

7. Základné vlastnosti roztokov

7.1 ZÁKLADNÉ POJMY

Pojmom roztok označujeme homogénnu zmes dvoch alebo viacerých látok v jednej fáze - plynnej, kvapalnej alebo tuhej.

Roztok v plynnej fáze (plynný roztok) je homogénna zmes plynov a pár. Roztok v kvapalnej fáze (kvapalný roztok) je roztok plynov, kvapalín alebo tuhých látok v kvapaline. Roztok v tuhej fáze (tuhý roztok) je roztok plynov, kvapalín alebo tuhých látok v tuhej látke.

Látku, ktorá v roztoku prevláda, v ktorej sú ostatné látky rozpustené, prípadne ktorá určuje skupenstvo roztoku, označujeme ako rozpúšťadlo (všeobecne však možno za rozpúšťadlo považovať ktorúkoľvek zo zložiek roztoku). Podľa vzájomného správania sa zložiek pri vzniku roztoku hovoríme o látkach s neobmedzenou vzájomnou rozpustnosťou, ktoré vytvárajú roztok v ľubovoľnom vzájomnom pomere (napr. voda - metanol), o látkach s obmedzenou rozpustnosťou, ktoré sa rozpúšťajú len v určitých pomeroch (napr. voda - fenol, H_2O - NaCl a pod.) a o látkach vzájomne nerozpustných, ktoré nevytvárajú roztok vôbec (napr. voda - ortuť).

Zloženie roztokov sa udáva hmotnostnými, mólovými alebo objemovými zlomkami zložiek, prípadne koncentraciami ako hmotnostná objemová, mólová objemová a iné.

Pri výpočtoch vlastností roztokov vychádzame zo základných termodynamických rovníc, ktoré budú uvedené ďalej. Bude účelné, ak sa stručne zmienime o niektorých zvláštnych typoch roztokov, ktorých vlastnosti s výhodou využívame na výpočty. Najdôležitejším z nich je ideálny roztok.

V ideálnom roztoku sa pri vzniku zo zložiek vnútorná energia sústavy nemení. Neuvoľňuje ani nepohlčuje sa teplo a nenastáva ani objemová zmena; objem roztoku sa rovná súčtu objemov zložiek pred zmiešaním. Pre sústavu počas zmiešania teda platí

$$\Delta U^* = 0, \quad \Delta H^* = 0, \quad \Delta V^* = 0$$

(hviezdička označuje, že ide o ideálny roztok.) Neskôršie si odvodíme, že zmena entropie pri vzniku ideálneho roztoku sa rovná

$$\Delta S^* = - \sum_i n_i R \ln x_i$$

kde x_i je mólový zlomok zložky i v roztoku.

Zmena volnej entalpie potom bude

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* = \sum_i n_i RT \ln x_i$$

Termodynamicky je ideálny roztok definovaný (podľa Lewisa) tak, že fugacita (f_i) každej zložky v roztoku sa rovná súčinu jej mólového zlomku (c_i^n) a fugacity čistej zložky v tzv. štandardnom stave (f_i^0), t.j. fugacity čistej zložky pri rovnakej teplote, tlaku a skupenstve ako má roztok, teda

$$f_i = f_i^0 c_i^n \quad (7.1-1)$$

Na základe tohto vzťahu sú potom určené ďalšie termodynamické vlastnosti ideálneho roztoku.

Pojem ideálny roztok je širší ako pojem ideálny plyn. Za ideálny roztok považujeme aj zmes reálnych plynov, pokiaľ redukovaný tlak každej zložky (P_{ri}) neprekročí hodnotu 0,8. Spravidla však termín ideálny roztok používame pri kvapalných roztokoch. V praxi sa ideálnemu roztoku blížia predovšetkým roztoky chemicky príbuzných látok, ktoré sa príliš nelíšia tvarom a veľkosťou molekuly a pri ktorých kohézne sily medzi molekulami tej istej látky a molekulami rôznych látok navzájom sú približne rovnaké.

7.2 PARCIÁLNE MÓLOVÉ VELIČINY

Uvažujme určitý všeobecný reálny roztok a označme jeho ľubovoľnú extenzitnú stavovú veličinu Z (napr. V , U , H , S , G a pod.). Definujme ďalej Z ako funkciu teploty, tlaku a látkového množstva zložiek, teda

$$Z = Z(T, P, n_i)$$

Úplný diferenciál tejto stavovej funkcie potom bude

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (7.2-1)$$

kde výraz

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, u_j} = \bar{z}_i$$

(7.2-2)

je parciálna mólová veličina zložky i v danej sústave. (Môže to byť parciálny mólový objem \bar{v}_i , parciálna mólová entalpia \bar{h}_i a pod.).

Parciálnu mólovú veličinu počítame pre danú zložku pri určitej zvolenej teplote T , tlaku P a látkovom množstve ostatných zložiek n_j . Je teda funkciou n_i, T, P, n_j , alebo ináč povedané je funkciou teploty, tlaku a zloženia sústavy (pri stálom T, P, n_i, n_j bude teda \bar{z}_i stále). Parciálna mólová veličina nezávisí od celkového množstva sústavy, má charakter intenzitnej stavovej veličiny.

Fyzikálny zmysel \bar{z}_i možno na základe rovnice (7.2-2) interpretovať nasledovne:

Parciálna mólová veličina \bar{z}_i udáva zmenu funkcie Z , ktorá nastane, ak do i -zložkovej sústavy pridáme pri stálej teplote, tlaku a zložení 1 mol i -tej zložky. Konštantné zloženie sústavy môžeme realizovať tak, že 1 mol i -tej zložky pridáme do veľkého množstva roztoku.

Pri stálej teplote a tlaku úplný diferenciál Z podľa rov. (7.2-1) bude

$$dZ = \sum_i \bar{z}_i dn_i \quad [T, P] \quad (7.2-3)$$

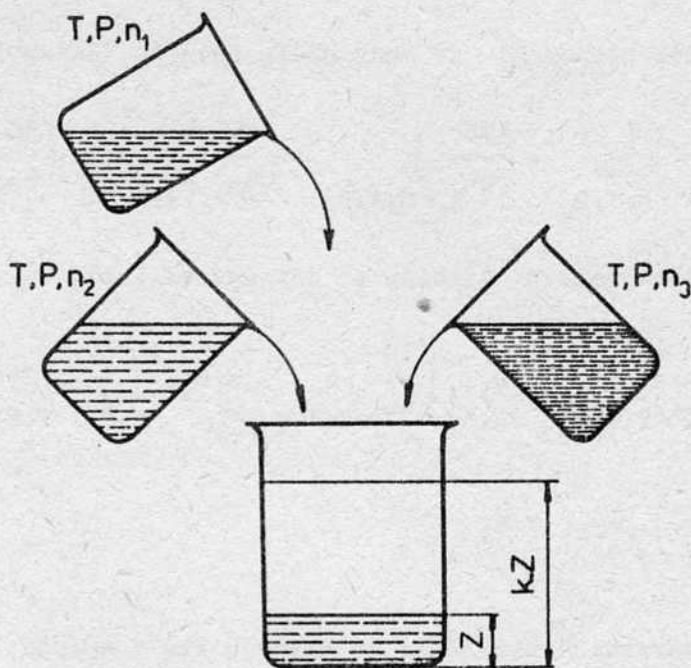
z čoho integráciou pri stálej teplote, tlaku a zložení dostaneme

$$Z = \sum_i \bar{z}_i n_i \quad (7.2-4)$$

Integráciu pri stálej teplote, tlaku a zložení si môžeme predstaviť nasledovne. Našu sústavu niekoľkokrát, napr. k -krát, zväčšíme, a to tak, že teplotu, tlak a zloženie zachováme. Všetky intenzitné veličiny zostávajú nezmenené, zatiaľ čo veličiny extenzitné sa k -krát zväčšia.

