

P4.15 Při „saturační metodě“ měření tlaku nasycených par je vzorek plynu o objemu V (měřeno za teploty T a tlaku P) pomalu probubláván kapalinou, která je udržována při konstantní teplotě T , a je měřen její hmotnostní úbytek m . Ukažte, že tlak nasycených par kapaliny p souvisí s její molární hmotností M vztahem $p = AmP/(1 + Am)$, kde $A = RT/MPV$. Tlak nasycených par geraniolu ($M = 154,2 \text{ g mol}^{-1}$), jedné ze složek růžového oleje, byl měřen při $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Bylo zjištěno, že potom, co bylo $5,00 \text{ dm}^3$ dusíku při $101,325 \text{ kPa}$ probubláno pomalu ohřátou kapalinou, úbytek její hmotnosti byl $0,32 \text{ g}$. Vypočítejte tlak nasycených par geraniolu.

P4.16 Tlak nasycených par kapaliny se v gravitačním poli mění s hloubkou pod jejím povrchem kvůli působení hydrostatického tlaku. Adaptujte rovn. (4.4) tak, abyste předpověděli, jak se tlak nasycených par kapaliny o molární hmotnosti M mění s hloubkou. Odhadněte tento efekt na tlak nasycených par vody při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a pro sloupec o výšce 10 m .

P4.17 Zkombinujte hypsometrický vzorec (diskutovaný v části I-1.1) pro závislost tlaku na nadmořské výšce s Clausiovou–Clapeyronovou rovnicí a předpovězte, jak závisí teplota varu kapaliny na nadmořské výšce a okolní teplotě. Uvažujte jako střední okolní teplotu $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a předpovězte teplotu varu vody ve výšce 3 000 m .

P4.18 Na Obr. 4.12 je schematicky znázorněno, jak se mění chemické potenciály pevné, kapalné a plynné fáze s teplotou. Všechny závislosti mají zápornou směrnicí, ale je nepravděpodobné, že jsou opravdu přesně přímkové, jak by se z ilustrace zdálo. Odvoďte výraz pro zakřivení (konkrétně druhou derivaci podle teploty) těchto čar. Existuje nějaké omezení pro zakřivení těchto čar? Které skupenství vykazuje největší zakřivení?

P4.19 Clapeyronova rovnice neplatí pro fázové přechody druhého řádu, platí pro ně ale dvě analogické Ehrenfestovy rovnice:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,m,2} - C_{p,m,1}}{TV_m(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

kde α je koeficient izobarické teplotní roztažnosti, κ_T je koeficient izotermické stlačitelnosti a spodní indexy 1 a 2 rozlišují fáze. Odvoďte tyto dvě rovnice. Proč pro přechody druhého řádu Clapeyronova rovnice neplatí?

P4.20 Pro fázové přechody prvního řádu, pro něž platí Clapeyronova rovnice, dokažte následující vztah

$$C_S = C_p - \frac{\alpha V \Delta_{\text{trs}} H}{\Delta_{\text{us}} V}$$

kde $C_S = (\partial q / \partial T)_S$ je tepelná kapacita podél koexistenční křivky dvou fází.

Aplikace na biologii a inženýrství

P4.21 Proteiny jsou polypeptidy, polymery aminokyselin, které existují v uspořádaných strukturách stabilizovaných nejrůznějšími molekulovými interakcemi. Při změně určitých podmínek se ale struktura polypeptidu může zhroutit do neuspořádaného klubka. Tuto strukturní změnu lze považovat za fázový přechod nastávající při charakteristické teplotě, teplotě tání T_m , která vzrůstá se silou a počtem mezimolekulových interakcí v řetězci.

Termodynamické zpracování umožňuje předpovědět teplotu T_m pro rozbalení polypeptidu, jehož šroubovicová struktura je udržována vodíkovými vazbami, do nahodilého klubka. Má-li polypeptid n aminokyselin, pak vznik α -helixu, nejběžnějšího typu helixu v přírodních proteinech, doprovází vytvoření $n - 4$ vodíkových vazeb (viz Kap. 18). Jelikož první a poslední člen řetězce jsou celkem volné

a mohou se proto pohybovat, jen $n - 2$ členů tvoří kompaktní helix a jejich pohyb je tedy omezen. Na základě těchto úvah lze pro molární Gibbsovu energii rozbalení polypeptidu s $n \geq 5$ odvodit

$$\Delta G_m = (n - 4) \Delta_{\text{hb}} H_m - (n - 2) T \Delta_{\text{hb}} S_m$$

kde $\Delta_{\text{hb}} H_m$ a $\Delta_{\text{hb}} S_m$ jsou molární entalpie resp. molární entropie disociace vodíkových vazeb v polypeptidu. (a) Odůvodněte tvar této rovnice. Konkrétně objasněte, proč je entalpický člen $(n - 4) \Delta_{\text{hb}} H_m$ a entropický $(n - 2) \Delta_{\text{hb}} S_m$. (b) Ukažte, že pro T_m platí

$$T_m = \frac{(n - 4) \Delta_{\text{hb}} H_m}{(n - 2) \Delta_{\text{hb}} S_m}$$

(c) Vyneste $T_m / (\Delta_{\text{hb}} H_m / \Delta_{\text{hb}} S_m)$ do grafu pro $5 \leq n \leq 20$. Od jaké hodnoty n se T_m mění o méně než 1 % při změně n o jednotku?

P4.22† Použití nadkritických tekutin jako mobilních fází v SFC závisí na tom, jaké vlastnosti mají jako nepolární rozpouštědla. Rozpustnostní parametr δ je definován jako $(\Delta U_{\text{kohezní}} / V_m)^{1/2}$, kde $\Delta U_{\text{kohezní}}$ je kohezní energie rozpouštědla, tedy energie potřebná k tomu, aby se objem jednoho molu rozpouštědla izotermicky zvýšil na nekonečnou hodnotu. Diethylether, tetrachlormethan a dioxan mají rozpustnostní parametry v následujících rozsazích 7–8, resp. 8–9, resp. 10–11. (a) Odvoďte prakticky použitelnou rovnici k výpočtu izotermické změny redukované vnitřní energie, $\Delta U_r(T_r, V_r)$ definované vztahem

$$\Delta U_r(T_r, V_r) = \frac{U_r(T_r, V_r) - U_r(T_r, \infty)}{p_c V_c}$$

(b) Nakreslete graf závislosti ΔU_r na p_r pro izotermie $T_r = 1; 1,2; 1,5$ v rozsahu redukovaných tlaků odpovídajících $0,7 \leq V_r \leq 2$. (c) Nakreslete graf závislosti δ na p_r pro izotermie oxidu uhličitého $T_r = 1$ a $T_r = 1,5$ v rozsahu redukovaných tlaků odpovídajících $1 \leq V_r \leq 3$. V jakém rozsahu tlaků při $T_r = 1$ bude mít oxid uhličítý jako rozpouštědlo podobné vlastnosti jako kapalný tetrachlormethan? Návod: Použijte libovolný matematický software nebo tabulkový procesor.

