

Termodynamika

Prednáška 10.

Vypracoval: Ing. Martin Juriga, PhD.

Bratislava, november 2020

Základné vlastnosti roztokov / Jednoduché zmesi/

Roztok – Homogénna zmes 2 alebo viacerých látok v jednej fáze.

(g) – plyný roztok

(l) – kvapalný roztok

(s) – tuhý roztok

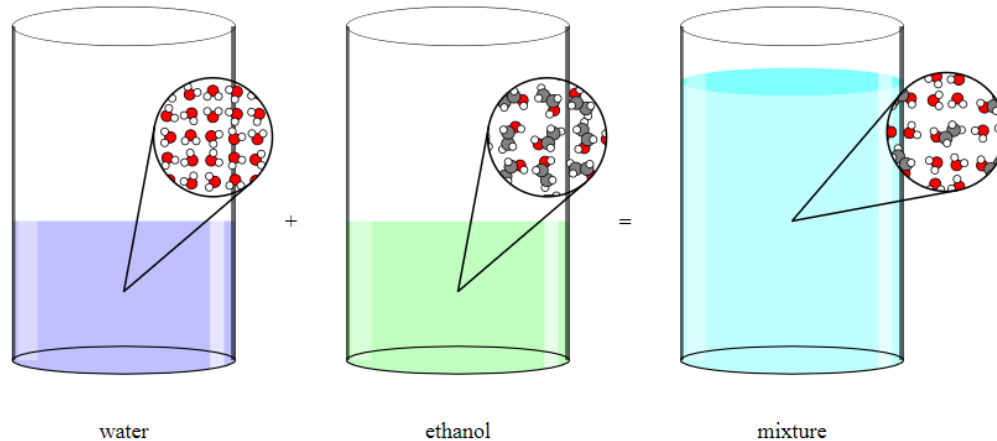
Rozpúšťadlo – látka ktorá v roztoku prevláda a sú v nej ostatné látky rozpustené, prípadne určuje skupenstvo roztoku.

Ideálny roztok

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

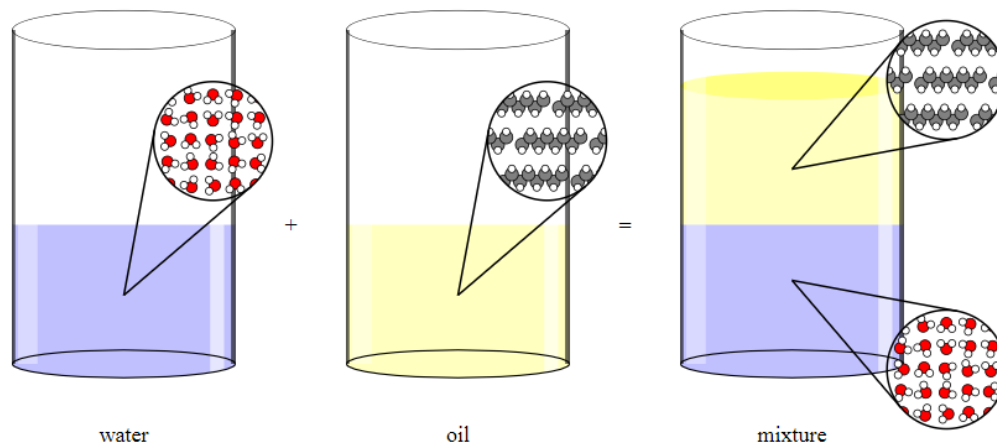
$$\Delta U^* = 0, \quad \Delta H^* = 0, \quad \Delta V^* = 0$$

Základné vlastnosti roztokov / Jednoduché zmesi/



Podľa vzájomného správania zložiek pri vzniku roztoku hovoríme o:

A, neobmedzená vzájomná rozpustnosť / napr. metanol-voda /

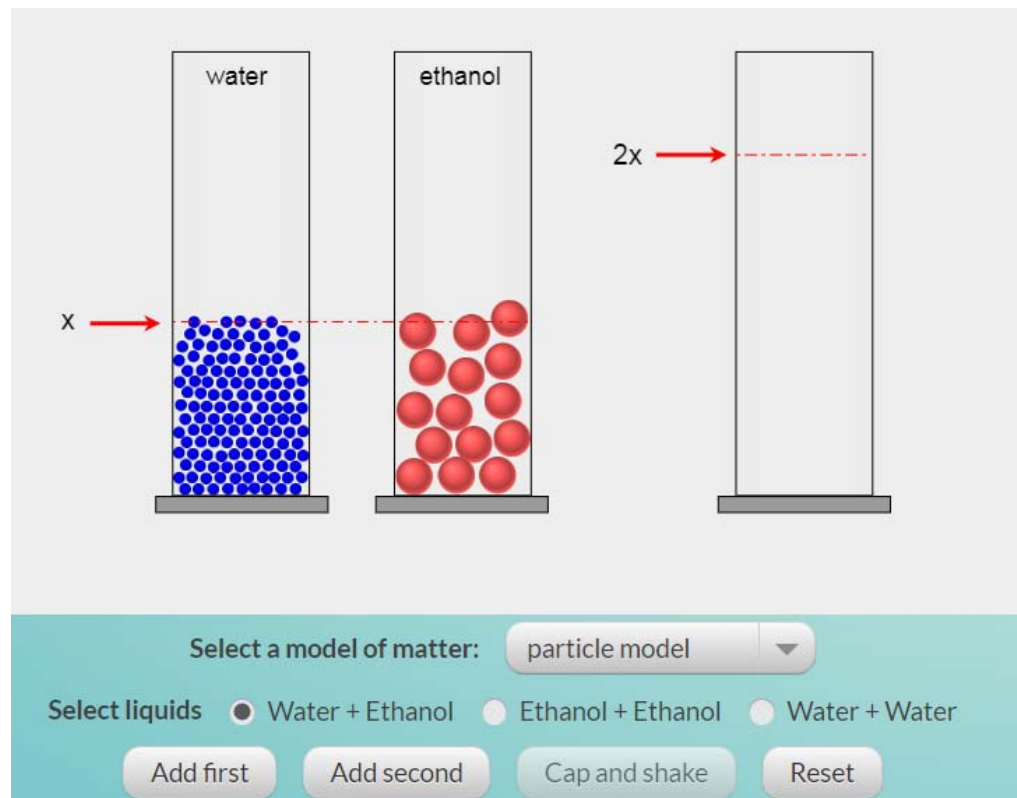


B, obmedzená vzájomná rozpustnosť / napr. voda – NaCl /

C, vzájomne nerozpustné / napr. ortuť – voda /

Základné vlastnosti roztokov / Jednoduché zmesi/

Podobe ako pri celkovom tlaku /zavádzame prídavok jednotlivej zložky v podobe parciálneho tlaku – Daltonov zákon/ aj pri iných zmenách zavádzame „parciálne veličiny“ napr. objem alebo entalpia



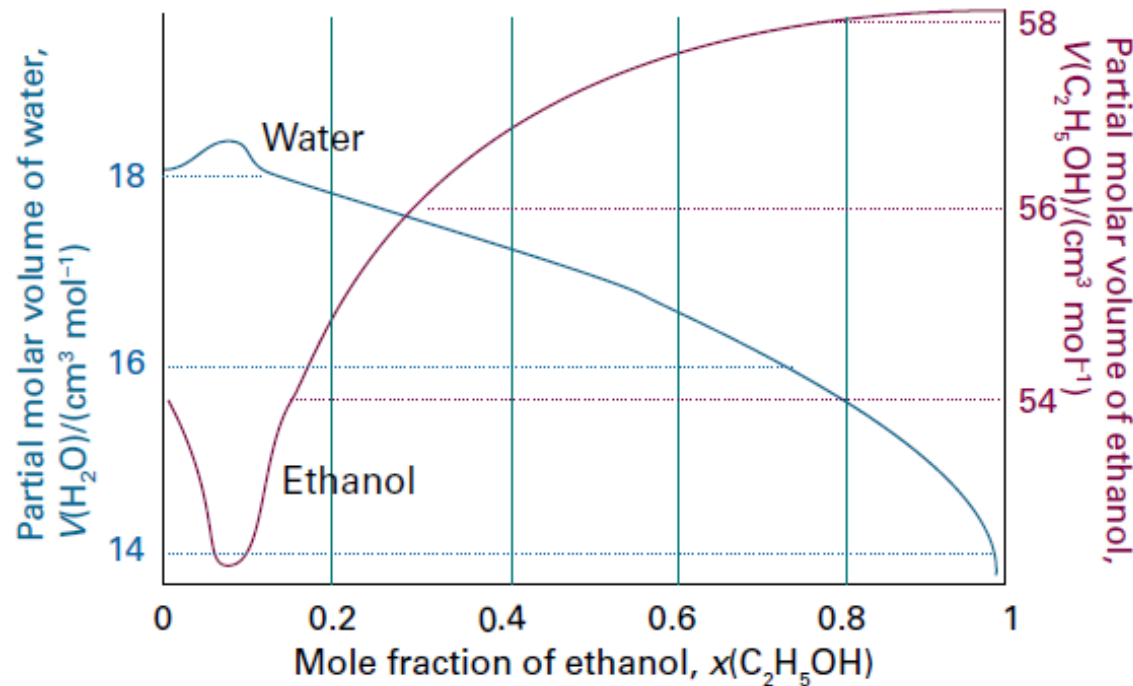
Príklad z vodou.