Zväčšovanie sústavy týmto spôsobom si môžeme názorne predstaviť na základe prípravy roztoku na obr. 7.1. Sústava je roztok, do ktorého dolievame jednotlivé zložky súčasne tak, aby výsledné zloženie roztoku bolo rovnaké ako zloženie pôvodného roztoku. Túto tzv. integráciu za stáleho zloženia matematicky možno vyjadriť integráciou rovnice (7.2-3) pri konštantnom T, P, n_i

$$\int_Z^{kZ} dZ = \int_{n_i}^{kn_i} \sum_i \bar{z}_i dn_i = \int_{n_1}^{kn_1} \bar{z}_1 dn_1 + \int_{n_2}^{kn_2} \bar{z}_2 dn_2 + \dots$$



Obr. 7.1

Schéma integrácie za stáleho zloženia

Po integrácii a úprave dostaneme vzťah (7.2-4)

$$(k - 1) Z = \sum_i (k - 1) \bar{z}_i n_i$$

$$Z = \sum_i \bar{z}_i n_i$$

Táto integrácia vyplýva z charakteru funkcie Z ako homogénnej funkcie prvého poriadku (vzhľadom na látkové množstvo jednotlivých zložiek n_i).

Extenzitné stavové veličiny, ktorými opisujeme stav roztoku, potom možno vyjadriť nasledovne (platí pravidlo aditivity)

$$\begin{array}{lll} V = \sum_i \bar{v}_i n_i, & U = \sum_i \bar{u}_i n_i, & S = \sum_i \bar{s}_i n_i \\ H = \sum_i \bar{h}_i n_i, & F = \sum_i \bar{f}_i n_i, & G = \sum_i \bar{g}_i n_i \end{array}$$

Možno odvodiť, že vzťahy medzi parciálnymi mólovými veličinami sú analogické vzťahom medzi stavovými veličinami. Napr.

$$H = U + PV \quad \bar{h}_i = \bar{u}_i + P\bar{v}_i \quad (7.2-5)$$

alebo

$$G = H - TS \quad \bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad (7.2-6)$$

Záverom ešte porovnajme parciálne mólové veličiny s chemickým potenciálom.

Chemický potenciál zložky i je daný podľa rovnice (4.2-20)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i$$

Zatiaľ čo parciálne mólové veličiny sú definované takto

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{u}_i; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{h}_i; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{f}_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{g}_i$$

Vidíme, že obe parciálne derivácie sa rovnajú iba v prípade volnej entalpie; len parciálna volná entalpia zložky sa rovná chemickému potenciálu zložky.

$$\bar{g}_i = \mu_i$$

(7.2-7)

7.3 ROVNICE GIBBS-DUHEMOVE A DUHEM-MARGULESOVE

V tejto kapitole odvodíme základné diferenciálne rovnice pre parciálne mólové veličiny.

Extenzitnú veličinu Z sme všeobecne zvolili ako funkciu

$$Z = Z(T, P, n_i)$$

Pre túto funkciu sme v predchádzajúcej kapitole odvodili rovnicu (7.2-4)

$$Z = \sum_i \bar{z}_i n_i$$

Z porovnania úplného diferenciálu funkcie $Z(T, P, n_i)$ a rovnice (7.2-4) vyplynie Gibbs-Duhemova rovnica.

Z úplného diferenciálu $Z(T, P, n_i)$ vyplýva rovnica (7.2-1)

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \bar{z}_i dn_i$$

a derivácie rovnice (7.2-4)

$$dZ = \sum_i \bar{z}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{z}_i$$

Z porovnania týchto dvoch rovníc dostaneme

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP - \sum_i n_i d\bar{z}_i = 0 \quad (7.3-1)$$

To je základný neohraničený tvar Gibbs-Duhemovej rovnice, ktorá je vzťahom medzi intenzitnými premennými v sústave.

Pri stálej teplote a tlaku sa rovnica (7.3-1) zjednoduší na ohraničený tvar

$$\sum_i n_i d\bar{z}_i = 0 \quad [T, P] \quad (7.3-2)$$

v rozpísanom tvare

$$n_1 d\bar{z}_1 + n_2 d\bar{z}_2 + n_3 d\bar{z}_3 + \dots = 0$$

Ak poznáme látkové množstvo k-tej zložky (napr. druhej), pri stálom počte mólov ostatných zložiek dostaneme

$$n_1 \frac{\partial \bar{z}_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \bar{z}_2}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial \bar{z}_3}{\partial n_2} + \dots = 0$$

alebo

$$\sum_i n_i \frac{\partial \bar{z}_i}{\partial n_k} = 0 \quad (7.3-3)$$

Pretože Z je stavová funkcia

$$\frac{\partial \bar{z}_i}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_j} = \frac{\partial \bar{z}_k}{\partial n_i}$$

môžeme rovnicu (7.3-3) prepísať do tvaru

$$\sum_i n_i \frac{\partial \bar{z}_k}{\partial n_i} = 0 \quad (7.3-4)$$

Z rovníc (7.3-2) až (7.3-4) vidíme, že hodnoty parciálnych mólových veličín sú vzájomne závislé.

GIBBSOVE - DUHEMOVE ROVNICE

Tab. 7.1

Vel.	Neohraničený tvar G-D rovnice	Ohraničené tvary G-D rovnice [T,P]
V	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP - \sum n_i d\bar{v}_i = 0$ <p style="text-align: center;">(7.3-5)</p>	$\sum n_i d\bar{v}_i = 0; \sum n_i \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial n_k} = 0; \sum n_i \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial n_i} = 0$ <p style="text-align: center;">(a) (b) (c)</p>
H	$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP - \sum n_i d\bar{h}_i = 0$ <p style="text-align: center;">(7.3-6)</p>	$\sum n_i d\bar{h}_i = 0; \sum n_i \frac{\partial \bar{h}_i}{\partial n_k} = 0; \sum n_i \frac{\partial \bar{h}_k}{\partial n_i} = 0$ <p style="text-align: center;">(a) (b) (c)</p>
G	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP - \sum n_i d\bar{g}_i = 0$ <p style="text-align: center;">alebo</p> $-SdT + VdP - \sum n_i d\bar{\mu}_i = 0$ <p style="text-align: center;">(7.3-7)</p>	$\sum n_i d\bar{\mu}_i = 0; \sum n_i \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial n_k} = 0; \sum n_i \frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial n_i} = 0$ <p style="text-align: center;">(a) (b) (c)</p>

Pre dvojzložkový roztok zmiešame m_1 kg (n_1 mol) rozpúšťadla 1 mólovej hmotnosti M_1 a m_2 kg (n_2 mol) látky 2 mólovej hmotnosti M_2 .

Hustota roztoku (ktorú nameráme pre rôzne koncentrácie látky 2) sa musí rovnať

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V}$$

Z týchto údajov možno vypočítať spravidla dva druhy podkladov na určenie parciálneho móloveho objemu.