P4.23† Přestože methan je velice dobře známou a dosti prozkoumanou látkou, je stále předmětem vědeckého výzkumu, jelikož je nejdůležitější složkou běžně užívaného fosilního paliva – zemního plynu. Friend a kol. publikovali přehled termofyzikálních vlastností methanu (Friend, D. G.; Ely J. F.; Ingham, H. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989, 18, 583), který zahrnoval také následující data popisující koexistenční křivku kapalina–pára:

T/K	100	108	110	112	114	120	130	140	150	160	170	190
p/MPa	0,034	0,074	0,088	0,104	0,122	0,192	0,368	0,642	1,041	1,593	2,329	4,521

(a) Vyneste koexistenční křivku do grafu. (b) Určete standardní teplotu varu methanu. (c) Vypočítejte standardní výparnou entalpii methanu, je-li dáno, že molární objemy kapaliny a páry při standardní teplotě varu jsou $3,80 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ resp. $8,89 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

P4.24† Diamant je nejtvrďší látkou a nejlepším dosud známým vodičem tepla. Z těchto důvodů je široce využíván v průmyslových aplikacích jako vynikající brusný materiál. Syntetizovat diamant z dostupnějších alotropů uhlíku (grafitu) je bohužel obtížné. Pro ukázkou této skutečnosti vypočítejte tlak nutný k přeměně grafitu na diamant při $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Následující data se vztahují k $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a 100 kPa . Předpokládejte, že izotermický koeficient stlačitelnosti, κ_T , se s tlakem nemění.

	grafit	diamant
$\Delta_f G_m^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	0	+2,867 8
$V_s / (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0,444	0,284
$\kappa_T / \text{kPa}^{-1}$	$3,04 \cdot 10^{-8}$	$0,187 \cdot 10^{-8}$

Jednoduché směsi 5

Nejprve se budeme důkladněji zabývat pojmem chemický potenciál a ukážeme, že je zvláštním případem ve skupině parciálních molárních veličin. Dále ukážeme, jak používat chemický potenciál látky k popisu fyzikálních vlastností směsí. V rovnováze je chemický potenciál určité látky stejný v každé fázi – to je základní princip, který je třeba mít na zřeteli. S využitím experimentálních pozorování známých jako Raoultův zákon a Henryho zákon poznáme, jak vyjádřit chemický potenciál látky pomocí jejího molárního zlomku ve směsi. S takto získaným výsledkem jsme schopni vypočítat vliv rozpuštěné látky na určité termodynamické vlastnosti roztoku: snížení tlaku par rozpouštědla, zvýšení jeho teploty varu, snížení jeho teploty tání a původ osmotického tlaku. Pak uvidíme, jak konstruovat a interpretovat fázové diagramy, které shrnují vlastnosti dvousložkových směsí v širokém rozsahu složení. Probereme postupně systémy s rostoucí složitostí a v každém z nich uvidíme, jak fázové diagramy systémů shrnují empirická pozorování za podmínek, kdy různé fáze těchto systémů jsou stabilní. A nakonec uvidíme, jak vyjádřit chemický potenciál látky v reálné směsi pomocí vlastností známé jako aktivita. Poznáme, jak lze aktivitu měřit, a uzavřeme diskusi, jak jsou definovány standardní stavy a jak jsou popisovány interakce ion-ion v roztocích elektrolytů.

Chemie se zabývá směsmi, a to včetně směsí látek, které spolu mohou vzájemně reagovat. Proto potřebujeme zobecnit pojmy, které jsme doposud zavedli, abychom mohli popisovat látky navzájem smíšené. V prvním kroku směrem k chemickým reakcím (kterými se zabývá kap. 6) zde budeme probírat směsi látek, které spolu nereagují. V tomto stádiu se budeme zabývat zejména dvousložkovými (binárními) směsmi, což jsou směsi dvou složek, A a B. Často tedy budeme moci zjednodušovat rovnice použitím vztahu $x_A + x_B = 1$.

5.1 Termodynamický popis směsí

Již jsme viděli, že parciální tlak, který je příspěvkem jedné složky k celkovému tlaku, je využíván pro vyjádření vlastností směsí plynů. Pro obecnější popis termodynamiky směsí však potřebujeme další analogické „parciální“ veličiny.

5.1.1 Parciální molární veličiny

Důležité pojmy:

- Parciální molární objem látky je příspěvek této látky k objemu směsi, jejíž je součástí.
- Chemický potenciál je parciální molární Gibbsova energie a umožňuje vyjádřit závislost Gibbsovy energie směsi na složení.
- Chemický potenciál rovněž popisuje, jak se za různých podmínek mění termodynamické funkce se složením.
- Gibbsova–Duhemova rovnice ukazuje, jak jsou vzájemně svázány změny chemického potenciálu složek směsi.

Nejsnáze lze ilustrovat parciální molární objem, tj. příspěvek, kterým daná složka přispívá k celkovému objemu směsi.

5. Jednoduché směsi

5.1 Termodynamický popis směsí

5.1.1 Parciální molární veličiny

5.1.2 Termodynamika směšování

5.1.3 Chemické potenciály kapalin

5.2 Vlastnosti roztoků

5.2.1 Kapalné směsi

5.2.2 Koligativní vlastnosti

I-5.1 Využití v biologii Osmóza ve fyziologii a biochemii

5.3 Fázové diagramy dvousložkových systémů

5.3.1 Diagramy s tlakem par

5.3.2 Diagramy teplota–složení

5.3.3 Fázové diagramy rovnováhy kapalina–kapalina

5.3.4 Fázové diagramy rovnováhy kapalina–pevná látka

I-5.2 Využití v materiálových vědách. Kapalné krystaly

5.4 Aktivity

5.4.1 Aktivita rozpouštědla

5.4.2 Aktivita rozpuštěné látky

5.4.3 Aktivity v regulárním roztoku

5.4.4 Aktivity iontů v roztoku

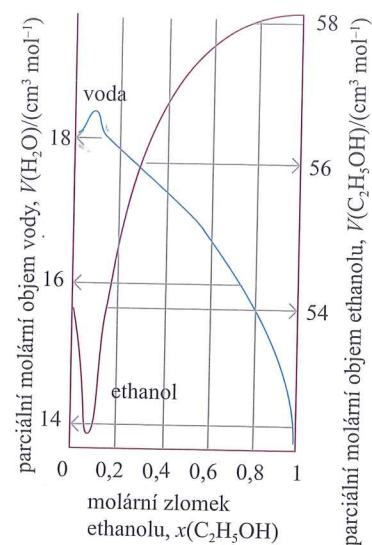
Seznam nejdůležitějších vztahů

Doplňující informace

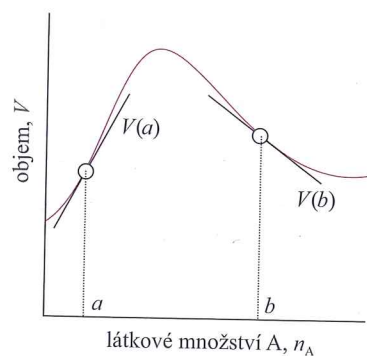
Otázky

Cvičení

Problémově orientované úlohy



Obr. 5.1: Parciální molární objemy vody a ethanolu při 25 °C. Pověšimněte si různých měřitek na svislých osách (voda vlevo, ethanol vpravo)



Obr. 5.2: Parciální molární objem látky je směrnice tečny k celkovému objemu vzorku vnesenému proti složení. Obecně se parciální molární veličiny mění se složením, jak je vidět na směrnicích pro složení a a b . Pověšimněte si, že parciální molární objem pro b je záporný: celkový objem vzorku klesá při přidání složky A

Správné použití: IUPAC doporučuje označovat parciální molární veličiny symbolem \bar{V} , ale pouze pokud by mohlo dojít k záměně s veličinou H . Například parciální molární objem NaCl ve vodě můžeme psát $\bar{V}(\text{NaCl}, \text{aq})$ abychom jej odlišili od objemu roztoku V .