Ak vlejeme 18 cm³ vody do dostatočne veľkého objemu vody zmení sa celkový objem o 18 cm³.

Ak vlejeme 18 cm³ vody do dostatočne veľkého objemu etanolu zmení sa celkový objem o 14 cm³.

Parciálny molárny objem

Parciálny molárny objem látky A v zmesi je definovaný ako zmena objemu pripadajúca na 1 mól látky A pridanej do veľkého objemu zmesi. Parciálne molárne objemy sa menia aj so zložením, pretože okolie každého typu molekúl sa so zmenou zloženia od čistej látky A až k čistej látke B menia.



Parciálne molárne objemy vody a etanolu pri 25°

Parciálny molárny objem

Parciálny molárny objem látky A v zmesi je definovaný ako zmena objemu pripadajúca na 1 mól látky A pridanej do veľkého objemu zmesi.

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

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

$$V = \int_0^{n_A} V_A dn_A + \int_0^{n_B} V_B dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B$$

$$= V_A n_A + V_B n_B$$

Parciálny molárna Gibbsova energia

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

Chemický potenciál je smernica závislosti Gibbsovej energie od množstva zložky J, pri stálom tlaku, teplote a množstve ostatných zložiek.

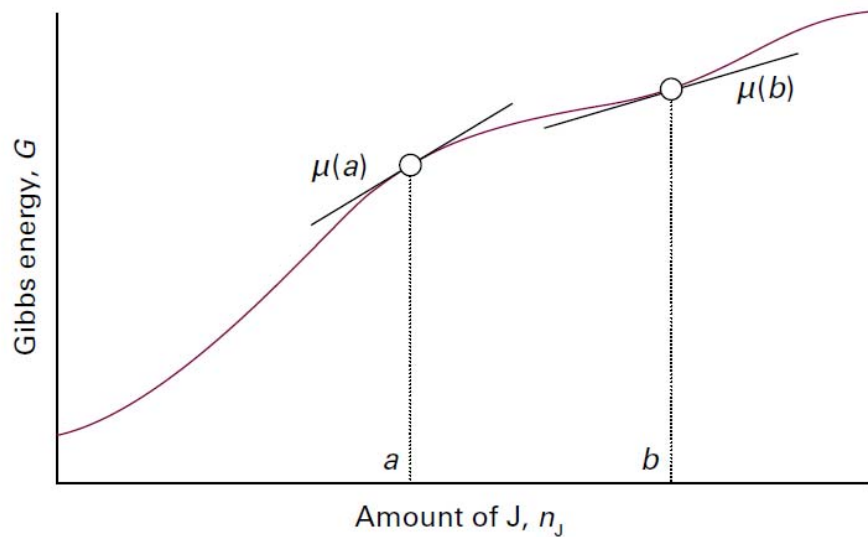


Figure 5A.4 The chemical potential of a substance is the slope of the total Gibbs energy of a mixture with respect to the amount of substance of interest. In general, the chemical potential varies with composition, as shown for the two values at *a* and *b*. In this case, both chemical potentials are positive.

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Pri konštantnom tlaku a teplote

Parciálny molárna Gibbsova energia

$$G = H - TS \rightarrow G = U + pV - TS,$$

$$U = -pV + TS + G,$$

$$\begin{aligned} dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS \\ &\quad + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n'}$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,p,n'}$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T,V,n'}$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Chemický potenciál
 nevyjadruje len zmenu
 G od zloženia ale aj U.
 / pri iných
 podmienkach/

Chemický potenciál
 vyjadruje závislosť
 všetkých extenzitných
 TD veličín od zloženia /
 U, H, A a G /.

Gibbsova-Duhemova rovnica

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

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

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$\sum_J n_J d\mu_J = 0$$

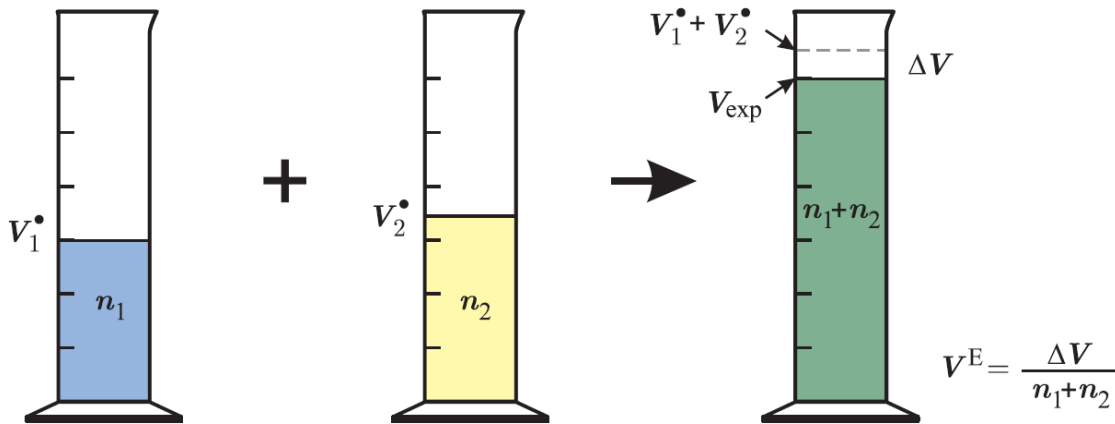
$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

Gibbsova-Duhemova rovnica

Chemický potenciál jednej zložky sa nemôže meniť nezávisle od chemického potenciálu iných zložiek.

pre dve zložky A a B.