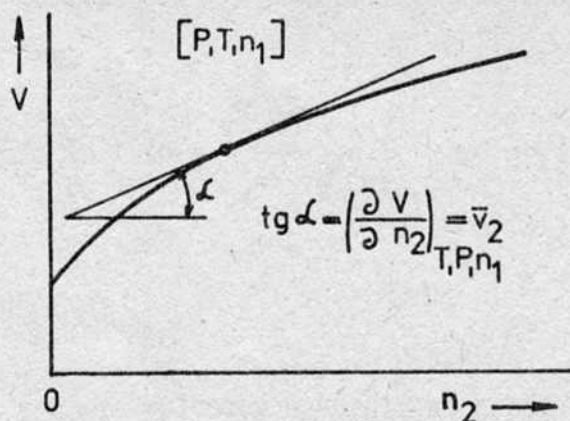
a) Závislosť objemu roztoku (extenzitnej veličiny) od množstva niektorej zložky (napr. n_2) pri stálom množstve ostatných zložiek (teda n_1) a pri stálej teplote a tlaku, t.j.

$$V = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} \quad [T, P, n_1] \quad (7.4-1)$$

Táto závislosť môže byť udaná buď vo forme polynómu

$$V = a + bn_2 + cn_2^2 + \dots \quad [T, P, n_1]$$

alebo vo forme grafu tak, ako je to vyznačené na obr. 7.2.



Obr. 7.2

Závislosť zmeny objemu roztoku od látkového množstva n_2

Vzhľadom na to, že závislosť $V = V(n_2)$ sa realizuje pri stálej teplote, tlaku a látkovom množstve n_1 , parciálna derivácia V podľa n_2 je v súlade s rovnicou (7.2-2) pre parciálny mólový objem zložky 2.

b) Závislosť mólového objemu roztoku od mólových zlomkov zložiek pri stálej teplote a tlaku, t.j.

$$v = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{(n_1 + n_2) \varrho} = \frac{1}{\varrho} (x_1 M_1 + x_2 M_2) \quad [T, P] \quad (7.4-2)$$

Táto závislosť môže byť opäť udaná vo forme polynómu alebo vo forme grafu.

Ďalej preberieme určenie parciálneho mólového objemu zložiek 1 a 2, ak poznáme $v = v(x_2)$ pri stálej teplote a tlaku.

Základom pre odvodenie je rovnica (7.2-4) písaná pre objem roztoku a rovnica (7.3-5a)

$$V = \sum_i \bar{v}_i n_i \quad \sum_i n_i d\bar{v}_i = 0$$

Ak rozpíšeme tieto rovnice pre dvojzložkový roztok

$$V = \bar{v}_1 n_1 + \bar{v}_2 n_2 \quad n_1 d\bar{v}_1 + n_2 d\bar{v}_2 = 0$$

prípadne pre 1 mol roztoku

$$v = \bar{v}_1 x_1 + \bar{v}_2 x_2 \quad (7.4-3)$$

$$x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 = 0 \quad (7.4-4)$$

Ak derivujeme rovnicu (7.4-3) podľa x_2 (s ohľadom na vzťah $\sum x_i = 1$ a teda v danom prípade $\frac{\partial x_1}{\partial x_2} = -1$) a rovnicu (7.4-4) delíme dx_2 , dostaneme

$$\frac{\partial v}{\partial x_2} = -\bar{v}_1 + x_1 \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2} + \bar{v}_2 + x_2 \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2}$$

$$x_1 \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_2} = 0$$

a ich zlúčením

$$\frac{\partial v}{\partial x_2} = \bar{v}_2 - \bar{v}_1 \quad (7.4-5)$$

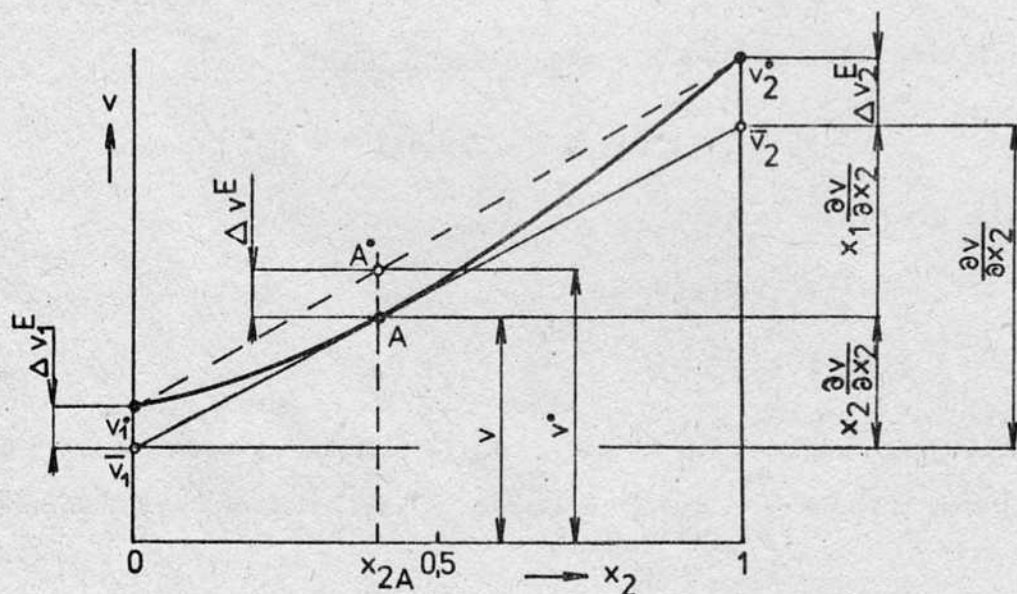
Z rovnice (7.4-3) a (7.4-5) vyplýva

$$v = \bar{v}_1 + x_2 \frac{\partial v}{\partial x_2} \quad (7.4-6)$$

$$v = \bar{v}_2 - x_1 \frac{\partial v}{\partial x_2} \quad (7.4-7)$$

To sú dve rovnice tej istej dotyčnice v ľubovoľnom bode (napr. v bode A) krivky $v = v(x_2)$. Úseky, ktoré táto dotyčnica vytne na osiach $x_2 = 0$ a $x_2 = 1$ sa rovnajú parciálnemu mólovému objemu \bar{v}_1 a \bar{v}_2 roztoku o koncentrácii x_{2A} . Riešenie je na obr. 7.3, na ktorom sú vyznačené aj mólové objemy čistých zložiek v_1^0 a v_2^0 . Mólový objem ideálneho roztoku je označený symbolom v^0 a je daný bodom A^0 na obr. 7.3, prípadne rovnicou

$$v^0 = v_1^0 x_1 + v_2^0 x_2 \quad (7.4-8)$$



Obr. 7.3

Grafické určenie parciálnych mólových objemov zložiek v roztoku

Mólový objem reálneho roztoku s koncentraciou x_{2A} je daný bodom A a rovnicou (7.4-3)

$$v = \bar{v}_1 x_1 + \bar{v}_2 x_2$$

Ďalší mólový objem roztoku (objemová koncentrácia) sa potom rovná

$$\begin{aligned} \Delta v^E &= v - v^0 = x_1(\bar{v}_1 - v_1^0) + x_2(\bar{v}_2 - v_2^0) = \\ &= x_1 \Delta v_1^E + x_2 \Delta v_2^E \end{aligned} \quad (7.4-9)$$

kde Δv_1^E a Δv_2^E sú parciálne dodatkové mólové objemy zložiek 1, 2.

