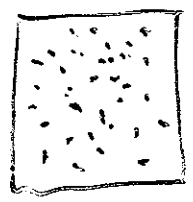


Závislost G^f fáze na T, n a složení

$G^f(n, T, \vec{x}^f) = \sum_{i=1}^s x_i G_i^f(T, P) + RT \sum_{i=1}^s x_i \ln x_i + G^E(T, \vec{x}^f) + G^{mag.}(T, \vec{x}^f)$

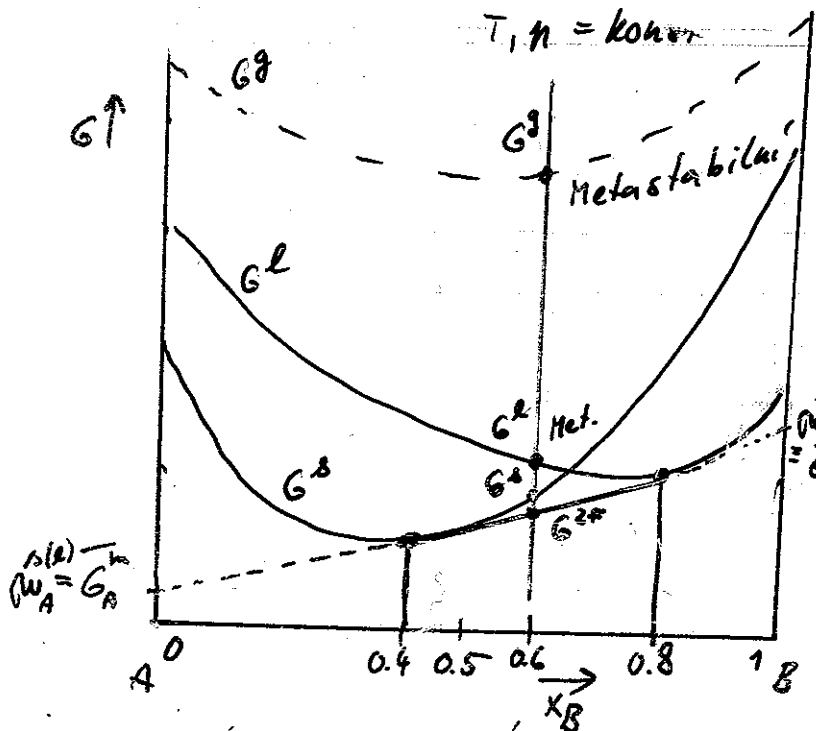
$[J \cdot mol^{-1}]$ Referenční hladina Gibbsovy energie příspěvek id. mísení Dodateková Gibbsova en. příspěvek mag. vlastnosti fáze (uspořádání mag. momentů)



L, A, \dots termodynamické a magnetické parametry (konstanty) fáze

Mísení: $\Delta S_{mix}^{id} = -R \sum_{i=1}^s x_i \ln x_i \Rightarrow \Delta G_{mix}^{id} = -T \cdot \Delta S_{mix}^{id}$
 (viz statistická teorie mísení) $\Delta S_{mix}^{id} > 0$ (neutratný proces)

Příčina separace fáze: tvar závislosti $G(n, T)$ pro různé fáze



pro $x_B = 0.6$ platí:
 $G^g > G^l > G^s > \underline{G^{2f}}$
 metastabilní stabilní

V důsledku separace
 na dvě fáze $s + l$
 dojde k dalšímu snížení
 Gibbsovy energie.

Platí: zákon zachování hmoty $\Rightarrow x_B^c = n^s \cdot x_B^s + n^l \cdot x_B^l$ (viz pákové pravidlo)

$n^s \cdot \mu^s = G^{2f} = G^{coll} = n^s \cdot \mu^s + n^l \cdot \mu^l$ ($n^s + n^l = 1$)
 μ , chemický potenciál
 $\mu_i = \left(\frac{\partial G^{coll}}{\partial n_i} \right)_{T, n, n_j}$

Vyjadřování neidealitý fází

A, Přínos k vyjádření X^E ze statistická termodynam.