Experimentálne určenie dodatkových veličín / V a H /



$$V^E = \frac{\Delta V}{n_1+n_2}$$

Integrálny dodatkový objem

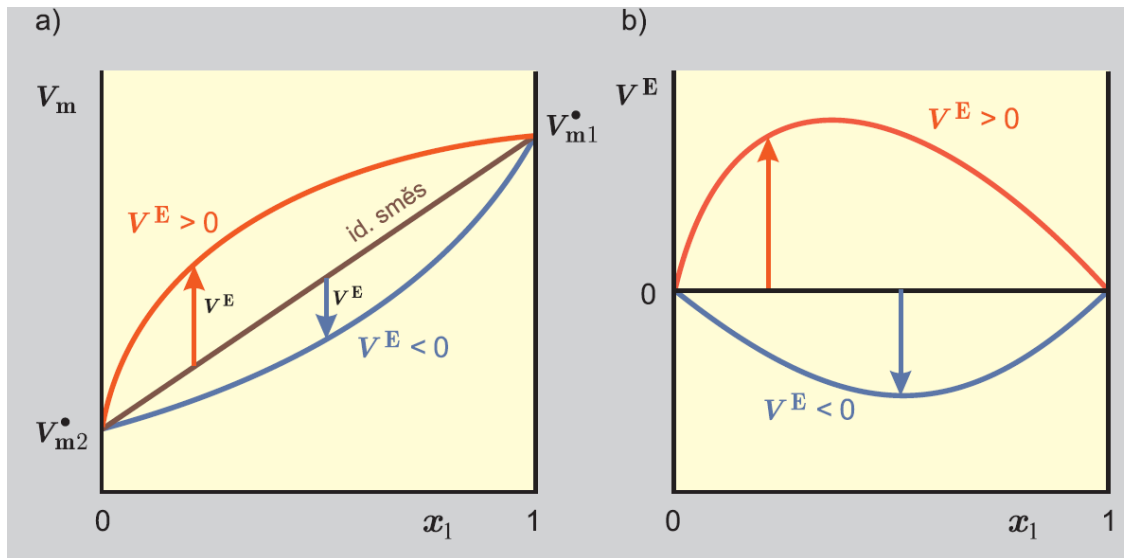
$$V = V_{\text{exp}}$$

$$V^E = \frac{V - V_1^{\bullet} - V_2^{\bullet}}{n_1 + n_2} =$$

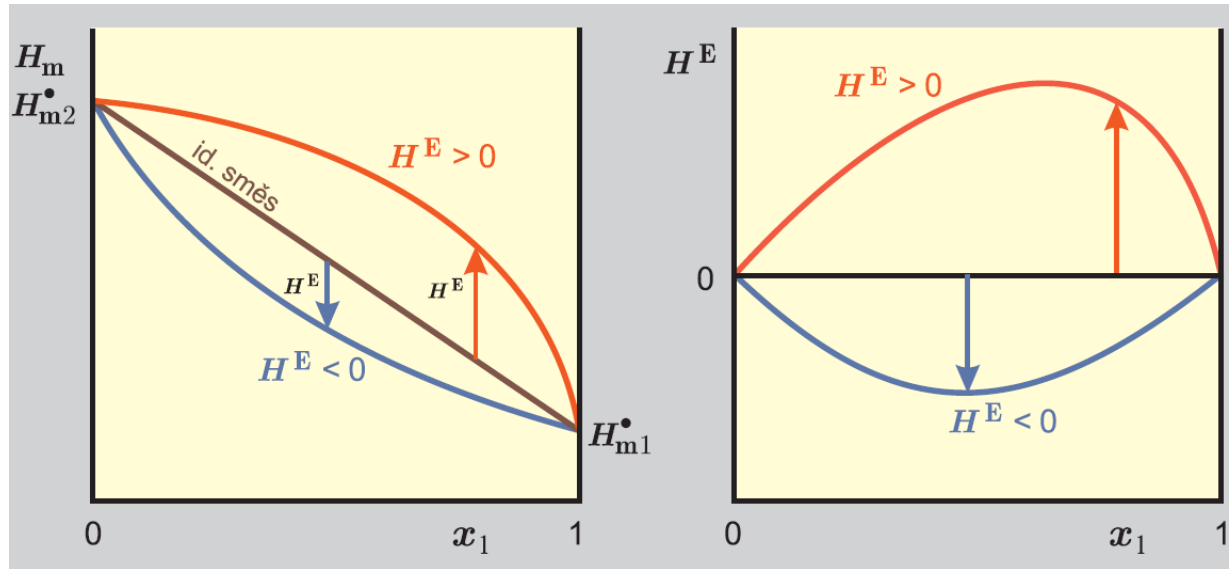
$$= \frac{(n_1 + n_2)V_m - n_1V_{m1}^{\bullet} - n_2V_{m2}^{\bullet}}{n_1 + n_2}$$

$$= V_m - x_1V_{m1}^{\bullet} - x_2V_{m2}^{\bullet}$$

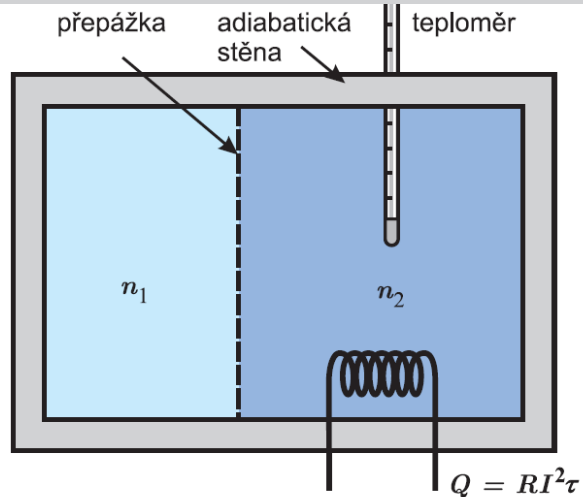
$$V^E = \frac{M}{\rho} - x_1 \frac{M_1}{\rho_1^{\bullet}} - x_2 \frac{M_2}{\rho_2^{\bullet}}$$



Experimentálne určenie dodatkových veličín / V a H /



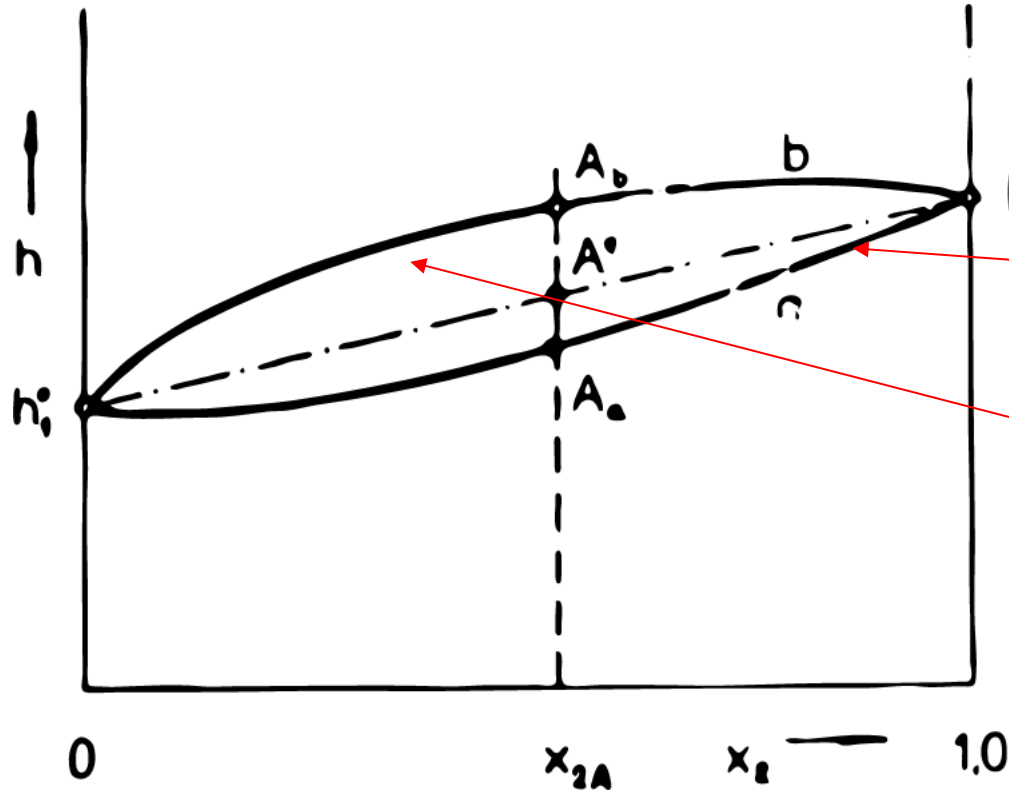
$$H^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2}$$



Dodatková entalpia predstavuje tepelný efekt vyvolaný zmiešaním čistých látok pri konštantnej teplote a tlaku, vzťahnutý na 1 mól výslednej zmesi.

Dodatkovú /integrálnu/ entalpiu meriame v kalorimetri.