Grafický postup určenia parciálnych mólových objemov je prácny a nepresný. Výhodnejšie je vyjadriť experimentálne údaje vo forme polynómu tak, ako sme to už uviedli. Pre mólový objem vyhovuje napr. rovnica paraboly druhého alebo tretieho stupňa, teda

$$v = a + bx_2 + cx_2^2 + dx_2^3 \quad [T, P]$$

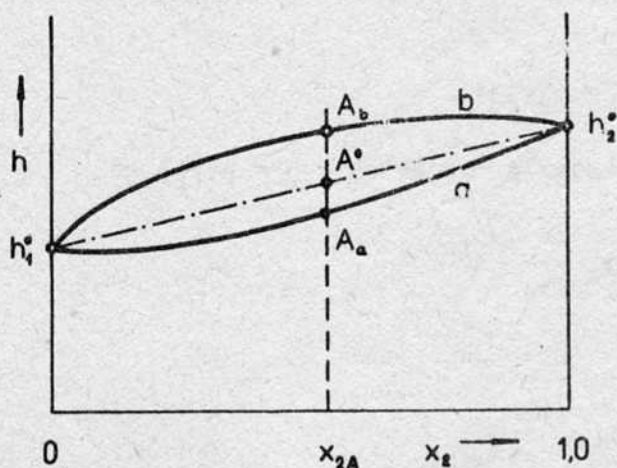
Konštanty a, b, c, d určíme z experimentálnych údajov napr. metódou najmenších štvorcov. Z uvedenej rovnice potom ľahko určíme parciálnu deriváciu

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{T, P} = b + 2cx_2 + 3dx_2^2$$

a pre každý zvolený mólový zlomok x_2 vypočítame parciálne mólové objemy z rovníc (7.4-6) a (7.4-7).

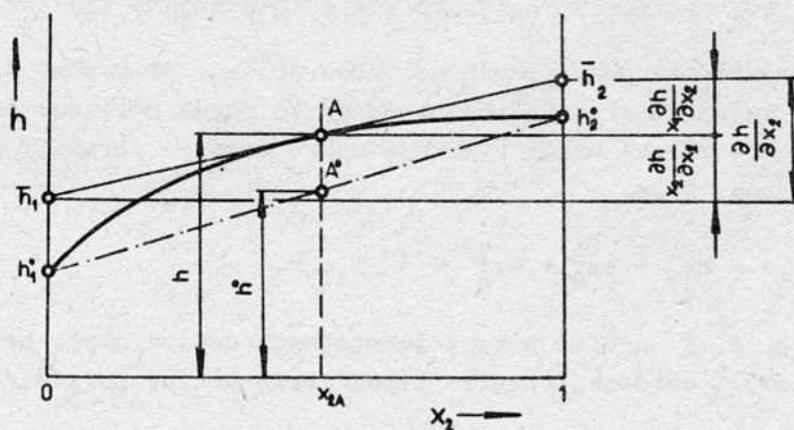
7.4.2 Určenie parciálnej mólovej entalpie

Pri vzniku reálneho roztoku sa zložky zmiešavajú buď exotermicky, alebo endotermicky. Oba prípady sú vyznačené na obr. 7.4. Krivka a je pre endotermické zmiešavanie a krivka b pre exotermické. Symbolmi h_1^0 a h_2^0 sú označené entalpie čistých zložiek (entalpiu meriame vždy od určitého zvoleného štandardného stavu). Entalpia ideálneho roztoku je daná bodom A^0 a reálneho roztoku bodom A_a , alebo A_b . Z obrázku vyplýva, že reálny roztok môže vykazovať značnú odchýlku od ideálneho roztoku.



Obr. 7.4

Exotermické (a) a endotermické (b) zmiešavanie čistých zložiek



Obr. 7.5

Grafické určenie parciálnych mólových entalpií zložiek roztoku

Pre ďalší opis určenia parciálnej mólovej entalpie si zvolíme za príklad endotermické zmiešavanie dvoch látok (1, 2). Predpokladajme, že k dispozícii máme experimentálny graf na obr. 7.5, ktorý znázorňuje závislosť mólovej entalpie roztoku od mólového zlomku zložky 2

$$h = h(x_2) \quad [T, P]$$

Úlohou je určiť parciálne mólové entalpie zložiek v roztoku danej koncentrácie.

Odvodenie je analogické ako v prípade parciálnych mólových objemov.

Mólová entalpia reálneho roztoku je daná rovnicou

$$h = \bar{h}_1 x_1 + \bar{h}_2 x_2 \quad (7.4-10)$$

a ideálneho roztoku

$$h^0 = h_1^0 x_1 + h_2^0 x_2 \quad (7.4-11)$$

Rovnice dotyčnice v bode A ku krivke $h = h(x_2)$ sú

$$h = \bar{h}_1 + x_2 \frac{\partial h}{\partial x_2} \quad (7.4-12)$$

$$h = \bar{h}_2 - x_1 \frac{\partial h}{\partial x_2} \quad (7.4-13)$$

Dotyčnica vytne na osiach $x_2 = 0$ a $x_2 = 1$ úseky \bar{h}_1 a \bar{h}_2 tak ako je to vyznačené na obr. 7.5.

Keď odčítame rovnicu (7.4-11) od rovnice (7.4-10), dostaneme tzv. dodatkovú mólóvú entalpiu roztoku

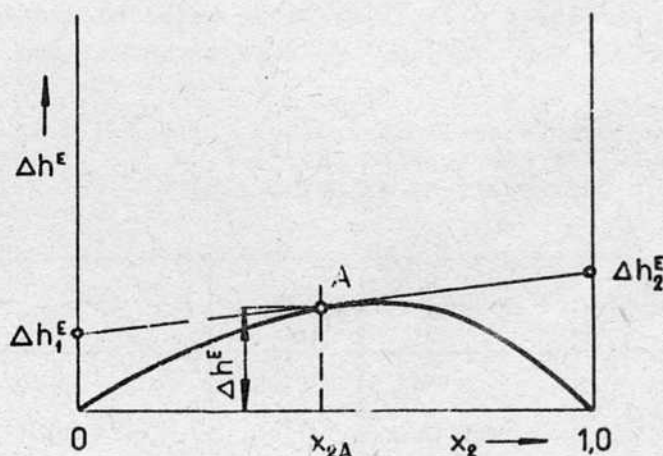
$$\Delta h^E = h - h^0 = x_1(\bar{h}_1 - h_1^0) + x_2(\bar{h}_2 - h_2^0) \quad (7.4-14)$$

alebo

$$\Delta h^E = x_1 \Delta h_1^E + x_2 \Delta h_2^E \quad (7.4-15)$$

Dodatková mólóvú entalpia Δh^E je mólóvým zmiešavacím teplom (tzv. integrálnym zmiešavacím teplom), ktoré dostaneme pri zmiešavaní x_1 a x_2 mol látok 1 a 2 a Δh_1^E a Δh_2^E sú parciálne mólóvú entalpie. Pri rozpúšťadle sa im hovorí diferenciálne zriedovacie teplo, pri rozpustenej látke diferenciálne rozpúšťacie teplo.

Absolútnu hodnotu mólóvej entalpie však nepoznáme. Pretože nám záleží len na diferenciách, môžeme si základňu na vynášanie entalpie roztoku voľiť ľubovoľne. Výhodné je zvoliť ju ako spojnicu hodnôt h_1^0 a h_2^0 , čiže vynášať na os poradníc priamo dodatkové mólóvú entalpie, takže graf pre endotermické zmiešavanie bude vyzeráť tak, ako ho znázorňuje obr. 7.6.