5.1.1.1 Parciální molární objem

Představme si velký objem čisté vody při 25 °C. Jestliže přidáme další 1 mol H_2O , objem se zvětší o 18 cm^3 a těchto 18 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ můžeme nazvat molární objem čisté vody. Pokud však přidáme 1 mol H_2O do velkého objemu ethanolu, objem se zvýší pouze o 14 cm^3 . Důvodem těchto různých přírůstků objemu je skutečnost, že objem, který zaujímá dané množství molekul vody, závisí na identitě molekul, které je obklopují. Ve druhém případě je přítomno tak velké množství molekul ethanolu, že každá molekula H_2O je obklopena molekulami ethanolu. Síť vodíkových vazeb, které v čisté vodě udržují molekuly H_2O v určitých vzájemných vzdálenostech, se nevytvorí. Seskládání molekul ve směsi pak vede ke zvýšení objemu pouze o 14 cm^3 . Veličinu s hodnotou 14 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ definujeme jako parciální molární objem vody v čistém ethanolu. Obecně lze říci, že **parciální molární objem** látky A ve směsi je změna objemu při přidání jednoho molu látky A do velkého objemu směsi.

Parciální molární objemy složek směsi se mění se složením, neboť okolí každého druhu molekuly se mění při změnách složení od čisté složky A do čisté složky B. Jsou to právě změny okolí molekuly a z toho vyplývající změny sil působících mezi molekulami, které jsou příčinou změn termodynamických vlastností směsi souvisejících se změnami jejího složení. Parciální molární objemy vody a ethanolu v celém rozsahu složení při 25 °C ukazuje Obr. 5.1.

Parciální molární objem, V_J , látky J při nějakém obecném složení je formálně definován vztahem

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'} \quad \text{definice parciálního molárního objemu} \quad [5.1]$$

kde dolní index n' označuje, že látková množství všech ostatních přítomných látek jsou konstantní. Parciální molární objem je směrnice tečny grafu závislosti celkového objemu na látkovém množství látky J, přičemž tlak, teplota a množství ostatních složek jsou konstantní (Obr. 5.2). Jeho hodnota závisí na složení, jak jsme viděli pro směs vody a ethanolu.

Z rovn. (5.1) vyplývá, že když se složení směsi změní přidáním dn_A složky A a dn_B složky B, pak se celkový objem směsi změní o

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B \quad (5.2)$$

Za předpokladu, že při zvyšování látkových množství A a B zůstává poměrné složení směsi konstantní, můžeme získat celkový objem integrací

$$V = \int_0^{n_A} V_A dn_A + \int_0^{n_B} V_B dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B = V_A n_A + V_B n_B \quad (5.3)$$

Ačkoliv jsme o těchto dvou integracích předpokládali, že jsou vzájemně svázané (požadavkem konstantního relativního složení), konečný výsledek v rovn. (5.3) je platný, neboť objem je stavovou funkcí a příprava roztoku nezávisí na cestě.

Parciální molární objemy lze určovat několika způsoby. Jedna z metod je změnit závislost objemu na složení a vyjádřit naměřený objem jako funkci množství látky. Jakmile je tato funkce známa, lze určit její směrnici pro jakékoli složení derivováním.

Názorný příklad: Polynomická reprezentace výsledků měření celkového objemu směsi voda/ethanol při 25 °C, která obsahuje 1,000 kg vody, je

$$v = 1\,002,93 + 54,666\,4x - 0,3639\,4x^2 + 0,028\,256x^3$$

kde $v = V/\text{cm}^3$, $x = n_E/\text{mol}$ a n_E je látkové množství přítomného $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Parciální molární objem ethanolu, V_E , je tedy

$$V_E = \left(\frac{\partial V}{\partial n_E} \right)_{p, T, n_W} = \left(\frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_E/\text{mol})} \right)_{p, T, n_W} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T, n_W} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$$

Protože

$$dv/dx = 54,666\,4 - 2(0,363\,94)x + 3(0,028\,256)x^2$$

získáme

$$V_E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = 54,666\,4 - 0,727\,88x + 0,084\,768x^2$$

Grafickým znázorněním této funkce je Obr. 5.3.

Vyzkoušejte se sami 5.1: Při 25 °C je hustota 50% (hmotn.) roztoku ethanolu ve vodě 0,914 g cm^{-3} . Parciální molární objem vody v tomto roztoku je 17,4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Jaký je parciální molární objem ethanolu? [56,4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]

Molární objemy jsou vždy kladné, ale parciální molární veličiny kladné být nemusí. Například limitní parciální molární objem MgSO_4 ve vodě (parciální molární objem v limitě nulové koncentrace) je $-1,4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$, což znamená, že přidání 1 molu MgSO_4 do velkého objemu vody vede k poklesu objemu o 1,4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Směs se smrští (kontrahuje), neboť sůl rozruší otevřenou strukturu vody v důsledku hydratace iontů Mg^{2+} a SO_4^{2-} a tato struktura se mírně zhroutí.

5.1.1.2 Parciální molární Gibbsovy energie

Koncepci parciální molární veličiny lze rozšířit na jakoukoli extenzivní stavovou funkci. Pro látku ve směsi je chemický potenciál **definován** jako parciální molární Gibbsova energie této látky

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'} \quad \text{definice chemického potenciálu} \quad [5.4]$$

Chemický potenciál tedy je směrnice závislosti Gibbsovy energie na látkovém množství složky J za konstantního tlaku a teploty (a množství ostatních látek), viz Obr. 5.4. Pro čistou látku můžeme psát $G = n_J G_{J,m}$ a z rovn. (5.4) pak získat $\mu = G_{J,m}$; v tomto případě je chemický potenciál roven molární Gibbsově energii látky, jak jsme viděli v kapitole 4.

Pomocí stejných argumentů, které vedly k rovn. (5.3), lze odvodit, že celková Gibbsova energie dvousložkové směsi je

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (5.5)$$

kde μ_A a μ_B jsou chemické potenciály při daném složení směsi. Chemický potenciál látky ve směsi je tedy příspěvek této látky k celkové Gibbsově energii směsi. Protože chemické potenciály závisí na složení (a na tlaku a teplotě), Gibbsova energie směsi se mění, pokud se mění tyto proměnné a pro systém složek A, B, atd. rovnice $dG = V dp - S dT$ přechází na

$$dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad \text{fundamentální rovnice chemické termodynamiky} \quad (5.6)$$

Toto je **fundamentální rovnice chemické termodynamiky**. Její význam a důsledky jsou zkoumány a rozvíjeny v této a v následující kapitole.