Experimentálne určenie dodatkových veličín / V a H /



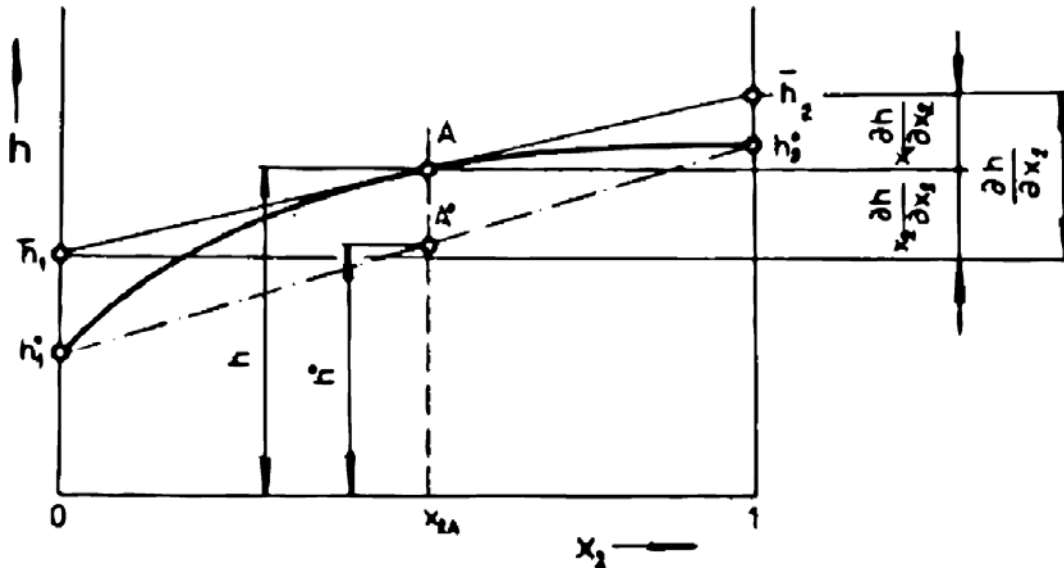
$$\Delta H = Q_{(P)} \quad \Delta h^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2}$$

a, exotermické
zmiešavanie

b, endotermické
zmiešavanie

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

Experimentálne určenie dodatkových veličín / V a H /



$$h = \bar{h}_1 + x_2 \frac{\partial h}{\partial x_2}$$

$$h = \bar{h}_2 - x_1 \frac{\partial h}{\partial x_2}$$

Dodatková mólová entalpia
 /integrálne zmiešavacie
 teplo /

Parciálne mólové entalpie

$$h = \bar{h}_1 x_1 + \bar{h}_2 x_2 \quad \leftarrow \text{Odčítam}$$

$$h^0 = h_1^0 x_1 + h_2^0 x_2 \quad \leftarrow$$

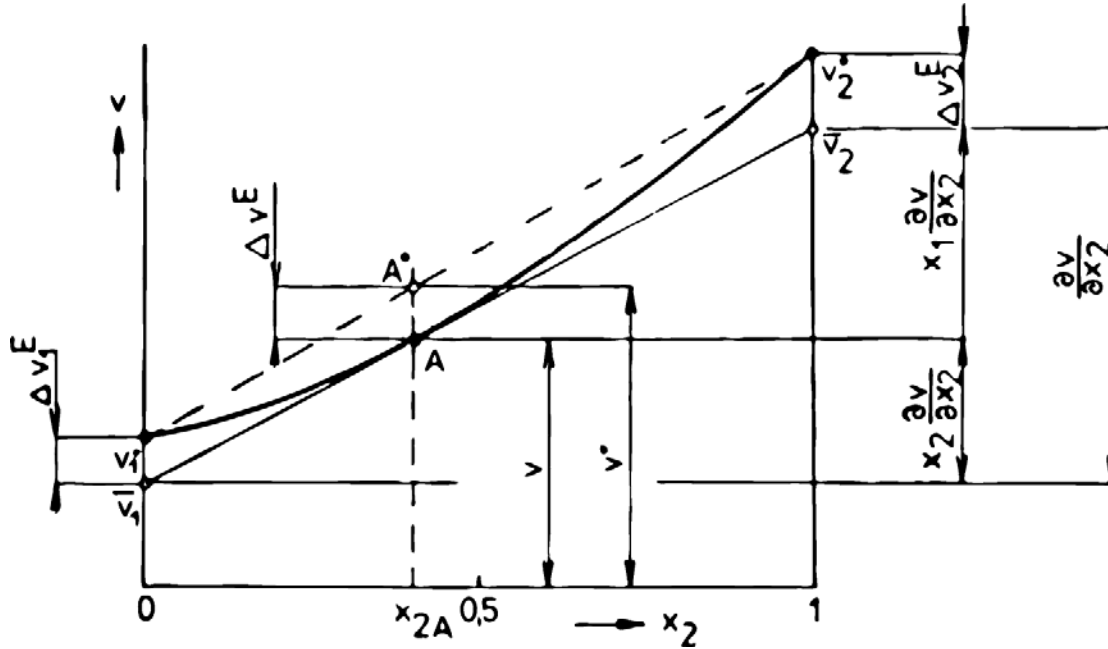
$$\Delta h^E = h - h^0 = x_1 (\bar{h}_1 - h_1^0) + x_2 (\bar{h}_2 - h_2^0)$$

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

$$\Delta h^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2}$$

$$\Delta H = Q(P)$$

Experimentálne určenie dodatkových veličín / V a H /



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

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

$$v = \bar{v}_1 x_1 + \bar{v}_2 x_2 \quad \leftarrow \text{Odčítam}$$

$$v^0 = v_1^0 x_1 + v_2^0 x_2 \quad \leftarrow$$

$$\Delta v^B = v - v^0 = x_1 (\bar{v}_1 - v_1^0) + x_2 (\bar{v}_2 - v_2^0)$$

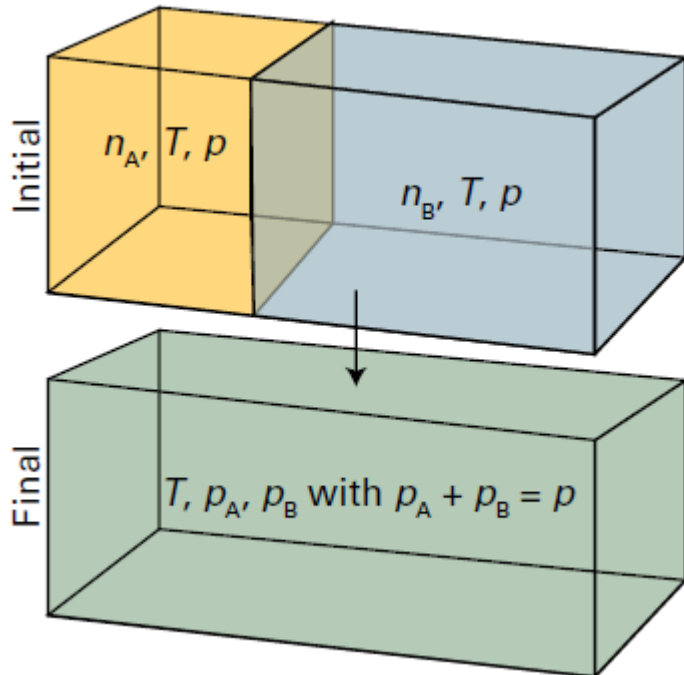
$$\Delta v^B = x_1 \Delta v_1^B + x_2 \Delta v_2^B \quad \text{vynásobím } n_{\text{celk.}} \rightarrow$$

Dodatková mólový objem

Parciálne dodatkové mólové objemy

$$= V_A n_A + V_B n_B$$

Zmiešavacia Gibbsova energia



$$\mu = G_m$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad \leftarrow \text{1 bar.}$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln p$$

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$
$$= n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p)$$

$$G_f = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B)$$

$$G_f - G_i, \quad \Delta_{\text{mix}} G,$$

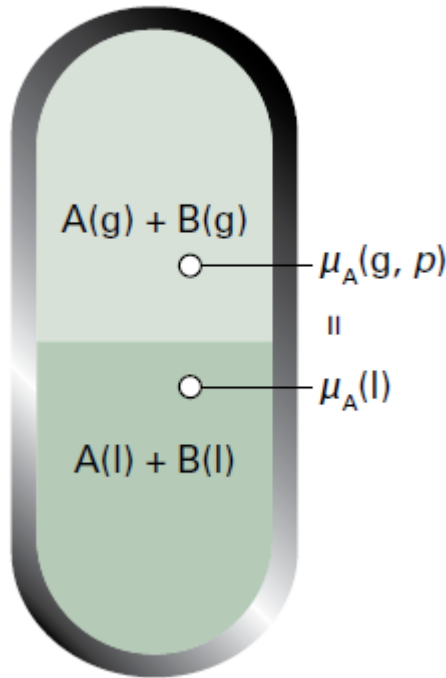
$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Zmiešavacia Gibbsova energia

Ideálne plyny sa samovoľne miešajú v ľubovoľných pomeroch.