Obr. 7.6

Určenie parciálnych dodatkových mólóvých entalpií zložiek roztoku

V zhode s tým potom v rovniciach (7.4-12) a (7.4-13) mólóvú entalpia h sa zmení na Δh^E a parciálna mólóvú entalpia \bar{h}_1 a \bar{h}_2 na Δh_1^E a Δh_2^E ; pre obr. 7.6 platí

$$\Delta h^E = \Delta h_1^E + x_2 \frac{\partial \Delta h^E}{\partial x_2} \quad (7.4-16)$$

$$\Delta h^E = \Delta h_2^E - x_1 \frac{\partial \Delta h^E}{\partial x_2} \quad (7.4-17)$$

Dodatkovú mólovú entalpiu (zmiešavacie teplo) Δh^E možno určiť experimentálnym meraním v kalorimetri. Ak zmiešame napr. n_1 mol látky 1 a n_2 mol látky 2 pri stálnej teplote a tlaku (ak pôjde o endotermické zmiešavanie) potom musíme do sústavy z okolia dodať určité teplo $Q_{(P)}$, ktoré sa rovná zmene entalpie pri vytváraní roztoku v zložení x_2 , t.j.

$$\Delta H = Q_{(P)}$$

Dodatková mólová entalpia roztoku je

$$\Delta h^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2} \quad [P, T, n_1]$$

Túto hodnotu vynesieme do grafu v závislosti od mólového zlomku x_2 a dostaneme krivku $\Delta h^E = f(x_2)$. Parciálne dodatkové mólové entalpie zistíme pre každé x_2 buď grafickou, alebo analytickou metódou.

Takto zistené hodnoty Δh_1^E a Δh_2^E vynesieme do tabuľky, ktorá slúži na výpočet zmiešavacích tepiel v konkrétnych prípadoch. Z praktického hľadiska sú dôležité napr. parciálne dodatkové mólové entalpie zložiek v roztoku $H_2O - H_2SO_4$, uvedené v tab. 7.2, určené z experimentálnych údajov.

Parciálne dodatkové mólové entalpie [J/mol] pre roztok $H_2O(1) - H_2SO_4(2)$ pri teplote 295,15 K a tlaku 101,325 kPa v závislosti od mólového zloženia H_2SO_4

Tabuľka 7.2

x_2	Δh_1^E	Δh_2^E	x_2	Δh_1^E	Δh_2^E
0,00	0	-96 250	0,50	-21 770	- 6 280
0,05	- 17	-68 000	0,60	-24 200	- 4 185
0,10	- 1 130	-54 680	0,70	-28 010	- 2 135
0,20	- 4 565	-35 755	0,80	-33 160	- 500
0,30	- 9 6	-26 420	0,90	-37 500	- 10
0,40	-13 270	-17 000	1,00	-42 080	0

Na výpočet zmiešavacieho tepla (dodatkovej mólovej voľnej entalpie) $H_2O(1) - H_2SO_4(2)$ možno použiť aj Thomsonov vzťah.

Pre 1 mol roztoku je

$$\Delta h^E = \frac{a x_1 x_2}{x_1 + b x_2}$$

(7.4-18)

kde

$$a = -74,7762 \text{ kJ/mol}$$

$$b = 1,798$$

Z rovnice (7.4-18) možno vypočítať parciálnu deriváciu Δh^E podľa x_2 a parciálne dodatkové mólové entalpie určiť zo vzťahu (7.4-16) a (7.4-17). t.j.

$$\Delta h_1^E = \Delta h^E - x_2 \frac{\partial \Delta h^E}{\partial x_2}$$

$$\Delta h_2^E = \Delta h^E + x_2 \frac{\partial \Delta h^E}{\partial x_2}$$

Ako príklad si vypočítame spotrebu chladiacej vody (ak uvažujeme, že sa chladiaca voda ohreje o 10°C) pri príprave 1000 kg roztoku $\text{H}_2\text{O}(1) - \text{H}_2\text{SO}_4(2)$ v koncentrácii $x_2 = 0,5$ z čistých látok.

Pri výpočte použijeme tab. 7.2, kde pre $x_2 = 0,5$ sú uvedené parciálne dodatkové mólové entalpie Δh_1^E a Δh_2^E .

Pretože $x_2 = x_1 = 0,5$ bude $n_2 = n_1 = n$ (kde n_1, n_2 sú látkové množstvá H_2O a H_2SO_4 v roztoku).

Z látkovej bilancie určíme n_1 a n_2 , t.j.

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2 = n(M_1 + M_2)$$

$$n = \frac{m}{M_1 + M_2} = 8,62 \text{ kmol}$$

Dodatkovú mólovú entalpiu určíme z rovnice (7.4-15)

$$\begin{aligned} \Delta h^E &= x_1 \Delta h_1^E + x_2 \Delta h_2^E \\ &= 0,5(-21\,770) + 0,5(-6\,280) = -14\,025 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

A zmena entalpie sústavy pri vzniku roztoku z čistých látok bude

$$\Delta H = (n_1 + n_2) \Delta h^E = 17,24(-14\,025) = -241\,790 \text{ kJ}$$

Zmiešavanie H_2O s H_2SO_4 je veľmi exotermický proces. Aby v sústave pri zmiešavaní bola konštantná teplota, treba zo sústavy odvieť do zásobníka

$Q_z = 241\,790$ kJ tepla. Toto teplo zvýši teplotu zásobníka o $10\text{ }^\circ\text{C}$, takže spotreba chladiacej vody je

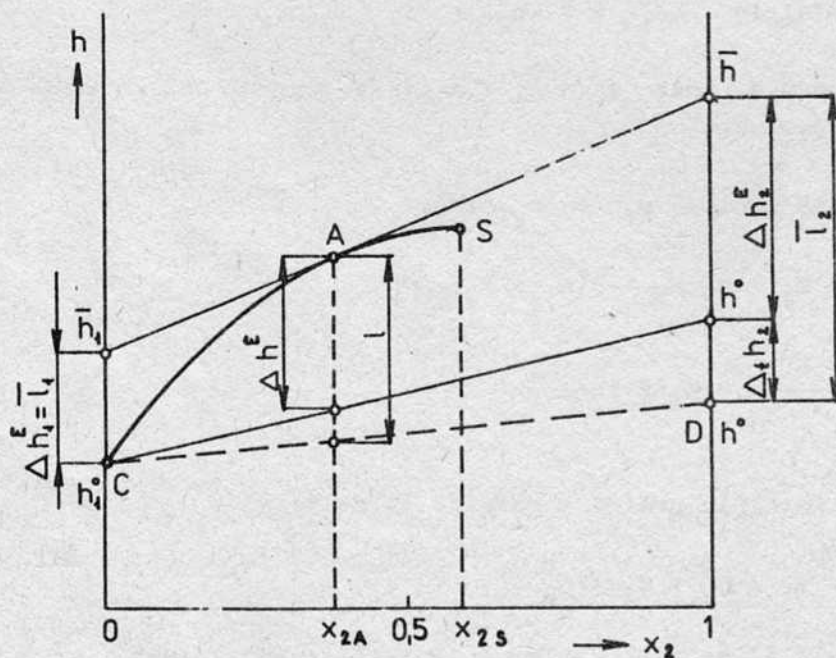
$$m_v = \frac{Q_z}{c_p \Delta t} = \frac{241\,790}{4,1868 \cdot 10} = 5\,778 \text{ kg} \approx 5,8 \text{ m}^3$$

V doterajších úvahách sme predpokladali, že roztok vzniká z dvoch zložiek navzájom neobmedzene rozpustných, rovnakého skupenstva ako bude mať výsledný roztok. Môže však nastať prípad, že každá zložka má iné skupenstvo, ako je tomu v prípade rozpúšťania tuhej látky v kvapaline. Za danej teploty (a tlaku) sa bude tuhá fáza rozpúšťať len do určitej maximálnej koncentrácie, ktorej hovoríme rozpustnosť. Pri jej dosiahnutí získame nasýtený roztok. V nasýtenom roztoku je kvapalná a tuhá fáza v rovnováhe.