→ předpoklad:

Energie systému složeného z N_i a N_j molekul je rovna součtu vazebných energií vazeb všech typů

Y ... počet vazeb heterogenního druhu

$$E = (N_i - Y) z e_{ii} / 2 + (N_j - Y) z e_{jj} / 2 + Y z e_{ij} \quad (11 \approx E)$$

e_{ii}, e_{jj}, e_{ij} - energie vazeb ii, jj a ij . z = bond-č.

$$W_{ij} = (z/2)(ze_{ij} - e_{ii} - e_{jj}) - \text{výměrná energie}$$

$$E = N_i z e_{ii} / 2 + N_j z e_{jj} / 2 + Y W$$

Dalšími úpravami dostaneme nakonec:

$$H^E \sim \frac{E}{RT} \sim NW x_i x_j [1 - x_i x_j (W/2kT)] \sim \text{Stoonej Margulesův model}$$

B, Přínos kvantové chemie k vyj. X^E

- lze počítat celkovou energii soustavy (fáze) (U)
- výsledky závisí na přesnosti, která zatím není dostačující, ale lze očekávat další postup
- problémy: závislost na teplotě
- zatím jsou praktičtější tzv. semiempirické metody

C, Vyjádření termodyn. dodatkových funkcí v reálných roztocích

Dodatkové ϕ -ce: $X^E \equiv (H^E, S^E, G^E)$ $X^E = X_{\text{reál}} - X_{\text{ideál}}$

Nutné vlastnosti dodatkové funkce:

- dodatková funkce fáze nezávisí na složení nebo množství ostatních fází v soustavě $X^E \neq f(k_x^i, k_p)$
- X^E pro fázi soustavy vyššího řádu pro okrajové podmínky $x_i = 1$ nebo $x_i = 0$ degeneruje na X^E pro fázi pod-soustavy. Pro čistou složku $X^E = 0$

Dodatková entalpie: lze experim. stanovit
 $H^E = H_{\text{real.}}$ ($H^E > 0$ voda + kys., $H^E = 0$ i. o.)

Dodatková entropie: - lze získat z C_p
 $S^E = S_{\text{real.}}$ + $nR \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$ - obvykle $S^E < 0$
 $S^E = 0$ (i. o.)

Dodatková Gibbsova energie:

$G^E = H^E - TS^E$ - výpočet z H^E a S^E naráží na problém přesnosti S^E
- lépe vyjádřit vhodným modelem s empirickými parametry

Regulární chování roztoku

$$V^E = 0 \quad \Rightarrow \quad H^E = V^E$$

$$S^E = 0 \quad \Rightarrow \quad G^E = H^E$$

Empirické modely pro G^E

I. Symetrický regulární model (SRM)

$$G^E = B \cdot x_1 \cdot x_2 \quad B \dots \text{semiemp. TP}$$

často se užívá substituce:

$$Q = \frac{G^E}{RT} \text{ neboli } b = \frac{B}{RT} \text{ pak } Q = b \cdot x_1 \cdot x_2$$

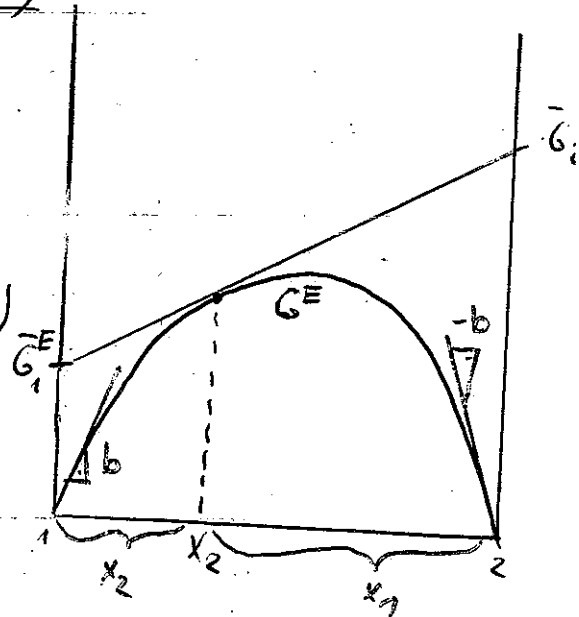
pro aktiv. koef. platí (viz. $RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E$)