Chemický potenciál kvapalín – Ideálny roztok



Definícia
ideálne roztoku

$$\overbrace{\mu_A^*(1)}^{\text{liquid}} = \overbrace{\mu_A^\ominus(\text{g}) + RT \ln p_A^*}^{\text{vapour}}$$

$$p_A/p^\ominus$$

Čistá /samotná/
zložka A.

$$\mu_A(1) = \mu_A^\ominus(\text{g}) + RT \ln p_A$$

Zložka A v zmesi

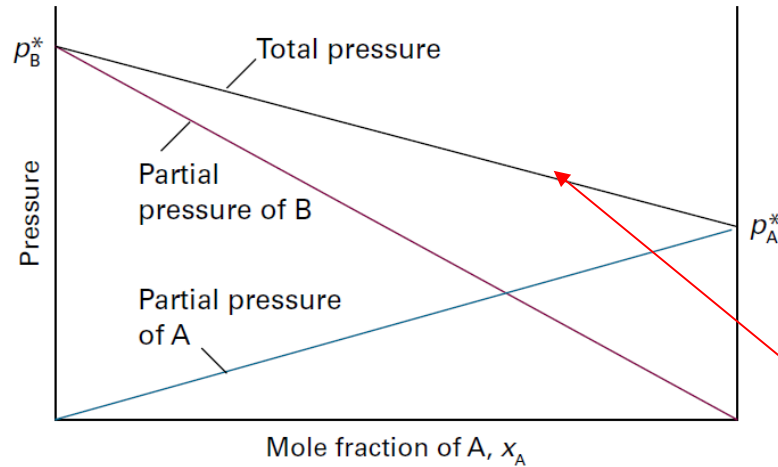
$$\mu_A(1) = \overbrace{\mu_A^*(1)}^{\mu_A^\ominus(\text{g})} - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A = \mu_A^*(1) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Raultov zákon
Ideálne roztok

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$\mu_A(1) = \mu_A^*(1) + RT \ln x_A$$

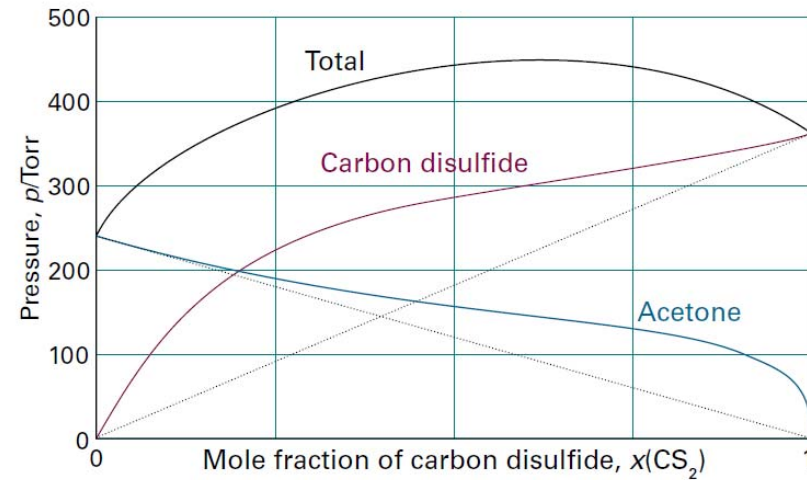
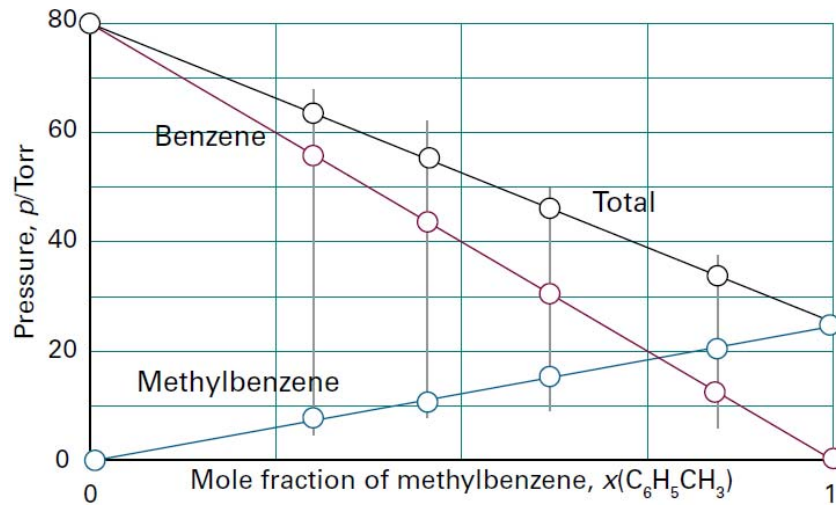
Chemický potenciál kvapalín – Ideálny roztok



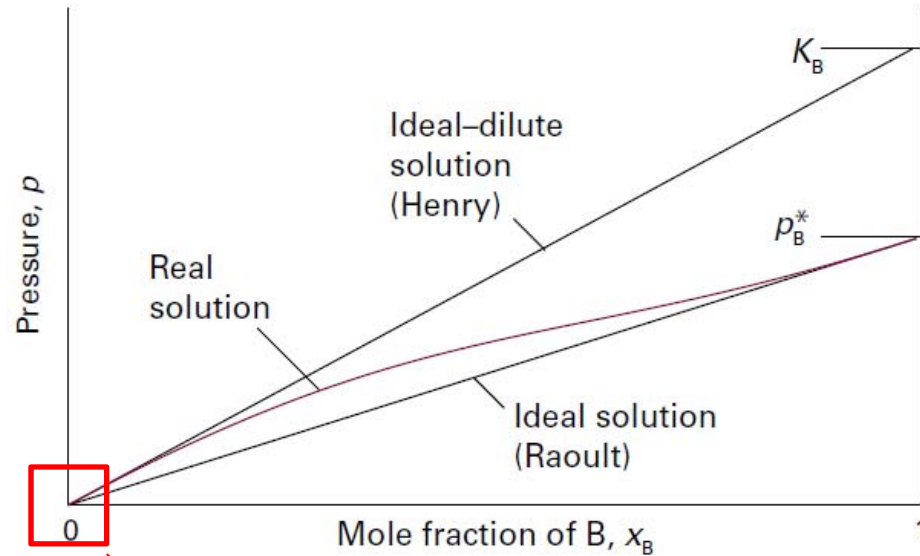
$$p_A = x_A p_A^*$$

Tlak nasýtených pár, rovnovážny tlak pár, tenzia pary

Celkový tlak vieme vypočítať z Daltonovho zákona.



Ideálne zriedené roztoky /Rovnováha kvapalina-plyn/



$$p_B = x_B K_B \leftarrow \text{Henryho Zákón}$$

$$p_A = x_A p_A^* \leftarrow \text{Daltonov zákona.}$$

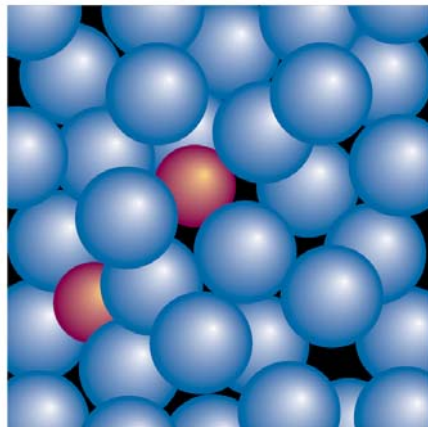


Table 5A.1 Henry's law constants for gases in water at 298K*

	$K/(\text{kPa kg mol}^{-1})$
CO ₂	3.01×10^3
H ₂	1.28×10^5
N ₂	1.56×10^5
O ₂	7.92×10^4

* More values are given in the *Resource section*.