Při konstantním tlaku a teplotě se rovn. (5.6) zjednoduší na

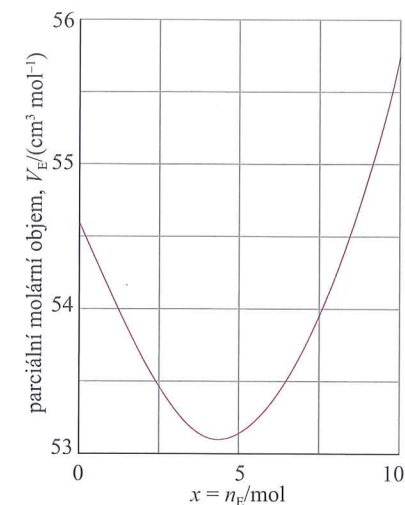
$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.7)$$

V odst. 3.2.1.5 jsme viděli, že za stejných podmínek platí $dG = dw_{\text{add,max}}$. Tudíž při konstantním tlaku a teplotě je

$$dw_{\text{add,max}} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.8)$$

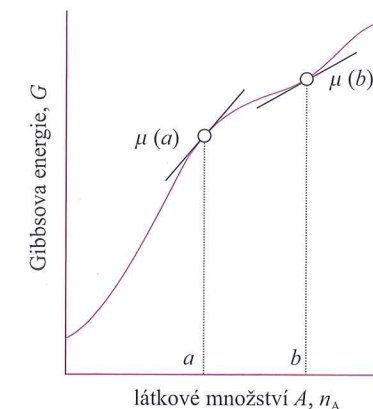
Jiná než objemová práce může tedy pocházet ze změn složení systému. Například v elektrochemickém článku je chemická reakce uspořádána tak, že probíhá na dvou

I InterActivity: S využitím dat z Názorného příkladu určete hodnotu x , při které má V_E nejmenší hodnotu.



Obr. 5.3: Parciální molární objem ethanolu v polynomické prezentaci z názorného příkladu

Správné použití: Dle definice je parciální molární objem změna objemu doprovázející vložení jednoho molu látky do velkého (nekonečného) množství směsi (viz odst. 5.1.1.1). Z tohoto důvodu může být parciální molární objem i záporný. (Pozn. překl.)



Obr. 5.4: Chemický potenciál látky je směrnice závislosti celkové Gibbsovy energie směsi na látkovém množství dané látky. Obecně se parciální molární veličiny mění se složením, jak je vidět na směrnicích pro dvě hodnoty a a b . V tomto případě jsou oba chemické potenciály kladné

místech (na dvou elektrodách). Elektrická práce, kterou článek koná, má pak původ ve změnách složení, které jsou důsledkem přeměny výchozích látek na produkty.

5.1.1.3 Širší význam chemického potenciálu

Chemický potenciál umožňuje více než pouhý popis toho, jak se G mění se složením. Protože $G = U + pV - TS$ a tudíž $U = -pV + TS + G$, lze pro infinitesimální změnu U systému s proměnným složením psát

$$\begin{aligned} dU &= -p dV - V dp + S dT + T dS + dG \\ &= -p dV - V dp + S dT + T dS + (V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \dots) \\ &= -p dV + T dS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

Tento vztah je zobecněním rovn. (3.46) ($dU = T dS - p dV$) na systém, kde se může měnit i složení. Při konstantním objemu a entropii pak platí

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.9)$$

a tudíž

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S, V, n'} \quad (5.10)$$

Takže chemický potenciál neukazuje pouze jak se mění G se složením, ale rovněž jak se spolu se změnou složení mění i vnitřní energie (za jiných podmínek, samozřejmě). Stejným způsobem lze snadno odvodit, že

$$(a) \mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S, p, n'} \quad (b) \mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{T, V, n'} \quad (5.11)$$

Je tedy zřejmé, že μ_J určuje, jak extenzivní veličiny U , H , A a G závisí na složení. To je důvodem, proč je chemický potenciál v chemii ústřední veličinou.

5.1.1.4 Gibbsova–Duhemova rovnice

Vzhledem k tomu, že celková Gibbsova energie dvousložkové směsi je dána rovn. (5.5) a chemické potenciály závisí na složení, lze pro infinitesimální změnu složení očekávat změnu G dvousložkového systému

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

Již jsme však odvodili, že při konstantním tlaku a teplotě je změna Gibbsovy energie dána rovn. (5.7). Protože G je stavovou funkcí, musí si být tyto dvě rovnice vzájemně rovny, z čehož vyplývá, že při konstantním tlaku a teplotě platí

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (5.12a)$$

Tato rovnice je zvláštním případem **Gibbsovy–Duhemovy rovnice**

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0 \quad \text{Gibbsova–Duhemova rovnice} \quad (5.12b)$$

Význam Gibbsovy–Duhemovy rovnice spočívá v tom, že chemický potenciál jedné ze složek se nemůže měnit nezávisle na chemických potenciálech ostatních složek. Jestliže jedna z parciálních molárních veličin ve dvousložkové směsi roste, pak druhá musí klesat a změny jsou vázány vztahem

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \quad (5.13)$$

Stejně úvahy platí pro všechny parciální molární veličiny. Na **Obr. 5.1** jsme např. mohli vidět, že tam, kde parciální molární objem vody roste, parciální molární objem ethanolu klesá. Jak plyne z rovn. (5.13) a je rovněž zřejmé z **Obr. 5.1**, malá změna parciálního molárního objemu složky A odpovídá velké změně parciálního

molárního objemu složky B, jestliže n_A/n_B je velké, ale opačně to platí, pokud je tento poměr malý. V praxi je Gibbsova–Duhemova rovnice používána pro určování parciálního molárního objemu jedné složky dvousložkové směsi z měření parciálního molárního objemu složky druhé.

Příklad 5.1: Použití Gibbsovy–Duhemovy rovnice

Bylo nalezeno, že experimentální hodnoty parciálního molárního objemu $K_2SO_4(aq)$ při 298 K lze vyjádřit rovnicí

$$v_B = 32,280 + 18,216x^{1/2}$$

kde $v_B = V(K_2SO_4)/(cm^3 mol^{-1})$ a x je numerická hodnota molality K_2SO_4 ($x = b/b^\ominus$; viz **Stručný komentář** na okraji). Použijte Gibbsovu–Duhemovu rovnici pro odvození rovnice pro parciální molární objem vody v tomto roztoku. Molární objem čisté vody při 298 K je $18,079 cm^3 mol^{-1}$.

Postup: Necht' A označuje H_2O , rozpouštědlo, a B označuje K_2SO_4 , rozpuštěnou látku. Gibbsova–Duhemova rovnice pro parciální molární objemy dvou složek je $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$. Z tohoto vztahu plyne, že $dv_A = -(n_B/n_A) dv_B$ a dále, že hodnota v_A může být získána integrací

$$v_A = v_A^* - \int_0^{v_B} \frac{n_B}{n_A} dv_B$$

kde $v_A^* = V_A/(cm^3 mol^{-1})$ je číselná hodnota molárního objemu čisté složky A. Prvním krokem řešení je změnit proměnnou v_A na $x = b/b^\ominus$ a pak integrovat pravou stranu mezi $x = 0$ a danou molalitou.