$$\ln \gamma_1 = b \cdot x_2^2 \quad (\ln \gamma_2 = b \cdot x_1^2)$$

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = b$$

$$\ln \gamma_1(x_1 \rightarrow 0) = 0$$

Pozn.: $G^E \neq f(T)$



II. Redlich-Kisterův rozvoj (RKR)

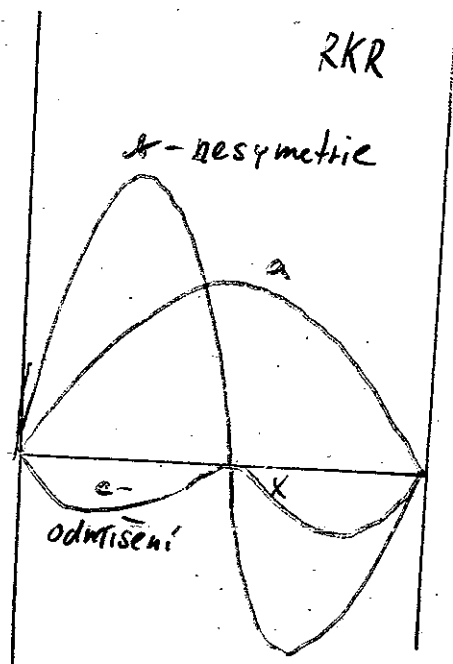
$$Q = \frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left(L_0 + \sum_{k=1}^n L_k (x_1 - x_2)^k \right)$$

$$L_k = a + b \cdot T + T \ln T$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (4x_1 - 1) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (6x_1 - 1) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (8x_1 - 1) + \dots \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[L_0 + L_1 \cdot (1 - 4x_2) + L_2 \cdot (x_1 - x_2) \cdot (1 - 6x_2) + L_3 \cdot (x_1 - x_2)^2 \cdot (1 - 8x_2) + \dots \right]$$

Pozn.: - dobře popisuje neuspořádané
- špatné pro případ asociace složek



III. Modifikovaný RKR pro roztoky s asoc. částic

$$Q = x_1 \cdot x_2 \cdot \frac{A_0 + \sum_{k=1}^n A_k \cdot (x_1 - x_2)^k}{1 + \sum_{k=1}^n B_k \cdot (x_1 - x_2)^k}$$

IV. Wohlův rozvoj (WR)

Pro dvě složky:

$$\frac{Q}{q_1 x_1 + q_2 x_2} = 2a_{12} z_1 z_2 + 3a_{112} z_1^2 z_2 + 3a_{122} z_1 z_2^2 + 4a_{1112} z_1^3 z_2 + 4a_{1122} z_1^2 z_2^2 + 4a_{1222} z_1 z_2^3 + \dots$$

kde

$$z_1 \equiv \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad \text{a} \quad z_2 \equiv \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2}$$

q_1, q_2 ... tzv. efektivní objemy a ... interakční parametry
existuje analogický vztah pro 3 složky

V. Margulesovy polynomův (MP)

Jeli $q_1 = q_2$ (WR) a vztah pouze do 3. řádu přichází
WR na (MP3)

$$Q = x_1 x_2 [A x_2 + B x_1]$$

$$\ln p_1 = [A + 2(B-A)x_1] x_2^2$$

$$\ln p_2 = [B + 2(A-B)x_2] x_1^2$$

$$^{\circ} \ln p_1^{\infty} = A \quad \ln p_2^{\infty} = B$$

Použití WR do 4. řádu či MP4:

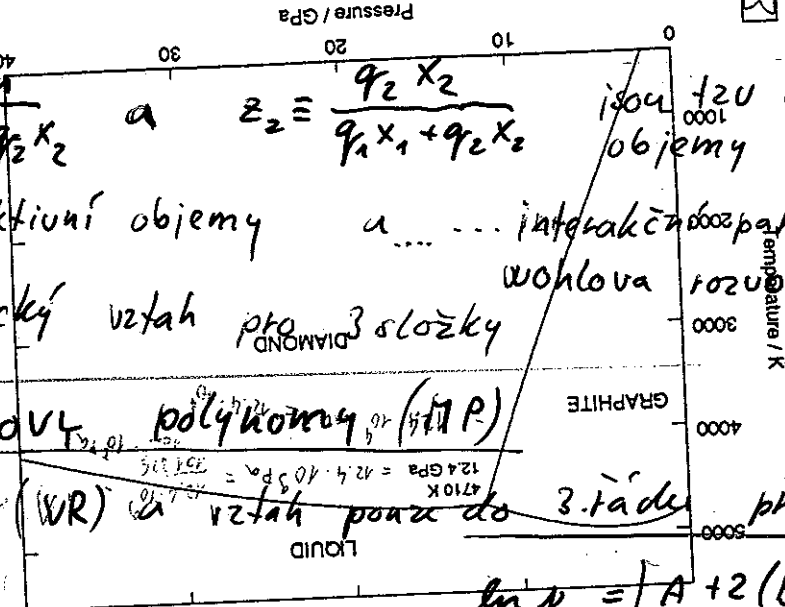
$$Q = x_1 x_2 [A x_2 + B x_1 - D x_1 x_2]$$

$$\ln p_1 = [A + 2(B-A-D)x_1 + 3D x_1^2] x_2^2$$

$$\ln p_2 = [B + 2(A-B-D)x_2 + 3D x_2^2] x_1^2$$

Vlastnosti MP3:

- ekvivalentní RKR s 2 parametry L_0 a L_1
- umožňuje popsat roztoky se zápornými odchylkami od R.ž.
- dále popisuje extrém v aktivitním koef. γ



VI. Van Laarova rovnice

Vznikne z (WR) omezením na jediný člen 2. řádu a substitucí: $A = 2q_1 a_{12}$ a $B = 2q_2 a_{12}$

pak:

$$Q = \frac{ABx_1x_2}{Ax_1 + Bx_2}$$

z toho plynou výrazy:

$$\ln \gamma_1 = A \left/ \left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2} \right) \right. \quad \ln \gamma_2 = B \left/ \left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1} \right) \right. ^2$$

Semiempirické modely pro G^E

I. Satchardova - Hildebrandova teorie kapal. roztoku (SHT)

zavádí tzv. "Hustotu kohezní energie" c pro čistou složku

$$c \equiv \frac{U_{\text{vyp}}^*}{V_m^{*(\ell)}} = \frac{U_m^* - U_m^{*(g)}}{V_m^{*(\ell)}}$$

U_m^* ... vnitřní molární energie l.g.

$U_m^{*(g)}$... " " " " kapacity

$V_m \equiv V_m^{*(\ell)}$... molární objem kapacity

pro směs:

$$c_{\text{směs}} = \frac{U_{\text{vyp}}^*(\text{sm})}{V_{m1}x_1 + V_{m2}x_2} = c_{11}\phi_1^2 + c_{22}\phi_2^2 + 2c_{12}\phi_1\phi_2 = \frac{U_m^* - U_m^{*(g)}}{V_{m1}x_1 + V_{m2}x_2}$$

kde:

$$\phi_1 = \frac{V_{m1}x_1}{V_{m1}x_1 + V_{m2}x_2} \quad \text{a} \quad \phi_2 = \frac{V_{m2}x_2}{V_{m1}x_1 + V_{m2}x_2}$$

odtud plyne pro kapalnou směs: $U^E = U^H = U_{m(\text{sm})}^{\ell} - x_1 U_{m1}^{*\ell} - x_2 U_{m2}^{*\ell}$

tedy:

$$U^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (V_{m1}x_1 + V_{m2}x_2)$$