Entalpický diagram bude však existovať len v rozsahu

$$0 \leq x_2 \leq x_{2S}$$

tak, ako je to vyznačené na obr. 7.7.



Obr. 7.7

Grafické určenie parciálnej mólovej entalpie zložiek pri rozpúšťaní tuhej látky

Význam jednotlivých symbolov na obrázku je nasledujúci:

x_2 - mólový zlomok tuhej látky v roztoku,

x_{2S} - mólový zlomok tuhej látky v nasýtenom roztoku,

- x_1 - mólový zlomok rozpúšťadla,
 h_1^0 - entalpia čistej kvapalnej zložky 1 (rozpúšťadla),
 h_2^0 - entalpia čistej kvapalnej (podchladenej) zložky 2,
 $h_2^{0'}$ - entalpia čistej tuhej zložky 2,
 $\Delta_t h_2 = h_2^0 - h_2^{0'}$ - mólové teplo topenia podchladenej čistej zložky 2.

Dodatková mólová entalpia bude podľa rovnice (7.4-15)

$$\Delta h^E = x_1 \Delta h_1^E + x_2 \Delta h_2^E$$

Pri praktickom usporiadaní experimentu však nameráme miesto Δh^E priamo rozpúšťacie teplo 1, ktoré obsahuje už zároveň príslušný podiel mólového tepla topenia $\Delta_t h_2$ zložky 2. Ak rozpustíme napr. n_2 mol tuhej látky 2 v n_1 mol rozpúšťadla 1, získame roztok mólovej koncentrácií x_2 , ktorého stav je na obr. 7.7 znázornený bodom A.

Keď pri rozpúšťaní nameráme celkovú zmenu entalpie sústavy ΔH , potom na 1 mol roztoku pripadá

$$\frac{\Delta H}{n_1 + n_2} = 1 = \Delta h^E + x_2 \Delta_t h_2 = (x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2) - (x_1 h_1^0 + x_2 h_2^0) + x_2 \Delta_t h_2$$

Z obrázku 7.7 odčítame diferenciálne zriedňovacie teplo roztoku

$$\Delta h_1^E = \bar{I}_1 = \bar{h}_1 - h_1^0$$

a diferenciálne rozpúšťacie teplo tuhej látky 2

$$\Delta h_2^E = \bar{I}_2 = \bar{h}_2 - h_2^0$$

Podobne ako pri vzájomne dokonale rozpustných kvapalinách aj v tomto prípade je výhodné vynášať do grafu priamo diferenciu entalpie 1 v závislosti od mólového zloženia rozpustenej látky x_2 . Z krivky potom určíme graficky alebo analyticky hodnoty diferenciálnych zriedňovacích tepiel a diferenciálnych rozpúšťacích tepiel.

7.4.3 Zmiešavanie a zriedňovanie roztokov

Vytváranie roztoku z čistých látok $i = 1, 2, \dots$ možno zapísať ako súčet n_i mol látky i , ktoré vytvoria roztok I.

$$\sum_i n_i(i) \longrightarrow [(n_1 + n_2 + \dots + n_k) I]$$

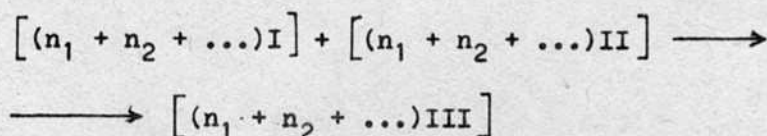
Zmena entalpie pre 1 mol roztoku pri stálej teplote, tlaku a látkovom množstve $n_j \neq n_i$ je dodatková mólová entalpia roztoku Δh^E (tzv. integrálne zmiešavacie teplo), ktorú možno určiť z parciálnych dodatkových entalpií rozpúšťadla a rozpustenej látky (rovnica (7.4-15))

$$\Delta h^E = \sum_i x_i \Delta h_i^E \quad [T, P]$$

a celková zmena entalpie bude

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta h_i^E$$

Podobným spôsobom možno zapísať aj zmiešavanie roztokov. Napr. zmiešaním dvoch roztokov $[(n_1 + n_2 + \dots) I]$ a $[(n_1 + n_2 + \dots) II]$ vznikne nový roztok $[(n_1 + n_2 + \dots) III]$



Zmenu entalpie pri zmiešavaní roztokov určíme podobným spôsobom ako sme určili reakčnú entalpiu chemických reakcií zo zlučovacích entalpií, t.j. ako rozdiel entalpie konečného roztoku a entalpie východiskových roztokov.

$$\begin{aligned} \Delta H = & (n_1 + n_2 + \dots)_{III} \Delta h_{III}^E - (n_1 + n_2 + \dots)_I \Delta h_I^E - \\ & - (n_1 + n_2 + \dots)_{II} \Delta h_{II}^E \end{aligned}$$

pričom $n_{iIII} = n_{iI} + n_{iII}$

Dodatkové mólové entalpie východiskových roztokov a konečného roztoku určíme z parciálnych dodatkových mólových entalpií pre koncentrácie, ktoré odpovedajú daným roztokom.

Zriedzovanie roztoku (rozpušťaťom) možno vyjadriť rovnicou



a zmena entalpie potom je

$$\Delta H = (n_1 + n_2 + \dots)_{II} \Delta h_{II}^E - (n_1 + n_2 + \dots)_I \Delta h_I^E$$

Dodatková mólová entalpia čistého rozpúšťadla (látky, ktorou zriedujeme roztok) je nulová.

Ako príklad vypočítame zmenu entalpie sústavy pri zmiešaní roztoku I, ktorý obsahuje 8 kmol $H_2O(1)$ a 2 kmol $H_2SO_4(2)$ a roztoku II, ktorý obsahuje 4 kmol $H_2O(1)$ a 6 kmol $H_2SO_4(2)$. Zmiešavanie sa uskutoční pri stálej teplote 298,15 K a tlaku 101,3 kPa. Aké teplo sa navyše uvoľní pri zriedení vzniknutého roztoku s ďalšími 60 kmol vody?

Najprv si vypočítame dodatkové mólové entalpie roztokov pred a po zmiešaní.

Roztok I má mólové zloženie $x_2 = 0,2$ a $x_1 = 0,8$. Z tab. 7.2 sú odpovedajúce parciálne dodatkové mólové entalpie pre $x_2 = 0,2$

$$\Delta h_{1I}^E = -4\,565 \text{ kJ/mol} \qquad \Delta h_{2I}^E = -35\,755 \text{ kJ/mol}$$

Dodatková mólová entalpia roztoku I je podľa rovnice (7.4-15)

$$\begin{aligned} \Delta h_I^E &= \left(\sum_i x_i \Delta h_i^E \right)_I = 0,8(-4\,565) + 0,2(-35\,755) = \\ &= -10\,803 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Roztok II má $x_2 = 0,6$ a $x_1 = 0,4$.