Henryho zákon

$$p_B = x_B K_B$$

O rozpustnosti plynu v kvapaline hovoríme obvykle vtedy keď je rovnováha medzi (l) a (g) je v systéme kedy plyn je nad svojou kritickou teplotou / napr. T_k pre $O_2 = 154,6$ K alebo $N_2 = 126,2$ K/, prípadne celkový tlak je výrazne nižší ako tlak nasýtených pár / napr. $CO_2, p = 5727$ KPa. T_k pre $N_2 = 304,2$ K / (g)-zložka tvorí predovšetkým plynnú fázu, koncentrácia v (l) je veľmi malá.

$$\begin{array}{l}
 K_B \longrightarrow p_B = x_B K_B \\
 K_{H_c} \longrightarrow p_2 = K_{H_c} c_2 \\
 K_{H_m} \longrightarrow p_2 = K_{H_m} m_2
 \end{array}$$

Henry's law constants (gases in water at 298.15 K)

Gas	$K_H^{pc} = \frac{p}{c_{aq}}$ $\left(\frac{L \cdot atm}{mol}\right)$	$H^{cp} = \frac{c_{aq}}{p}$ $\left(\frac{mol}{L \cdot atm}\right)$	$K_H^{px} = \frac{p}{x}$ (atm)	$H^{cc} = \frac{c_{aq}}{c_{gas}}$ (dimensionless)
O_2	770	1.3×10^{-3}	4.3×10^4	3.2×10^{-2}

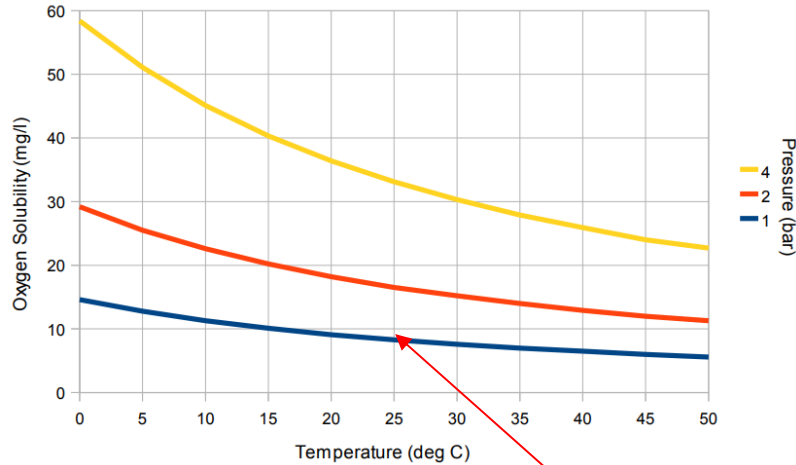
Hodnoty Henryho konštanty môžete nájsť v literatúre v rôznej podobe.

Najčastejšie je vyjadrená obsahom rozpustenej látky v rozpúšťadle, a to ako molárny zlomok, molalita ...atď

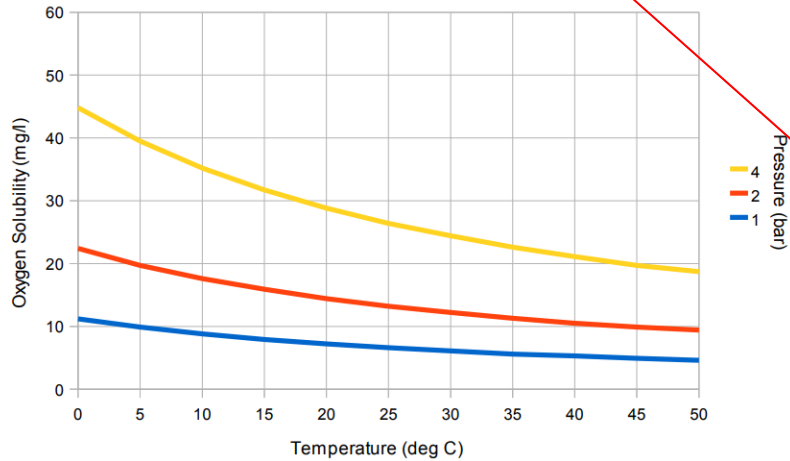
Najčastejšie Henryho konštanta.

Henryho zákon

Oxygene Solubility in Fresh Water
 Salinity ~ 0



Oxygene Solubility in Sea Water
 Salinity ~ 35



Rozpustnosť O_2 vo vode
 $K_B = 4,396 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ (pri 25°C)

$P_{O_2} = 0,21 \cdot (0,101325) = 21,278 \text{ Pa}$
 79403 Pa

$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{celk}}} = \frac{n_{O_2}}{(n_{O_2} + n_{H_2O})} = \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}}$

$P_{O_2} = K_B \cdot X_{O_2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot n_{H_2O}}{K_B}$

$= \frac{21,278 \cdot 555}{4,396 \cdot 10^9}$ | 1 lit ~ 1kg
 $n = \frac{m}{M} = \frac{1}{18 \cdot 10^{-3}}$
 $n_{H_2O} = 555 \text{ mol}$

$n_{O_2} = 2,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

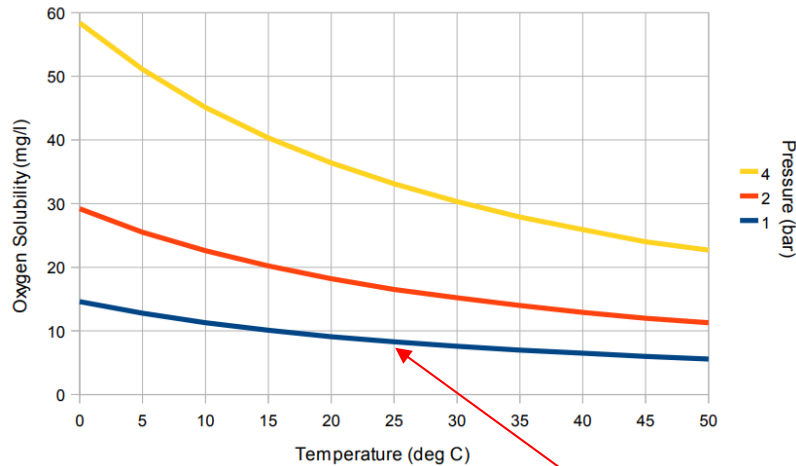
Čo je: $m = n \cdot M = 2,69 \cdot 10^{-4} \cdot 32 \cdot 10^{-3}$
 $= 8,576 \text{ mg}$

Rozpustnosť O_2 v $H_2O \approx 8,6 \text{ mg/lit}$
 pri 25°C

Henryho zákon

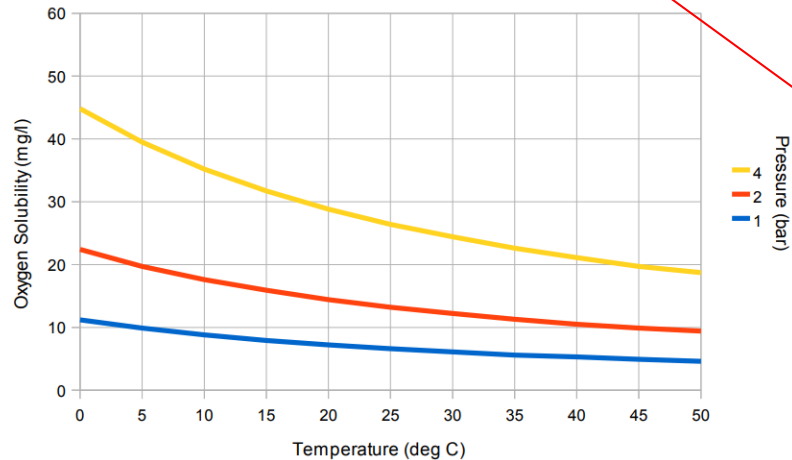
Oxygene Solubility in Fresh Water

Salinity ~ 0



Oxygene Solubility in Sea Water

Salinity ~ 35



To estimate the molar solubility of oxygen in water at 25 °C and a partial pressure of 21 kPa, its partial pressure in the atmosphere at sea level, write

$$b_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{21 \text{ kPa}}{7.9 \times 10^4 \text{ kPa kg mol}^{-1}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$$

The molality of the saturated solution is therefore 0.29 mmol kg⁻¹. To convert this quantity to a molar concentration, assume that the mass density of this dilute solution is essentially that of pure water at 25 °C, or $\rho = 0.997 \text{ kg dm}^{-3}$. It follows that the molar concentration of oxygen is

$$[O_2] = b_{O_2} \rho = (2.9 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}) \times (0.997 \text{ kg dm}^{-3}) = 0.29 \text{ mmol dm}^{-3}$$