Řešení: Ze zadání je zřejmé, že $B = K_2SO_4$ a $dv_B/dx = 9,108x^{-1/2}$. Tedy požadovaná integrace je

$$v_A = v_A^* - 9,108 \int_0^{b/b^\ominus} \frac{n_B}{n_A} x^{-1/2} dx$$

Poměr množství A (H_2O) a B (K_2SO_4) vyjádřený pomocí molality B, $b = n_B/(1 \text{ kg vody})$ a $n_A = (1 \text{ kg vody})/M_A$ kde M_A je molární hmotnost vody, je dán vztahem

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{(1 \text{ kg})/M_A} = \frac{n_B M_A}{1 \text{ kg}} = b M_A = x b^\ominus M_A$$

a tedy

$$v_A = v_A^* - 9,108 M_A b^\ominus \int_0^{b/b^\ominus} x^{1/2} dx = v_A^* - \frac{2}{3} (9,108 M_A b^\ominus) (b/b^\ominus)^{3/2}$$

Po dosazení dat (včetně molární hmotnosti vody, $M_A = 1,802 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$) dostaneme

$$V_A/(cm^3 mol^{-1}) = 18,079 - 0,1094 (b/b^\ominus)^{3/2}$$

Parciální molární objemy jsou zobrazeny na **Obr. 5.5**.

Vyzkoušejte se sami 5.2: Zopakujte výpočty pro sůl B, pro kterou $V_B/(cm^3 mol^{-1}) = 6,218 + 5,14 b - 7,147 b^2$.

$$[V_A/(cm^3 mol^{-1}) = 18,079 - 0,0464 b^2 + 0,0859 b^3]$$

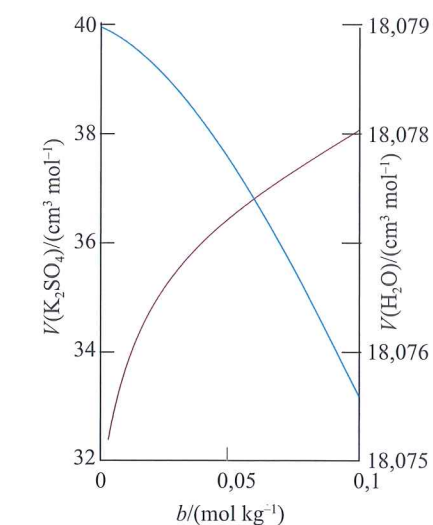
5.1.2 Termodynamika směšování

Důležité pojmy:

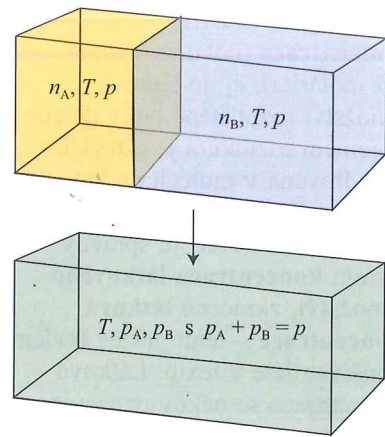
(a) Směšovací Gibbsova energie (Gibbsova energie směšování) je počítána jako rozdíl Gibbsových energií před míšením a po něm. Pro ideální plyny za konstantního tlaku je tato veličina záporná.

Stručný komentář: Molární koncentrace (hovorově označovaná též molarita), c_J , je látkové množství rozpuštěné látky dělené objemem roztoku a je obvykle vyjadřována v molech na kubický decimetr ($mol dm^{-3}$). (Podle doporučení IUPAC je správný termín **koncentrace látkového množství**, zkráceně **látková koncentrace** – tento název budeme používat dále v textu. Látková koncentrace se někdy označuje i v zorcem nebo symbolem příslušné částice v hranatých závorkách (např. $[J]$ – viz pozn. na str. 200). (Termín „molární koncentrace“ není vhodný, protože to není molární veličina ve smyslu definice. Pozn. překl.) Jako látkovou koncentraci standardního roztoku c^\ominus používáme obvykle

$c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Veličina **molalita**, symbol b (v české literatuře je obvyklý i symbol m , který však není příliš vhodný, protože symbol m by měl být používán pouze pro hmotnost; pozn. překl.) je látkové množství rozpuštěné látky dělené hmotností rozpouštědla a je obvykle vyjadřována v molech na kilogram ($mol kg^{-1}$); pro molalitu standardního roztoku je $b^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$.



Obr. 5.5: Parciální molární objemy složek vodného roztoku síranu draselného. Modrá křivka odpovídá vodě, fialová síranu draselnému



Obr. 5.6: Uspořádání pro výpočet směšovací termodynamických funkcí ideálních plynů

(b) Směšovací entropie ideálních plynů za konstantního tlaku je kladná a směšovací entalpie je nulová.

Závislost Gibbsovy energie směsi na jejím složení je dána rov. (5.5) a již víme, že při konstantní teplotě a tlaku má systém tendenci směřovat ke stavu s nižší Gibbsovou energií. Toto je poznatek, který potřebujeme k použití termodynamiky při probírání samovolných (spontánních) změn složení, jako je míšení dvou látek. Jednoduchý příklad samovolného míšení dvou plynů nastává, když jsou dva plyny přivedeny do téhož zásobníku. Míšení je samovolné, takže musí dojít ke snížení Gibbsovy energie. Nyní si ukážeme, jak vyjádřit tuto úvahu kvantitativně.

5.1.2.1 Směšovací Gibbsova energie ideálních plynů

Ve dvou zásobnících jsou dva ideální plyny, jejich látková množství jsou n_A a n_B ; oba plyny jsou při teplotě T a tlaku p (**Obr. 5.6**). V tomto stavu mají chemické potenciály těchto dvou plynů jejich „čisté“ hodnoty, které lze získat dosazením definice $\mu = G_m$ do rov. (3.60)

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad [*] \quad \text{závislost chemického potenciálu ideálního plynu na tlaku} \quad (5.14a)$$

kde μ^\ominus je **standardní chemický potenciál**, tj. chemický potenciál čistého plynu při p^\ominus , např. 0,1 MPa. Pro jednoduchost budeme symbolem p_{rel} označovat tlak relativně k p^\ominus , tzn. nahradíme-li p/p^\ominus relativním tlakem, $p_{\text{rel}} = p/p^\ominus$, můžeme psát

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln p_{\text{rel}} \quad [*] \quad (5.14b)$$

Gibbsova energie celého systému je dána rov. (5.5), takže

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p_{\text{rel}}) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p_{\text{rel}}) \quad [*] \quad (5.15a)$$

Po smíšení jsou parciální tlaky plynů p_A a p_B , přičemž platí $p_A + p_B = p$. Celková Gibbsova energie se změnila

$$G_f = n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln p_{\text{rel},A} \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln p_{\text{rel},B} \right) \quad [*] \quad (5.15b)$$

Rozdíl $G_f - G_i$, tedy **směšovací Gibbsova energie**, $\Delta_{\text{mix}} G$, je

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \quad [*] \quad (5.15c)$$

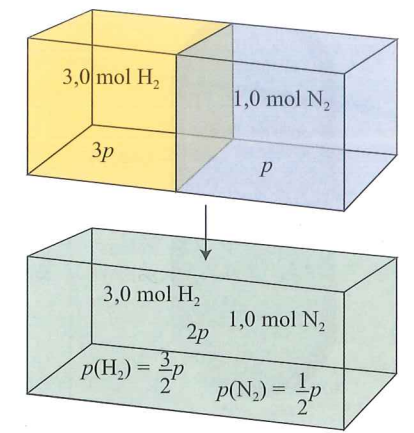
Nyní můžeme nahradit n_i výrazem $x_i n$, kde n je celkové látkové množství A a B, a pro obě složky použít vztah mezi parciálním tlakem a molárním zlomkem (**odst. 1.1.2.3**) $p_i/p = x_i$, což vede k rovnici

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad [*] \quad \text{směšovací Gibbsova energie ideálních plynů} \quad (5.16)$$

Protože molární zlomky nemohou být větší než jedna, logaritmy v této rovnici jsou záporné a $\Delta_{\text{mix}} G < 0$ (**Obr. 5.7**). Hodnota $\Delta_{\text{mix}} G$ je tedy záporná pro všechna složení a tento závěr potvrzuje, že ideální plyny se mísí samovolně ve všech poměrech. Rovnice pak rozšiřuje možnosti kvantitativního rozboru tohoto procesu.