Předpoklad autorů: $c_{12} = (c_{11} \cdot c_{22})^{1/2}$

(v souladu s Londonovou teorií disperzních sil)
vede k výtazům:

$$U_E = (V_{m_1} x_1 + V_{m_2} x_2) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{SHT})$$

kde: $\delta_1 = c_{11}^{1/2} = \left(\frac{U_{\text{vyp}}^*}{V_{m_1}} \right)^{1/2}$ a $\delta_2 = c_{22}^{1/2} = \left(\frac{U_{\text{vyp}}^*}{V_{m_2}} \right)^{1/2}$

jsou tzv rozpustnostní parametry

pokud uvažujeme regularita roztoku: $S^E = 0$ a $V^E = 0$

pak $G^E \equiv U^E$ a platí:

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_{m_1}}{RT} \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_{m_2}}{RT} \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Vlastnosti (SHT):

- vztah neobsahuje žádný nastavitelný parametr
- hodnoty aktivitních koef. jsou pro roztoky nepolárních a mírně polárních látek řádově správné (přesnost pro podobné látky cca ±1%)
- δ_i lze určit z výparního tepla:

$$\delta_i = \left(\frac{H_{\text{vyp}}^i - RT}{V_{m_i}} \right)^{1/2}$$

Rozšíření SHIT na vícetložkové kap. fáze:

vede k: $\ln p_i = \frac{V_{m,i}}{RT} \cdot (\delta_i - \bar{\delta})^2$ kde $\bar{\delta} = \sum_{i=1}^N \phi_i \delta_i$

cesta ke zprůšnění SHIT:

zavedení nastavitelného parametru nesymetrie hustoty
kohezivní energie l_{12}

$$c_{12} = (1 - l_{12}) \cdot (c_{11} \cdot c_{22})^{1/2}$$

$$\ln p_1 = \frac{V_{m,1}}{RT} \phi_2^2 \cdot [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 l_{12} \delta_1 \delta_2]$$

$$\ln p_2 = \frac{V_{m,2}}{RT} \phi_1^2 \cdot [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 l_{12} \delta_1 \delta_2]$$

III. Floty - Hugginsova teorie FHT

odvozena pro velký počet velikostí částic (x např. (•) a (••) (rozp. - polymer))

$$S+S^E = -R \cdot \left[x_1 \ln \frac{t_1 x_1}{t_1 x_1 + t_2 x_2} + x_2 \ln \frac{t_2 x_2}{t_1 x_1 + t_2 x_2} \right] = (MTR)$$

$$V^E = RT \cdot \frac{t_1 x_1 \cdot t_2 x_2}{t_1 x_1 + t_2 x_2} \cdot \frac{W}{RT}$$

t_1 počet m. pozic obsazených mol. 1 x

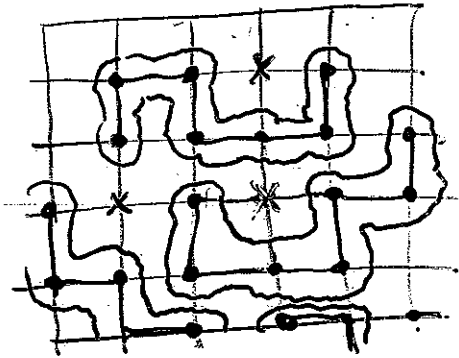
t_2 počet m. pozic obs. molekula 2 (••)

Za předpokl. atermálního roztoku ($H^E = 0$) platí dle (FHT):

$$\frac{G^E}{RT} = -\frac{S^E}{R} = x_1 \ln \frac{t_1}{t_1 x_1 + t_2 x_2} + x_2 \ln \frac{t_2}{t_1 x_1 + t_2 x_2} = *$$

zavedeme-li objemové zlomky $\phi_i = \frac{t_i x_i}{\sum t_i x_i}$

$$* = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2}$$



Uvažujeme-li i termální efekt míšení ($H^E \neq 0$) získáme:

$$\frac{G^E}{RT} = \underbrace{x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2}}_{\text{kombinatorický ef.}} + \underbrace{(t_1 x_1 + t_2 x_2) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot X}$$

kde X má shodný význam jako W (viz. MTR)