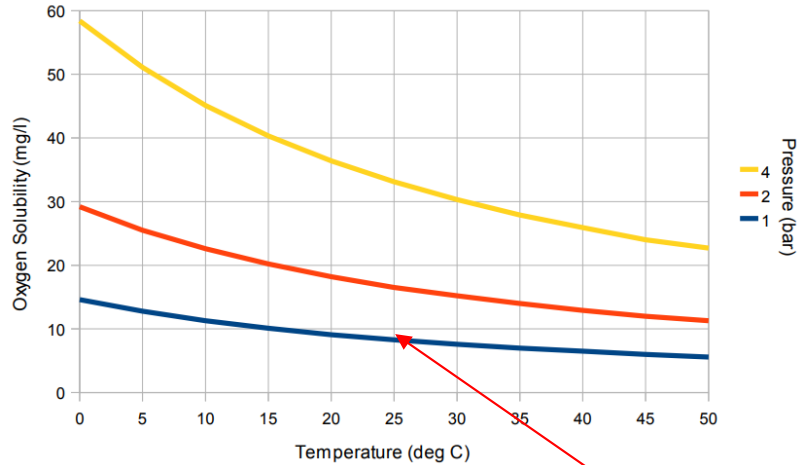
Alebo

$$= 0,29 \times 10^{-3} \times 32 \times 10^{-3} = 9,28 \text{ mg/lit}$$

Henryho zákon

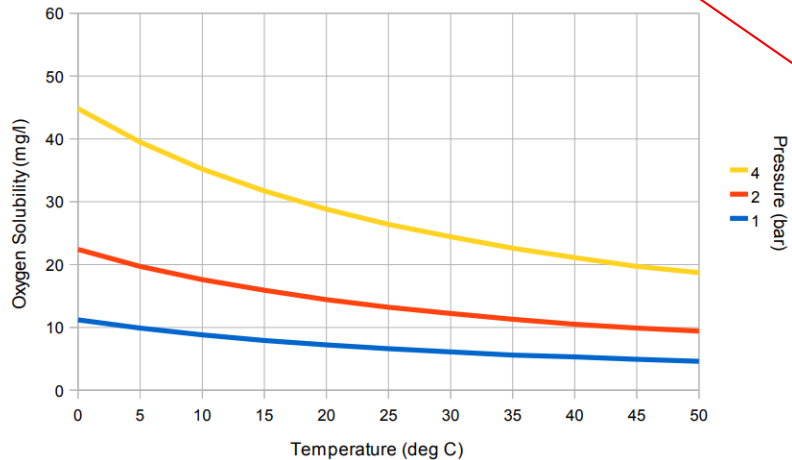
Oxygene Solubility in Fresh Water

Salinity ~ 0



Oxygene Solubility in Sea Water

Salinity ~ 35



$$K_H = \frac{P_B \cdot H}{P}$$

$$K_H = \frac{469,23 \left[\frac{\text{Atm} \cdot \text{l}}{\text{mol}} \right]}{1 \text{ [atm]}}$$

$$V = \frac{P_B \cdot H}{K_H} = \frac{0,24278 \cdot 32}{769,23 \cdot 10^{-3}}$$

$$= \underline{\underline{9,85 \text{ mg/lit}}}$$

\downarrow - Rozpučnosť $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$
 P - [atm]
 $K_H = \left[\frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}} \right]$
 $H = \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$

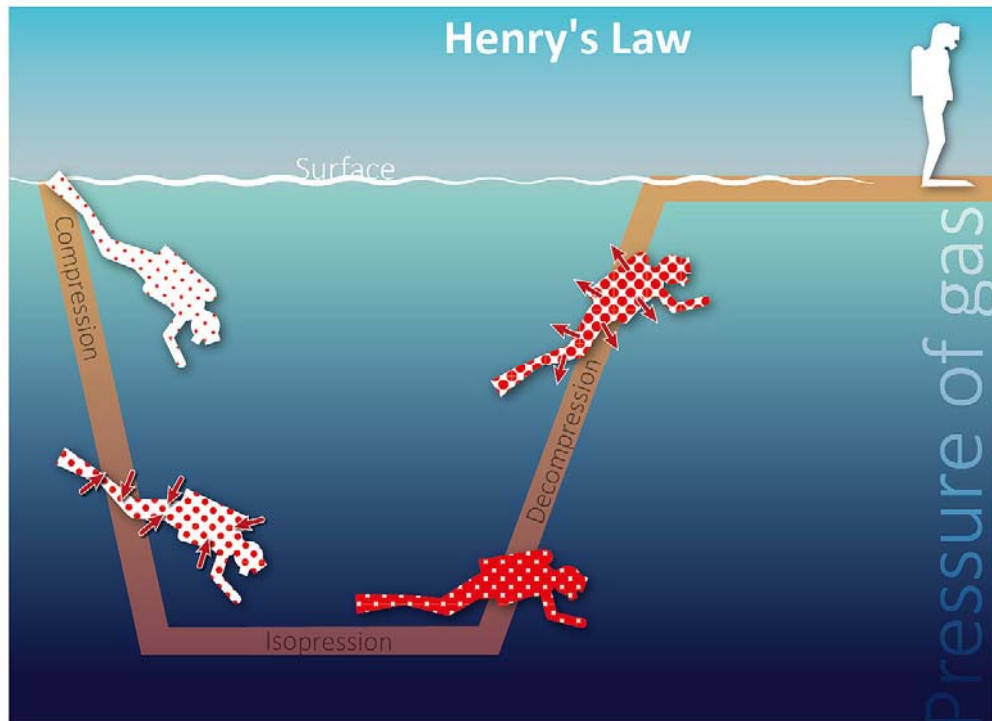
wikipedia:

Henryho zákon

$$p_B = x_B K_B$$

Faktory ovplyvňujúce Henryho zákon

A, Dominujúci faktor je parciálny tlak. Ak zvýšim parciálny tlak 2x stúpne aj rozpustnosť 2x.



Príkladom môže byť dekompresná nemoc / DCS, kesonová nemoc /. Spôsobuje ju hlavne dusík, ktorý sa za normálnych okolností rozpúšťa v telových tekutinách a tkanivách. Pri poklese tlaku sa uvoľní vo forme bublín plynu/

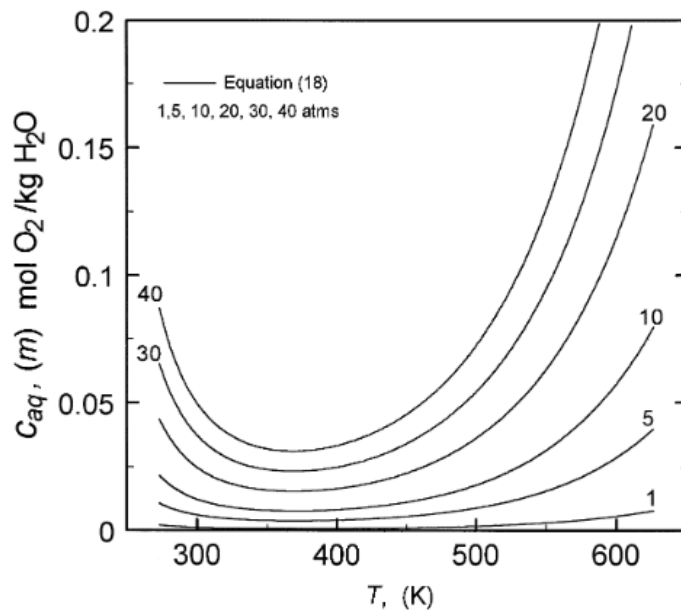
Pozor nezameniť s tkz. Dusíkovou narkózou /opojenie s veľkých hĺbok. Martini efekt/

Henryho zákon

$$p_B = x_B K_B$$

Faktory ovplyvňujúce Henryho zákon

A, Dominujúci faktor je parciálny tlak. Ak zvýšim parciálny tlak 2x stúpne aj rozpustnosť 2x.