Příklad 5.2: Výpočet směšovací Gibbsovy energie

Zásobník je rozdělen na dvě stejná oddělení (**Obr. 5.8**). Jedno obsahuje 3,0 moly $\text{H}_2(\text{g})$ při 25 °C; druhé obsahuje 1,0 mol $\text{N}_2(\text{g})$ při 25 °C. Vypočítejte směšovací Gibbsovu energii po odstranění přepážky. Předpokládejte ideální chování plynů.



Obr. 5.8: Počáteční a konečný stav pro výpočet směšovací Gibbsovy energie plynů při různých počátečních tlacích

Postup: Nelze přímo použít rov. (5.16), neboť plyny mají na počátku různý tlak. Nejprve vypočítáme počáteční Gibbsovu energii z chemických potenciálů. K tomu potřebujeme znát tlak každého plynu. Nechť p je tlak dusíku; pak tlak vodíku můžeme vyjádřit ze stavové rovnice jako násobek p . Dále vypočítáme Gibbsovu energii systému po odstranění přepážky. Objem každého plynu se zdvojnásobí, takže jejich tlaky klesnou na polovinu.

Řešení: Tlak dusíku je p , tlak vodíku je $3p$ ($p_{\text{rel}} = p/p^\ominus$). Počáteční Gibbsova energie je tedy

$$G_i = (3,0 \text{ mol}) [\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln 3p_{\text{rel}}] + (1,0 \text{ mol}) [\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln p_{\text{rel}}]$$

Po odstranění přepážky zaujme každý plyn dvojnásobek svého původního objemu, tlak dusíku klesne na $p/2$ a tlak vodíku na $3p/2$. Gibbsova energie se tedy změnila na

$$G_f = (3,0 \text{ mol}) [\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln \frac{3}{2} p_{\text{rel}}] + (1,0 \text{ mol}) [\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln \frac{1}{2} p_{\text{rel}}]$$

Směšovací Gibbsova energie je rozdíl mezi těmito dvěma veličinami

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= (3,0 \text{ mol}) RT \ln \left(\frac{\frac{3}{2} p_{\text{rel}}}{3 p_{\text{rel}}} \right) + (1,0 \text{ mol}) RT \ln \left(\frac{\frac{1}{2} p_{\text{rel}}}{p_{\text{rel}}} \right) \\ &= -(3,0 \text{ mol}) RT \ln 2 - (1,0 \text{ mol}) RT \ln 2 = -(4,0 \text{ mol}) RT \ln 2 = -6,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

V tomto příkladu je $\Delta_{\text{mix}} G$ součtem dvou příspěvků: samotného míšení a změny tlaku na konečnou celkovou hodnotu $2p_{\text{rel}}$. Jestliže se smísí 3,0 mol H_2 s 1,0 mol N_2 při stejném tlaku (při příslušné úpravě jejich objemů), změna Gibbsovy energie je $-5,6 \text{ kJ}$. Nicméně tato záporná změna by neměla být interpretována jako známka samovolnosti procesu. V našem případě se mění tlak, zatímco $\Delta G < 0$ je známka samovolnosti pouze při konstantní teplotě a tlaku.

Vyzkoušejte se sami 5.3: Nechť se 2,0 mol H_2 při 0,2 MPa a 25 °C a 4,0 mol N_2 při 0,3 MPa a 25 °C smísí při konstantním objemu. Vypočítejte $\Delta_{\text{mix}} G$. Jaká by byla hodnota $\Delta_{\text{mix}} G$, kdyby počáteční tlaky obou plynů byly stejné? $[-9,7 \text{ kJ}, -9,5 \text{ kJ}]$

5.1.2.2 Ostatní termodynamické směšovací funkce

Vzhledem k tomu, že $(\partial G / \partial T)_{p,n} = -S$, z rov. (5.16) plyne pro směs ideálních plynů, které jsou na počátku pod stejnými tlaky, že směšovací entropie, $\Delta_{\text{mix}} S$, je

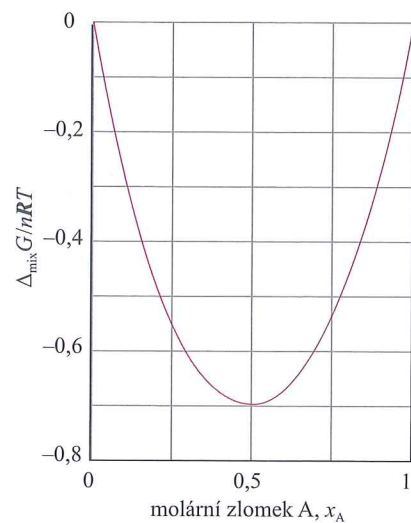
$$\Delta_{\text{mix}} S = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad [*] \quad \text{směšovací entropie ideálních plynů} \quad (5.17)$$

Protože $\ln x < 0$, plyne pro všechna složení, že $\Delta_{\text{mix}} S > 0$ (**Obr. 5.9**). Například pro stejná množství plynů, $x_A = x_B = 0,5$, získáme $\Delta_{\text{mix}} S = nR \ln 2$, kde n je celkové látkové množství plynu. Tento nárůst entropie je to, co očekáváme, když se jeden plyn rozptýluje do druhého a neuspořádanost systému vzrůstá.

Izotermickou izobarickou (konstantní tlak) směšovací entalpii, $\Delta_{\text{mix}} H$, dvou ideálních plynů, tedy změnu entalpie doprovázející jejich smíšení, můžeme vypočítat ze vztahu $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Z rov. (5.16) a (5.17) plyne, že

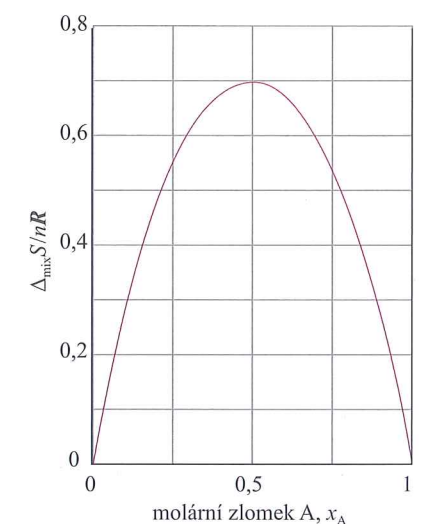
$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad [*] \quad \text{směšovací entalpie ideálních plynů} \quad (5.18)$$

Směšovací entalpie je nulová, jak lze očekávat u systému bez interakcí mezi molekulami tvořícími plynou směs. Důsledkem je skutečnost, že hnací síla míšení pochází z nárůstu entropie systému, neboť entropie okolí zůstává nezměněna.