Vlastnosti:

= dobře popisuje chování směsí látek s různou velikostí molekuly (rozp. + polymer), které vykazují kladnou odchylku od RŽ

- parametr X lze dále rozepsat jako funkci složení soustavy a tím model FHT upřesnit

II. Měšková teorie tozoků (MTR)

Možnost různých kombinací N_1 a N_2 částic v "kvazi
míže" vede ke stejnému závěru jako je měšení plynů:

$$S_{\text{mix}} = -R \cdot \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right] \Rightarrow S_{\text{mix}}^m = -R \cdot \sum_{i=1}^s x_i \ln x_i$$

Pokud uvažujeme tzv. koordinační číslo z a velikost vzájemných
interakcí mezi částicemi stejného a různého druhu dostá-
váme výraz pro tzv. výměnnou energii:

$$w' = \frac{z}{2} \cdot (2\lambda_{12} - \lambda_{11} - \lambda_{22}) \quad w = w' \cdot N_A = \frac{z}{2} (2\lambda_{12} - \lambda_{11} - \lambda_{22})$$

Neboť:

$$U^E = \frac{N_1 \cdot N_2 \cdot w'}{N_1 + N_2} \quad \text{tj.} \quad U_m^E = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot w}{w \equiv B} \quad \text{viz (SRM)}$$

pak:

$$\ln \gamma_1 = \frac{w}{RT} x_2^2 \quad \text{a} \quad \ln \gamma_2 = \frac{w}{RT} x_1^2$$

Vlastnosti: - model vede k symetričnosti γ_1 a γ_2 (-)

- model se nehodí pro systémy různě velkých
částic

- G^E je tvořeno U^E (viz "výměnná energie")

$$\Rightarrow S^E = 0$$

IV. Wilsonova rovnice (WR)

- postavení nenahodilosti (lokální) míšení
 = nenahodilost v výbětu sousedů



pravděř ze 1 sousedi s 2

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \cdot \exp(-\lambda_{21}/RT)}{x_1 \cdot \exp(-\lambda_{11}/RT)} \quad (1a)$$

$\lambda_{11}, \lambda_{12}$... \approx potenciální energie
 $\lambda_{21}, \lambda_{22}$

pravděř ze 1 sousedi s 1

podobně:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \cdot \exp(-\lambda_{12}/RT)}{x_2 \cdot \exp(-\lambda_{22}/RT)} \quad (1b)$$

Definice 12: lokálních obj. zlomek

$$\xi_{11} = \frac{V_{m1} x_{11}}{V_{m1} x_{11} + V_{m2} x_{21}} \quad (2a) \quad \xi_{22} = \frac{V_{m2} x_{22}}{V_{m2} x_{22} + V_{m1} x_{12}} \quad (2b)$$

Po dosazení 1a, 1b do 2a, 2b dostáváme:

$$\xi_{11} = \frac{V_{m1} x_1}{V_{m1} x_1 + V_{m2} \exp\left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT}\right]} \quad \xi_{22} = \frac{V_{m2} x_2}{V_{m2} x_2 + V_{m1} x_1 \exp\left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{RT}\right]}$$

$\frac{a_{12}}{T}$ $\frac{a_{21}}{T}$

Další úprava
 (morf výrazů λ_{12} a λ_{21})

$$\lambda_{12} = \frac{V_{m2}}{V_{m1}} \exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right) \quad \lambda_{21} = \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right)$$

Pak lze psát Wilsonova rovnici:

$$Q = -x_1 \ln(x_1 + \lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \lambda_{21} x_1)$$

pro akt. koeficienty (WR):

$$\ln y_1 = -\ln(x_1 + a_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{a_{12}}{x_1 + a_{12}x_2} - \frac{a_{21}}{x_2 + a_{21}x_1} \right)$$

$$\ln y_2 = -\ln(x_2 + a_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{a_{12}}{x_1 + a_{12}x_2} - \frac{a_{21}}{x_2 + a_{21}x_1} \right)$$

$$\ln y_1^\infty = 1 - \ln a_{12} - a_{21}$$

$$\ln y_2^\infty = 1 - \ln a_{21} - a_{12}$$

Vlastnosti (WR):

+ nejvyšší a nejnižší rovnice pro nejd. rovn. $g=2$

+ velká flexibilita γ , značná nesymetrie Q

- nevýhody: není schopna popsat $2-2'$ (nejsem inf. k.)