Dodatková mólová entalpia roztoku II bude

$$\Delta h_{II}^E = 0,4(-24\,200) + 0,6(-4\,185) = -12\,191 \text{ kJ/mol}$$

Roztok III obsahuje

$$n_{1III} = n_{1I} + n_{1II} = 12 \text{ kmol } H_2O$$

$$n_{2III} = n_{2I} + n_{2II} = 8 \text{ kmol } H_2SO_4$$

Mólový zlomok H_2SO_4 v roztoku III potom je $x_2 = 0,4$ a $x_1 = 0,6$ a dodatková mólová entalpia roztoku III bude

$$\Delta h_{III}^E = 0,6(-13\,270) + 0,4(-17\,000) = -14\,762 \text{ kJ/mol}$$

Zmena entalpie pri vzniku roztoku III z roztokov I a II bude

$$\begin{aligned} \Delta H &= (n_1 + n_2)_{III} \Delta h_{III}^E - (n_1 + n_2)_{II} \Delta h_{II}^E - (n_1 + n_2)_I \Delta h_I^E = \\ &= 20(-14\,762) - 10(-12\,191) - 10(-10\,803) = -65\,300 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Pri zmiešaní roztokov I a II sa uvoľní teplo 65 300 kJ.

Ak zriedime roztok III s vodou, vznikne nový roztok IV, ktorý bude obsahovať

$$n_{1IV} = n_{1III} + n_1 \quad \text{a} \quad n_{2IV} = n_{2III}$$

t.j.

$$n_{1IV} = 12 + 60 = 72 \text{ kmol H}_2\text{O} \quad \text{a} \quad n_{2IV} = 8 \text{ kmol H}_2\text{SO}_4$$

Mólový zlomok H_2SO_4 potom je $x_{2IV} = 0,1$ a vody $x_{1IV} = 0,9$. Parciálne dodatkové mólové entalpie roztoku po zriedení sú

$$\Delta h_{1IV}^E = -1\,130 \text{ kJ/mol} \quad \text{a} \quad \Delta h_{2IV}^E = -54\,680 \text{ kJ/mol}$$

Dodatková mólová entalpia roztoku IV bude

$$\Delta h_{IV}^E = 0,9(-1\,130) + 0,1(-54\,680) = -6\,485 \text{ kJ/mol}$$

Zmena entalpie pri zriedovaní roztoku III so 60 kmol H_2O bude

$$\begin{aligned} \Delta H &= (n_1 + n_2)_{IV} \Delta h_{IV}^E - (n_1 + n_2)_{III} \Delta h_{III}^E = \\ &= 80(-6\,485) - 20(-1\,762) = -223\,560 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Pri zriedení roztoku sa uvoľní teplo 223 560 kJ. Pri príprave roztoku $x_2 = 0,1$ z pôvodných roztokov I a II (+60 kmol H_2O) sa celkovo uvoľní

$$65\,300 + 223\,560 = 288\,860 \text{ kJ} = 80,24 \text{ kWh}$$

7.5 PARCIÁLNE MÓLOVÉ TEPLO PRI STÁLOM TLAKU

Do kategórie parciálnych mólových veličín patrí aj parciálne mólové teplo pri stálom tlaku.

Vzhľadom na to, že väčšina procesov sa uskutočňuje pri stálom tlaku, budeme sa ďalej zaoberať parciálnym mólovým teplom pri stálom tlaku.

Entalpiu viacčložkovej sústavy (napr. jednej fázy) možno charakterizovať funkciou

$$H = H(T, P, n_i)$$

ktorej úplný diferenciál je

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (7.5-1)$$

kde $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} = C_P$ je tepelná kapacita sústavy pri stálom tlaku a zložení,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \bar{h}_i \quad - \text{parciálna mólová entalpia.}$$

Pre stavovú funkciu platí Cauchyho podmienka, t.j. druhé derivácie pre ktorýkoľvek pár premenných sa rovnajú. Z rovnice pre úplný diferenciál entalpie (7.5-1), napr. pre 1. a 3. člen bude

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right]_{T, P, n_j} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \right]_{P, n_i} \quad (7.5-2)$$

Ak za jednotlivé parciálne derivácie dosadíme, dostaneme

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \bar{c}_{Pi} \quad (7.5-3)$$

Veličina \bar{c}_{Pi} je parciálna mólová tepelná kapacita zložky i pri stálom tlaku a stálom zložení pre $i \neq j$. Všeobecne závisí od teploty, tlaku a zloženia sústavy, pretože je podobne ako \bar{h}_i intenzívnou stavovou funkciou.

Mólovú entalpiu fázy možno vyjadriť z rovnice (7.4-11)

$$h = \sum_i x_i \bar{h}_i$$

Deriváciou entalpie podľa teploty pri stálom tlaku a zložení dostaneme

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \sum_i x_i \left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

$$C_P = \sum_i x_i \bar{c}_{Pi} \quad (7.5-4)$$

Mólovú tepelnú kapacitu roztoku vypočítame z parciálnych mólových tepelných kapacít zložiek aditívne podľa mólového zloženia.

Podobne ako pri predchádzajúcich stavových veličinách môžeme vyjadriť mólovú tepelnú kapacitu reálneho a ideálneho roztoku, napr. pre dvojzložkový roztok

$$c_P = x_1 \bar{c}_{P1} + x_2 \bar{c}_{P2} \quad \text{a} \quad c_P^0 = x_1 c_{P1}^0 + x_2 c_{P2}^0$$

kde c_{P1}^0, c_{P2}^0 sú mólové tepelné kapacity čistých látok 1, 2.

Rozdiel mólovej tepelnej kapacity reálneho a ideálneho roztoku je tzv. dodatková mólová tepelná kapacita roztoku

$$\Delta c_P^E = c_P - c_P^0 = x_1 (\bar{c}_{P1} - c_{P1}^0) + x_2 (\bar{c}_{P2} - c_{P2}^0)$$

$$\Delta c_P^E = x_1 \Delta c_{P1}^E + x_2 \Delta c_{P2}^E \quad (7.5-5)$$

kde $\Delta c_{P1}^E, \Delta c_{P2}^E$ sú parciálne mólové tepelné kapacity zložiek roztoku.

Pretože

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P, x_i} = c_P$$

bude derivácia Δh^E podľa teploty pri stálom tlaku a zložení rovná

$$\left(\frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \Delta c_P^E \quad (7.5-6)$$

Keď vieme čo je parciálna mólová entalpia a parciálna mólová tepelná kapacita, môžeme vyjadriť reakčnú entalpiu a jej závislosť od teploty.