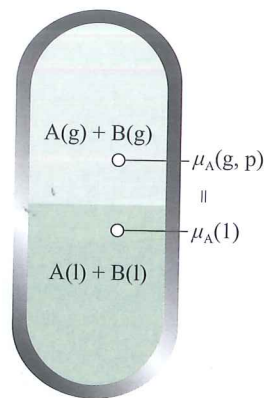


Obr. 5.7: Směšovací Gibbsova energie dvou ideálních plynů a dvou kapalin, které tvoří ideální roztok (viz dále v textu). Směšovací Gibbsova energie je záporná pro všechna složení a teploty, takže ideální plyny se samovolně mísí ve všech poměrech

InterActivity: Nakreslete grafy $\Delta_{\text{mix}} G$ proti x_A při různých teplotách v rozmezí od 298 K do 500 K. Pro kterou hodnotu x_A závisí $\Delta_{\text{mix}} G$ na teplotě nejvíce?



Obr. 5.9: Směšovací entropie dvou ideálních plynů a dvou kapalin, které tvoří ideální roztok (viz dále v textu). Směšovací entropie vzrůstá pro všechna složení a teploty, takže ideální plyny se samovolně mísí ve všech poměrech. Protože při míšení ideálních plynů nedochází k žádnému převodu tepla do okolí, entropie okolí se nemění. Graf tedy rovněž ukazuje celkovou entropii systému a okolí při míšení ideálních plynů



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 $\mu_A^\circ + RT \ln p_{rel,A}$ ($p_{rel,A}$ interpretovaným jako relativní tlak, $p_{rel,A} = p_A / p^\circ$). Tyto dva chemické potenciály jsou si v rovnováze navzájem rovny (**Obr. 5.10**), takže můžeme psát

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

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

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

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

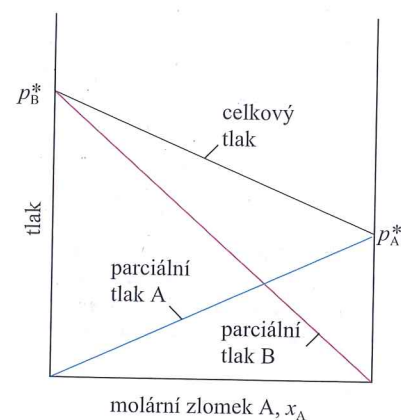
$$p_A = x_A p_A^* \quad [*] \quad \text{Raoultův zákon} \quad (5.21)$$

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) – podobné označení jsme použili pro vztahy platné pro ideální plyny.

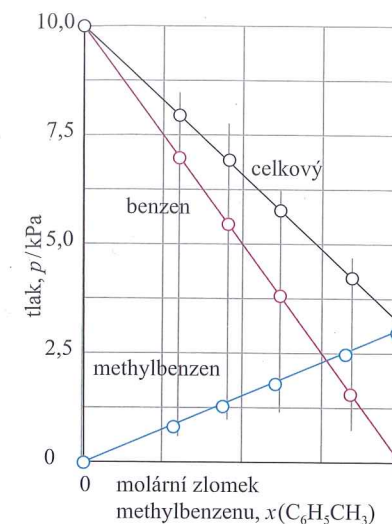
Z rovn. (5.20) a (5.21) plyne pro ideální roztok

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

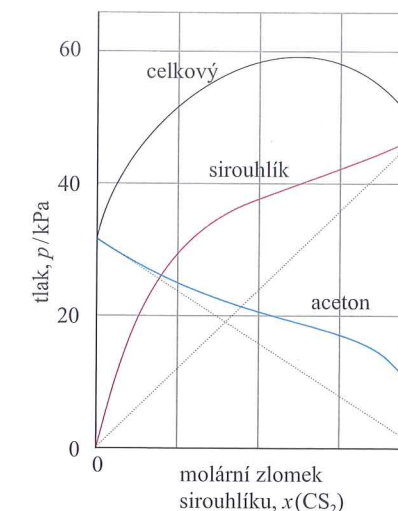
Tato důležitá rovnice může být použita jako definice ideálního roztoku (takže spíše implikuje Raoultův zákon, než by z něj vyplývala). Ve skutečnosti je lepší definicí než rovn. (5.21), neboť nepředpokládá páru jako ideální plyn.



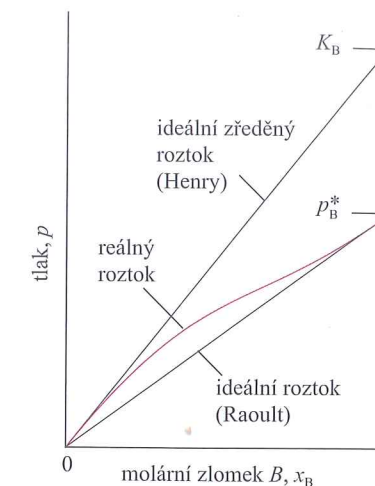
Obr. 5.11: Celkový tlak par a dva parciální tlaky ideální dvousložkové směsi jsou úměrné molárním zlomkům složek



Obr. 5.12: Dvě podobné kapaliny, v tomto případě benzen a methylbenzen, se chovají téměř ideálně a změny jejich tlaků par se složením připomínají ideální roztok



Obr. 5.13: Velké odchylky od ideality vykazují vzájemně odlišné kapaliny (v tomto případě sirouhlík a aceton)



Obr. 5.14: Je-li složka (rozpuštědlo) téměř čistá, její tlak par je úměrný jejímu molárnímu zlomku se směrnicí p_B^* (Raoultův zákon). Je-li obsah složky malý (rozpuštěná látka), její tlak par je rovněž úměrný molárnímu zlomku, ale směrnicí je nyní K_B (konstanta Henryho zákona)

Molekulová podstata Raoultova zákona spočívá ve vlivu rozpuštěné látky na entropii roztoku. Molekuly čistého rozpouštědla vykazují určitou neuspořádanost a jí odpovídající entropii; tlak par pak představuje snahu systému a jeho okolí dosáhnout vyšší entropie. V přítomnosti rozpuštěné látky je roztok ve stavu větší neuspořádanosti, neboť při náhodném výběru si nemůžeme být jisti, že vybraná molekula je molekula rozpouštědla. Protože entropie roztoku je vyšší než entropie čistého rozpouštědla, roztok vykazuje menší tendenci k vyšší entropii vypařováním rozpouštědla. Tlak par rozpouštědla v roztoku je tedy menší než tlak par čistého rozpouštědla.

Některé roztoky se významně odchylojí od Raoultova zákona (**Obr. 5.13**). Nicméně i v těchto případech platí Raoultův zákon tím lépe, čím více je daná složka v přebytku (rozpuštědlo), tj. systém se blíží této čisté složce. Raoultův zákon je tedy dobrou aproximací pro vlastnosti rozpouštědla, jestliže je roztok zředěný.