- (nutno zavést další parametry)

+ snadno rozšířitelná na více složek

NRTL rovnice

- Non-Random Two Liquids

obsahuje myšlenku lokálního složení (WR)

$$Q = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} g_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}} + \frac{\tau_{12} g_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} \right) \quad \text{kde: } \tau_{12} = \frac{a_{12}}{T}$$

$$\tau_{21} = \frac{a_{21}}{T}$$

$$g_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad g_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

Význam parametrů viz (WR)

je-li $\alpha = 0 \Rightarrow$ plná náhodnost (SRR) $\alpha \in (0.2 - 0.47)$

vlastnosti:

- rozdíle od (WR) dokládá popis nemísitelnosti $2-2'$

UNIQUAC rovnice

- opět základ v (VR), místo lokálních objemových zlomků lokální povrchové zlomky Θ_{ij}

$$U_{\text{směsi}} = \frac{z}{2} q_1 N_1 (\Theta_{11} \epsilon_{11} + \Theta_{21} \epsilon_{12}) + \frac{z}{2} q_2 N_2 (\Theta_{22} \epsilon_{22} + \Theta_{12} \epsilon_{12})$$

N_i ... počet molekul
 q_i ... parametr pro
 ϵ_{ij} ... interakční energie mezi i a j

$$U^E = \frac{z}{2} q_1 N_1 \Theta_{21} (\epsilon_{12} - \epsilon_{11}) + \frac{z}{2} q_2 N_2 \Theta_{12} (\epsilon_{12} - \epsilon_{22})$$

Zavedeme-li:

$$a_{21} = \frac{z}{2} (\epsilon_{12} - \epsilon_{11}) / k \quad \text{Bol. konst.} \quad a_{12} = \frac{z}{2} (\epsilon_{12} - \epsilon_{22}) / k \quad \text{Bolzmannova konstanta}$$

pak:

$$U^E = q_1 x_1 \Theta_{21} a_{21} + q_2 x_2 \Theta_{12} a_{12} = H^E$$

Hodnota $Q = \frac{G^E}{RT}$ získáme integrací

$$Q = \int_{T \rightarrow \infty}^T - \frac{H^E}{RT^2} dT + Q_{T \rightarrow \infty} = Q_{\text{residuál}}$$

$Q_{T \rightarrow \infty}$ zjistíme z předpokladu, že při vysokých teplotách zcela převažují

kombinatorické efekty (viz FH rovnice) pak platí:

$$Q_{T \rightarrow \infty} = Q_{\text{komb.}} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(x_1 q_1 \ln \frac{\Theta_1}{\phi_1} + x_2 q_2 \ln \frac{\Theta_2}{\phi_2} \right)$$

obecně platí pro UNIQUAC:

$$Q = Q_{\text{residuál}} + Q_{\text{komb.}}$$

Vlastnosti:

parametry a_{21} , a_{12} a $z(x_i, q_i)$ lze rozšířit na více složek

ti 6 par pro binár

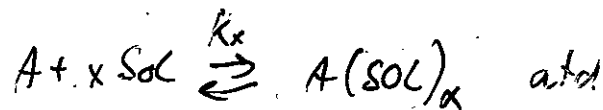
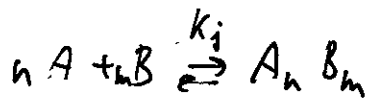
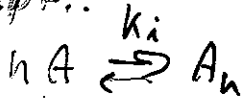
Chemické teorie roztoků ChTR

" chování lze popisovat chem. reakcemi složek "

- dimerizace, asociace, solvatace, ...

