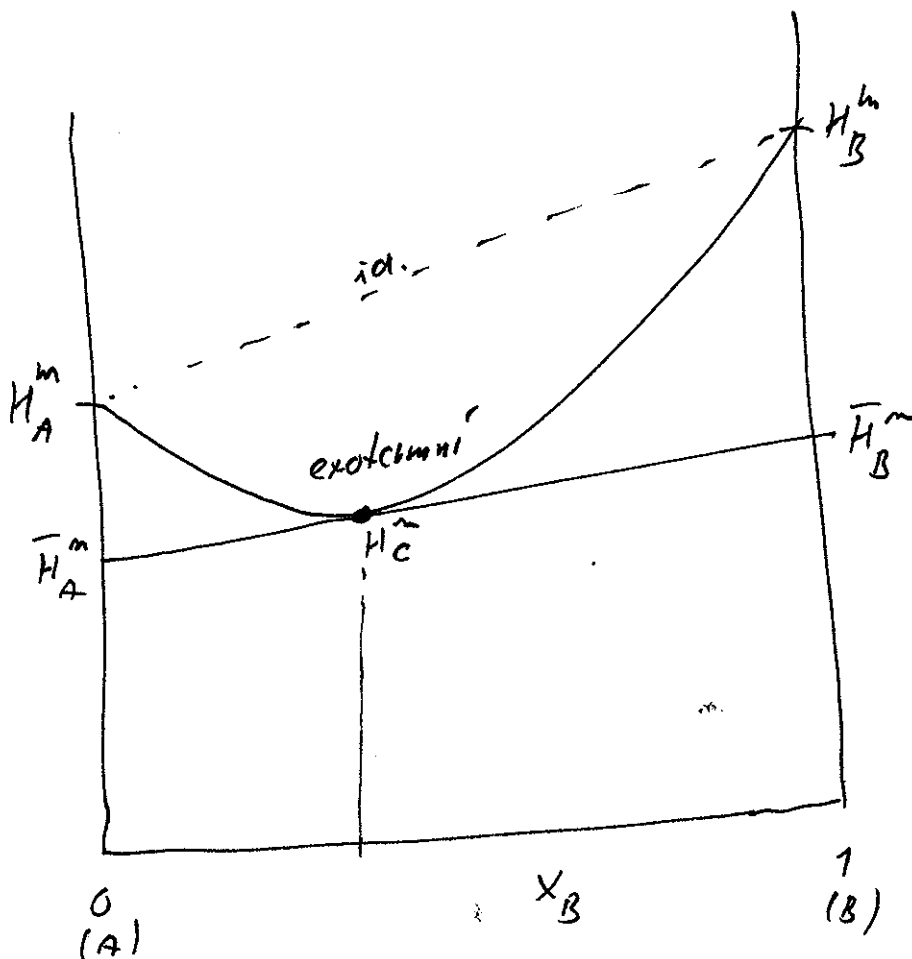
$$\Phi = \sum X_i dV_i^M =$$

$$\Phi = X_A^* dV_A^M + X_B^* dV_B^M$$

Oduzemi Atkins kap. 8.1
vyd. 1982

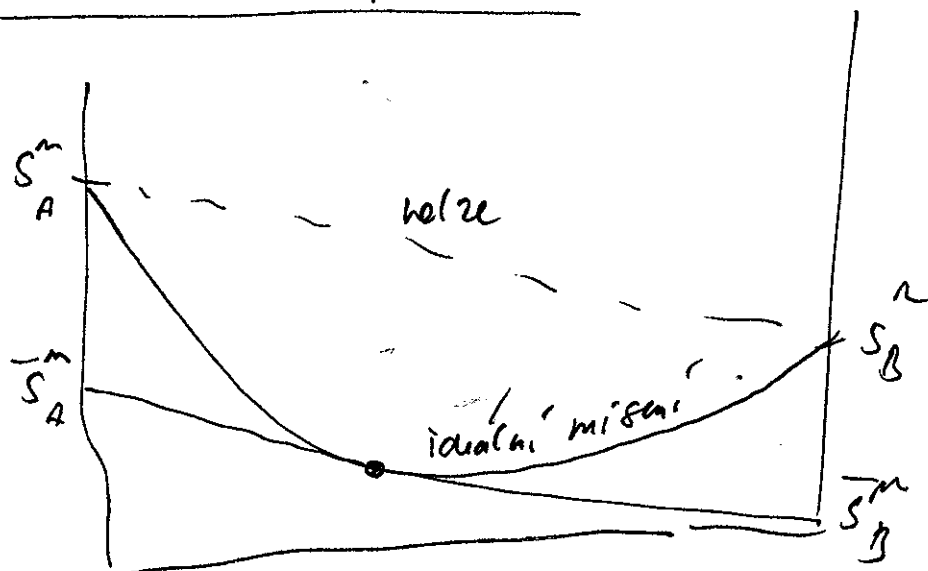
Molární entalpie

$H_{m,n}^m \dots [J/mol]$

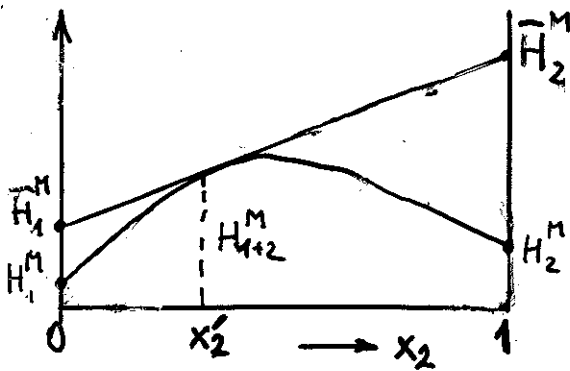


id. chování
například
ideální plyn

Molární entropie



Vztah parciálních a integrálních molárních veličin:



$$\bar{H}_1^M = H_{1+2}^M + \left(\frac{dH_{1+2}^M}{dx_2} \right) \cdot x_2$$

$$\bar{H}_2^M = H_{1+2}^M + \left(\frac{dH_{1+2}^M}{dx_2} \right) \cdot x_1$$

$$H_{1+2}^M = x_1 \cdot \bar{H}_1^M + x_2 \cdot \bar{H}_2^M$$

platí i pro další TF: U, G, A, S
a též i jejich molární hodnoty

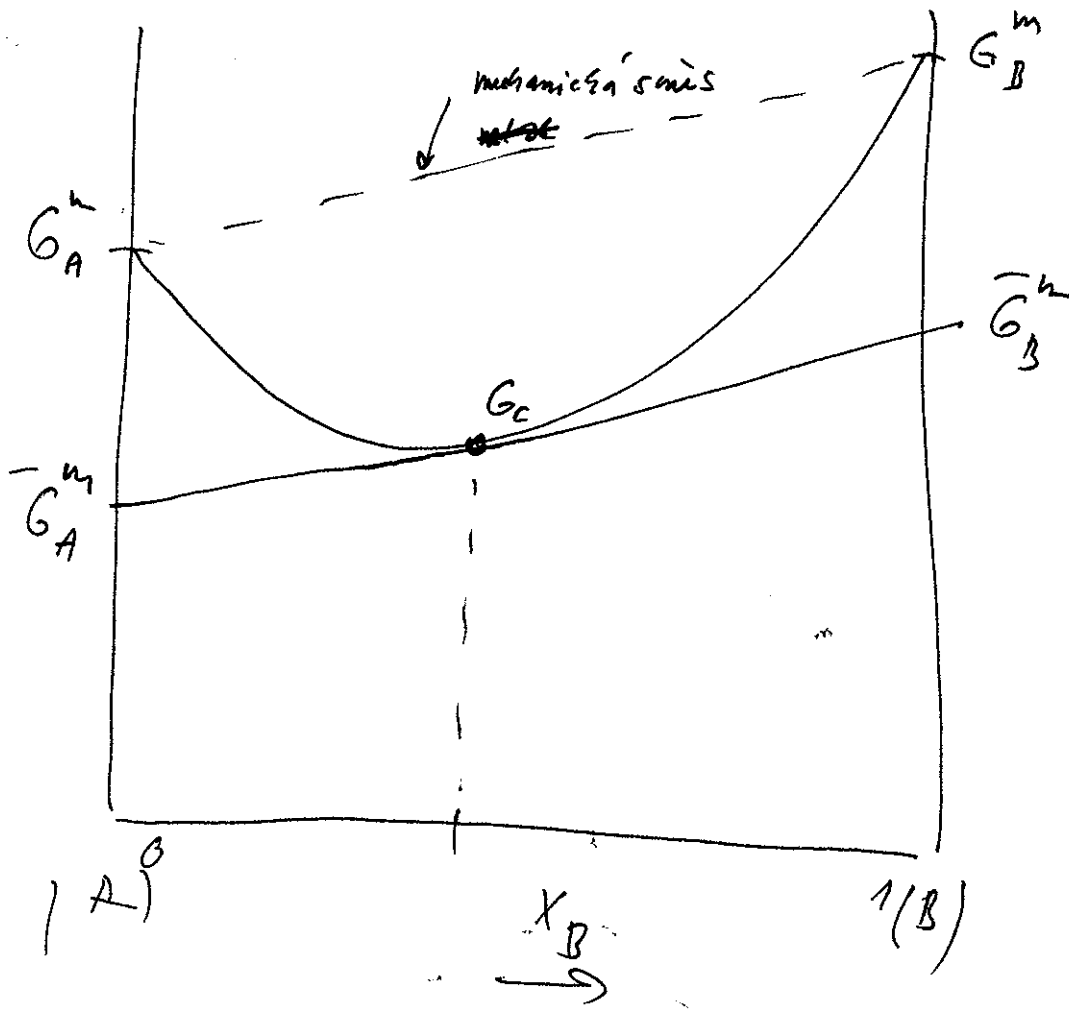
A, měřitelné termodynamické data:

- měrná tepla ($c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ - mimo $T_{\text{fáz. př.}}$)
- latentní tepla fázových přeměn
- reakční a směšovací tepla
- koeficienty délkové a objemové roztažnosti
- rovnovážné konstanty chemických reakcí, EMN článků.
- teze páry, ...

B, Fázová data

- rozpustnosti
- chemické složení fází v rovnováze
- podíly fází
- aktivity složek (parciální tlaky složek)

Molární Gibbsova energie



$$\mu_B = \bar{G}_B^m = G_c + \left(\frac{dG_c}{dX_A} \right)_{n,T} \cdot X_B$$

id. směs

$$= \mu_B^0 + RT \ln X_B$$

uhl. směs

$$= \mu_B^0 + RT \ln (f_A \cdot X_A)$$

$$\mu_A = \bar{G}_A^m = G_c + \left(\frac{dG_c}{dX_B} \right)_{n,T} \cdot X_A$$

$$= \mu_A^0 + RT \ln X_A$$

uhl. směs

$$= \mu_A^0 + RT \ln (f_B \cdot X_B)$$

Chemický potenciál

= je totéž co parciální molární Gibbsova energie

$$\rho_A = \bar{G}_A = \left(\frac{\partial G_{\text{calc}}}{\partial n_A} \right)_{T, n, n_i \neq A} \stackrel{\frac{1}{n_c}}{=} \left(\frac{\partial G_{\text{calc}}^m}{\partial X_A} \right)_{T, n, X_i \neq A} \quad (*)$$

Aplikace:

a, Čistá látka:

$$\rho_A^j = G_{Aj}^m \leftarrow \begin{array}{l} \text{molární} \\ \text{struktura fáze } j \end{array}$$

b, Směs id. plynů:

$$\begin{aligned} G_{\text{calc}}^m &= \sum_i x_i G_i^0 = T \cdot \Delta S_{\text{mix}} \\ &= \sum_i x_i G_i^0 + RT \cdot \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned}$$

viz klasická
termodynamika

dle vztahu (*)

$$\rho_A^g = \rho_A^0 + RT \ln X_A$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_c}$$

c, Neideální směs

$$a_A = f_A \cdot X_A$$

$$\rho_A^j = \rho_A^0 + RT \ln f_A \cdot X_A$$