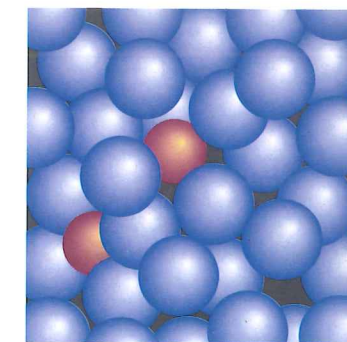
5.1.3.2 Ideální zředěné roztoky

V ideálním roztoku se rozpuštěná látka i rozpouštědlo řídí Raoultovým zákonem. Anglický chemik William Henry experimentálně našel pro reálné roztoky při nízkých koncentracích, že ačkoliv tlak par rozpuštěné látky je úměrný jejímu molárnímu zlomku, konstanta úměrnosti není tlak par čisté látky (**Obr. 5.14**). **Henryho zákon** lze tedy psát ve tvaru

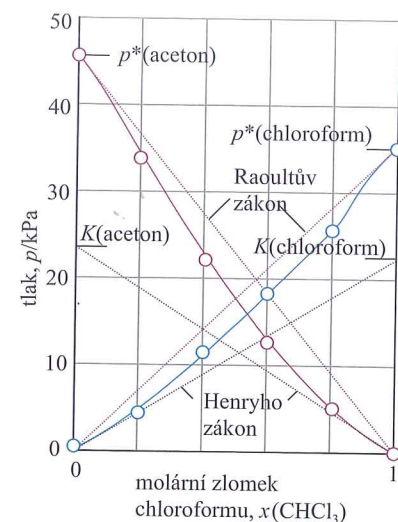
$$p_B = x_B K_B \quad [*] \quad \text{Henryho zákon} \quad (5.23)$$

kde je x_B molární zlomek rozpuštěné látky a K_B empirická konstanta (s rozměrem tlaku) zvolená tak, aby v závislosti tlaku par složky B na jejím molárním zlomku byla směrnicí experimentální křivky při $x_B = 0$.

Směsi, ve kterých se rozpuštěná látka řídí Henryho zákonem a rozpouštědlo splňuje Raoultův zákon, se nazývají **ideální zředěné roztoky**. Rovnice odvozené z Henryho zákona budeme rovněž označovat [*]. Rozdíly v chování rozpuštěné látky a rozpouštědla (jak vyjadřují Henryho zákon a Raoultův zákon) vycházejí ze skutečnosti, že ve zředěném roztoku jsou molekuly rozpouštědla v prostředí velmi podobném prostředí čistého rozpouštědla (**Obr. 5.15**). Naproti tomu molekuly rozpuštěné látky jsou obklopeny molekulami rozpouštědla, což je prostředí zcela jiné, než když je rozpuštěná látka v čistém stavu. Rozpouštědlo se tedy chová jako mírně pozmeněná čistá kapalina, zatímco chování rozpuštěné látky je zcela odlišné



Obr. 5.15: Ve zředěném roztoku jsou molekuly rozpouštědla (modré koule) v prostředí, které se od čistého rozpouštědla liší jen velmi málo. Částice rozpuštěné látky (červené koule) jsou však v prostředí, které se od čisté rozpuštěné látky diametrálně liší.



Obr. 5.16: Experimentální tlaky par směsi chloroformu a acetonu založené na datech z Příkladu 5.3. Hodnoty K jsou získány extrapolací tlaků par zředěných roztoků, jak je vysvětleno v příkladu

od chování v jejím čistém stavu. Pokud však jsou molekuly rozpuštěné látky i rozpouštědla velmi podobné, pak i rozpuštěná látka splňuje Raoultův zákon.

Příklad 5.3: Zkoumání platnosti Raoultova a Henryho zákona

Tlaky par složek ve směsi propanonu (acetonu, A) a trichlormethanu (chloroformu, C) byly měřeny při 35 °C s následujícími výsledky.

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

Dokažte, že směs splňuje Raoultův zákon pro složku ve velkém přebytku a Henryho zákon pro složku s nízkou koncentrací. Vypočítejte konstanty Henryho zákona.

Postup: Raoultův zákon a Henryho zákon jsou formulace týkající se tvaru grafu závislosti parciálního tlaku par na molárním zlomku. Proto sestrojte graf závislosti parciálních tlaků par na molárním zlomku. Raoultův zákon je ověřován porovnáním dat s přímkou $p_j = x_j p_j^*$ pro každou složku v oblasti, ve které je složka v přebytku (a je tedy rozpouštědlem). Henryho zákon je testován nalezením přímkou $p_j = x_j K_j^*$, která je tangentou k parciálnímu tlaku par při nízkých x_j , kde je složka považována za rozpuštěnou látku.

Řešení: Data jsou vynesena v grafu na Obr. 5.16 spolu s přímkami představujícími Raoultův zákon. Pro Henryho zákon plyne $K = 23,3$ kPa pro propanon a $K = 22,0$ kPa pro trichlormethan. Povšimněte si, jak se systém odchyluje od Raoultova i Henryho zákona i pro koncentrace poměrně málo odlišné od $x = 1$ a $x = 0$. Těmito odchylkami se budeme zabývat v odst. 5.4.1 a 5.4.2.

Vyzkoušejte se sami 5.4: Tlaky par chlormethanu při různých molárních zlomcích ve směsi při 25 °C jsou uvedeny v následující tabulce.

x	0,005	0,009	0,019	0,024
p /kPa	27,3	48,4	101	126

Odhadněte konstantu Henryho zákona.

[5 MPa]

Pro praktické aplikace vyjadřujeme koncentraci v Henryho zákoně pomocí molality rozpuštěné látky, tj. $p_B = b_B K_B$. Ukázka dat pro toto vyjádření je v Tab. 5.1. Data v tabulce (po přepočtu) poskytují rovněž vztah mezi molárním zlomkem rozpuštěné látky a jejím parciálním tlakem, takže mohou být použita pro výpočty rozpustnosti plynů. Znalost Henryho konstant pro plyny v krvi a v tučích je důležitá pro úvahy týkající se dýchání, obzvláště pak pro situace, kdy je parciální tlak kyslíku abnormální, např. při potápění nebo výstupech do hor, a pro problematiku účinků plyných anestetik.

Názorný příklad: Pro odhad molární rozpustnosti kyslíku ve vodě při 25 °C a parciálním tlaku 21 kPa (parciální tlak kyslíku v atmosféře na úrovni mořské hladiny) můžeme psát

$$b_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{21 \text{ kPa}}{7,9 \cdot 10^4 \text{ kPa mol}^{-1}} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$$

Molalita nasyceného roztoku je tedy 0,27 mmol kg⁻¹. Pro převod na látkovou koncentraci předpokládáme, že hustota tohoto zředěného roztoku je v podstatě stejná jako hustota čisté vody při 25 °C, $\rho_{H_2O} = 0,997 09 \text{ kg dm}^{-3}$. Pro látkovou koncentraci kyslíku tedy plyne

$$c_{O_2} = b_{O_2} \rho_{H_2O} = 0,27 \text{ mmol kg}^{-1} \cdot 0,997 09 \text{ kg dm}^{-3} = 0,27 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Tabulka 5.1: Konstanty Henryho zákona pro plyny ve vodě při 298 K (další hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5.1 v části Data)

Látka	K /(kPa kg mol ⁻¹)
CO ₂	$3,01 \cdot 10^3$
H ₂	$1,28 \cdot 10^5$
N ₂	$1,56 \cdot 10^5$
O ₂	$7,92 \cdot 10^4$

Vyzkoušejte se sami 5.5: Vypočítejte látkovou koncentraci nasyceného roztoku (rozpustnost) 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 směsi 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 Kapalně směsi

Důležité pojmy:

- 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.
- 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

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

Směšovací Gibbsova energie jako rozdíl mezi těmito dvěma veličinami je

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad [*] \quad \boxed{\text{směšovací Gibbsova energie ideálního roztoku}} \quad (5.25)$$

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

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

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-

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.