Pre všeobecnú chemickú reakciu



zmena entalpie pri stálej teplote, tlaku a zložení $n_{j \neq i}$ je

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i = \sum_i \bar{h}_i dn_i \quad [T, P, n_j] \quad (7.5-7)$$

Zmena látkového množstva je však viazaná rovnicou

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (7.5-8)$$

Ak vyjadríme súčet parciálnych derivácií v rov. (7.5-7) a uskutočníme jej úpravu, dostaneme

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_j} \nu_A d\xi + \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_j} \nu_B d\xi + \\ + \left(\frac{\partial H}{\partial n_R} \right)_{T,P,n_j} \nu_R d\xi + \left(\frac{\partial H}{\partial n_S} \right)_{T,P,n_j} \nu_S d\xi$$

$$dH = (\nu_A \bar{h}_A + \nu_B \bar{h}_B + \nu_R \bar{h}_R + \nu_S \bar{h}_S) d\xi = \left(\sum_i \nu_i \bar{h}_i \right) d\xi \quad (7.5-9)$$

Z porovnania tejto rovnice s rovnicou (6.1-8) dostaneme

$$dH = \Delta_r h_T d\xi$$

kde

$$\Delta_r h = \sum_i \nu_i \bar{h}_i \quad (7.5-10)$$

Zmena reakčnej mólovej entalpie sústavy v závislosti od teploty je

$$\left(\frac{\partial \Delta_r h}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_i \nu_i \bar{h}_i \right) \right]_P = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i \bar{c}_{Pi} \quad (7.5-11)$$

V prípade ideálneho roztoku $\bar{c}_{Pi} = c_{Pi}^0$ a rovnica (7.5-11) je totožná s Kirchhoffovou rovnicou (6.1-23)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r h}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i c_{Pi}^0$$

7.6 DODATKOVÉ VELIČINY

V predchádzajúcich kapitolách sme sa zoznámili s pojmami dodatkového mólového objemu, dodatkovej mólovej entalpie, prípadne parciálnych dodatkových mólových veličín. V tomto zmysle však môžeme zaviesť spoločnú terminológiu platnú pre ľubovoľnú termodynamickú veličinu Z (napr. pre U , H , S , F , G , C_p a pod.) na základe definície, že dodatková veličina je rozdiel medzi veličinou vzťahovanou na reálny roztok a veličinou vzťahovanou na ideálny roztok rovnakej teploty, tlaku a skupenstva.

Termodynamická veličina Z pre reálny roztok je podľa rovnice (7.2-4)

$$Z = \sum_i n_i \bar{z}_i$$

prípadne pre 1 mol roztoku

$$z = \sum_i x_i \bar{z}_i$$

zatiaľ čo čisté zložky pred zmiešaním majú sumárnu hodnotu

$$Z^0 = \sum_i n_i z_i^0, \quad \text{resp.} \quad z^0 = \sum_i x_i z_i^0$$

kde z_i^0 je mólová veličina čistej zložky i a \bar{z}_i - parciálna mólová veličina zložky i v reálnom roztoku.

Hodnota termodynamickéj veličiny sa počas zmiešavania zmenila o

$$\Delta Z = Z - Z^0 = \sum_i n_i (\bar{z}_i - z_i^0) \quad (7.6-1)$$

Ak vznikne pri zmiešaní roztok ideálny, bude mať termodynamická veličina Z hodnotu

$$Z^* = \sum_i n_i \bar{z}_i^*$$

a celková zmena v priebehu zmiešania bude

$$\Delta Z^* = Z^* - Z^0 = \sum_i n_i (\bar{z}_i^* - z_i^0) \quad (7.6-2)$$

kde \bar{z}_i^* je parciálna mólová veličina zložky i v ideálnom roztoku.

Schematicky sú tieto deje znázornené na obr. 7.8. Dodatkovú veličinu vypočítame v súlade s definíciou ako rozdiel

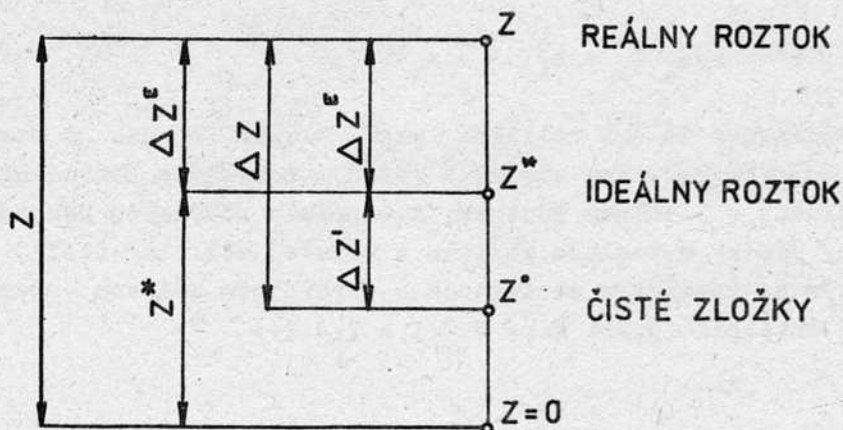
$$Z - Z^* = \Delta Z - \Delta Z^* = \Delta Z^E \quad (7.6-3)$$

Ak na výpočet použijeme absolútne hodnoty veličiny Z , dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta Z^E &= Z - Z^* = \sum_i n_i (\bar{z}_i - z_i^0) - \sum_i n_i (\bar{z}_i^* - z_i^0) \\ \Delta Z^E &= \sum_i n_i (\bar{z}_i - \bar{z}_i^*) = \sum_i n_i \Delta z_i^E \end{aligned} \quad (7.6-4)$$

kde Δz_i^E je parciálna dodatková mólová veličina.

Pri vzniku 1 mol roztoku bude príslušná dodatková mólová veličina (v zhode s rov. (7.6-4)) rovná



Obr. 7.8

Zmena termodynamických veličín pri vzniku reálneho a ideálneho roztoku

$$\Delta z^E = \sum_i x_i \Delta z_i^E \quad (7.6-5)$$

Ak aplikujeme vzťahy (7.6-4) a (7.6-5) napr. na molnú entalpiu (pričom $\bar{g}_i = \mu_i$ a $\bar{g}_i^* = \mu_i^*$), dostaneme rovnice

$$\begin{aligned} \Delta G^E &= \Delta G - \Delta G^* = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0) - \sum_i n_i (\mu_i^* - \mu_i^0) = \\ &= \sum_i n_i \Delta \mu_i - \sum_i n_i \Delta \mu_i^* \\ \Delta G^E &= \sum_i n_i \Delta \mu_i^E \end{aligned} \quad (7.6-6)$$

a molová dodatková molná entalpia

$$\Delta g^E = \sum_i x_i \Delta \mu_i^E \quad (7.6-7)$$

kde μ_i , μ_i^* a μ_i^0 je chemický potenciál zložky i v roztoku reálnom, ideálnom, prípadne čistej zložky.

Pri objeme, vnútornej energii a entalpii sa rovnice (7.6-4) a (7.6-5) zjednodušia, pretože zmena týchto veličín pri vzniku ideálneho roztoku sa rovná nule, $\Delta Z^* = 0$, prípadne parciálne mólové veličiny zložky v ideálnom roztoku sa rovnajú mólovej veličine čistej zložky $\bar{z}^* = z_i^0$.

V takomto prípade z rovnice (7.6-4) a (7.6-5) dostaneme

$$\Delta Z^E = \sum_i n_i (z_i - z_i^0) = \sum_i n_i \Delta z_i^E \quad (7.6-8)$$

a pre 1 mol roztoku

$$\Delta z^E = \sum_i x_i (\bar{z}_i - z_i^0) = \sum_i x_i \Delta z_i^E \quad (7.6-9)$$

Parciálna dodatková mólová veličina Δz_i^E zložky i nie je daná rozdielom parciálnej mólovej veličiny zložky v reálnom roztoku a parciálnou mólovou veličinou zložky v ideálnom roztoku, ale priamo rozdielom parciálnej mólovej veličiny zložky v reálnom roztoku a mólovej veličiny čistej zložky. V zhode s tým sú rovnice v odstavcoch o parciálnom mólovom objeme a parciálnej mólovej entalpii (pozri kap. 7.4.1 a 7.4.2).