=> vznik nových individuál ve směsi: tzv. mikrosložek

např.:



Předpokládá se rovnováha ξ_i splnění podmínek pro K_i , zákon zachování hmoty. Pak platí pro 2 složk. tj složek 1 a 2:

$$G_{\text{min}} = n_1 \mu_{n1} + n_2 \mu_{n2} \quad (1)$$

z pohledu mikrosložek A, B, A_iB_j:

$$G_{\text{min}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B + \sum n_{A_i B_j} \mu_{A_i B_j} \quad (2)$$

zák. zach. hm:

$$n_1 = n_A + \sum_i n_{A_i B_j} \quad (2a)$$

$$n_2 = n_B + \sum_j n_{A_i B_j} \quad (2b)$$

Nebot v chem. rovnováze platí:

$$\Delta G_{rij} = \mu_{A_i B_j} - i \mu_A - j \mu_B = 0$$

Lze získat spojením vztahů 1, 2a, 2b a stouháním s (2) závět:

$$\mu_{n1} = \mu_A \quad \mu_{n2} = \mu_B$$

Jsou to tzv. Prigodinovy rovnice: chemický potenciál nominální složky ve směsi nominálních složek je roven chemickému potenciálu monomera ve směsi mikrosložek.

Platí:

$$\mu_{n1} = \mu_{n1}^0 + RT \ln f_1 x_1 = \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln f_A x_A$$

$$\mu_{n2} = \mu_{n2}^0 + RT \ln f_2 x_2 = \mu_B = \mu_B^0 + RT \ln f_B x_B$$

↑ pohled z hlediska nominálních složek

↑ pohled z hlediska mikrosložek

CHTR (pokrač.)

Vlastnosti:

- popis závisí na výběru mikroložek (natno mít důkazy o mikroložkách)
- rovnovážné konstanty K_{ij} nejsou známy jsou to "nastavitelné parametry"

Modely popisu fázi s ec. nabitými složkami

~~komplikace (nenabití složky) ← skutečnost (polarita) → ionty (mřížka, tavenina)~~

Modely:

- viz soustavy nenabitých částic + vylepšení?

podm. zachování náboje

$$0 = \sum_k n_k z_k$$

Př.:

Taveniny soli, ...
(Plazma)

Aktivita v roztocích elektrolytů

Elektrolyty ~ ideální roztoky je-li $m_i \rightarrow 0$ (Henryho z.)

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(m_i/m_i^\ominus) \quad \text{— standard: } m_i^\ominus = m^\ominus = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$a_i = (m_i/m_i^\ominus) \cdot \gamma_i \quad \text{— hypotetické!!!}$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad \text{— } a_i \rightarrow m_i/m_i^\ominus (\gamma_i \rightarrow 1) \text{ pro } m_i \rightarrow 0$$

nerozlišitelnost γ_+ a γ_- : $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$ — komorní rozdělení
neidealit.

Sůl $M_p X_q$: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/n}$, $n = p + q$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(m_i/m_i^\ominus) + RT \ln \gamma_{\pm} \quad \mu = \sum \mu_i \cdot (i = + \text{ nebo } -)$$

Douhova síla roztoku: $I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2$

Debye-Hückelův mezí zákon: $\ln \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \left(\text{voda, } 25^\circ\text{C} \right)$

Rozšířený D.-H. zákon (střední Colomb. potenciál):

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} + B |z_+ z_-| I$$

(neдисociované látky: $I = 0$)

Větší molalita m_i k molárnímu zlomku x_i :

Vzájemné přepočty koncentrací: $\frac{x_i}{m_i} = \frac{x_i M_1}{1000}$ (M_1 — mol. hmot. rozpouštědla)

Odvodte! (Bibl. s. 153/158) **Daviesova rovnice:**

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 0.3 I}} - 0.3 I \right) \quad \text{— do } m = 0.1$$

Bromleyova rovnice (řítovaný parametr B):

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0.511 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.006 + 0.6B) |z_+ z_-| I}{(1 + 1.5 I/|z_+ z_-|)^2} + BI$$

Konzentrací skalární