B, ďalším dôležitým faktorom je teplota. Najčastejší prípad je že so zvyšujúcou teplotou rozpustnosť plynu klesá / napr. O₂ vo vode /. Ojedinele sú aj opačné prípady / napr. O₂ vo vode nad 120°C pri vyšších tlakoch /

$$c_{aq} = P_{O_2} \exp \left\{ \frac{0.046T^2 + 203.35T \ln(T/298) - (299.378 + 0.092T)(T - 298) - 20.591 \times 10^3}{(8.3144)T} \right\} \quad (18)$$

Fig. 4. The effect of temperature, $273 \text{ K} < T < 626 \text{ K}$, and P_{O_2} on the molal solubility c_{aq} of oxygen in water. Solubility curves based on Eq. (18).

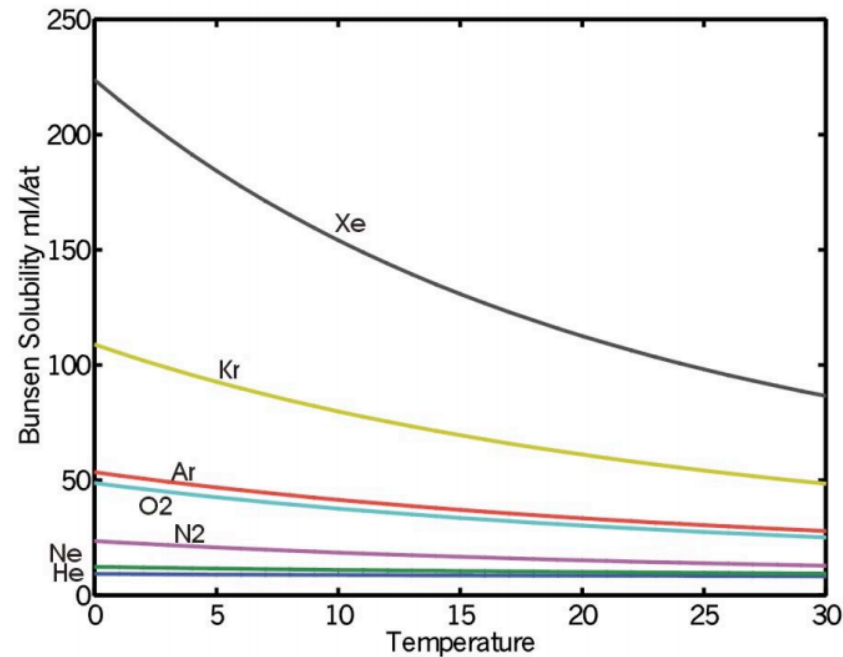
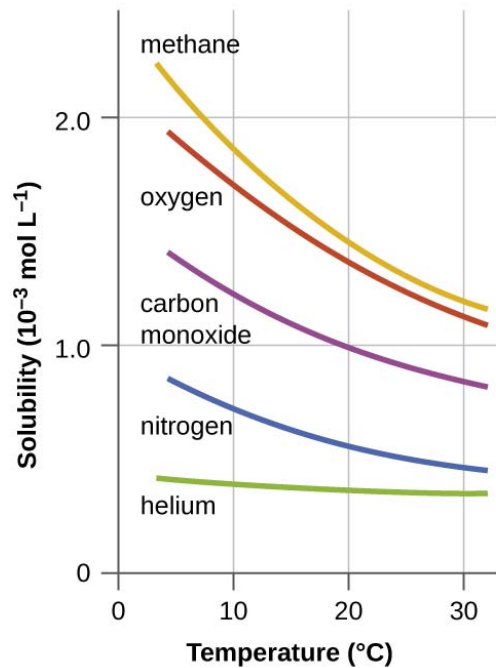
Henryho zákon

$$p_B = x_B K_B$$

Faktory ovplyvňujúce Henryho zákon

C, Ak je v systéme prítomná aj iná plynná zložka avšak rozpustnosť plynov je malá, parná fáza sa chová prakticky ideálne, plynné zložky sa vzájomne neovplyvňujú a ich rozpustnosti sú vzájomne nezávislé. Platí

$$p_i = K_{Hi} x_i$$

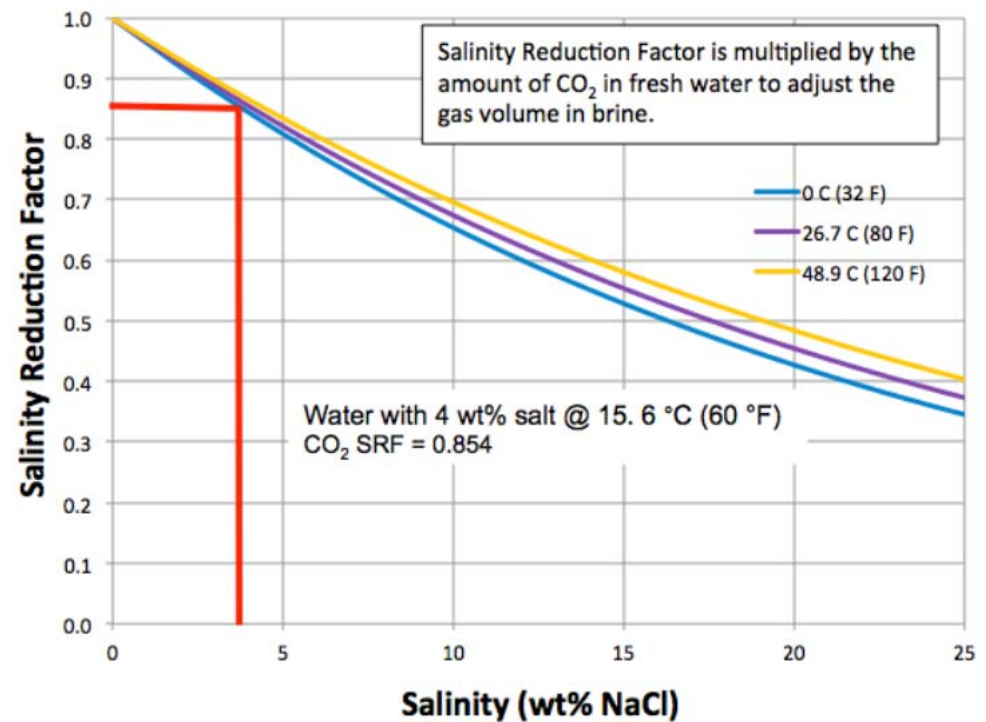
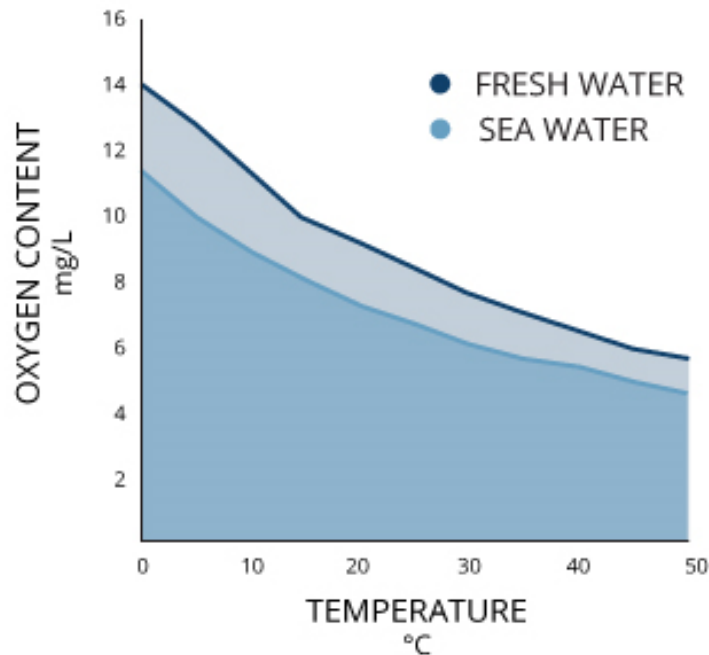


Henryho zákon

$$p_B = x_B K_B$$

Faktory ovplyvňujúce Henryho zákon

D, V prípade že je v rozpúšťadle rozpustná soľ, má to za následok zväčša zníženie rozpustnosti plyn./ vyoľovací efekt/. V prípade že soľ spôsobuje opačný jav – rozpustnosť plynu sa zvyšuje hovoríme o tkz. vsoľovacom efekte.

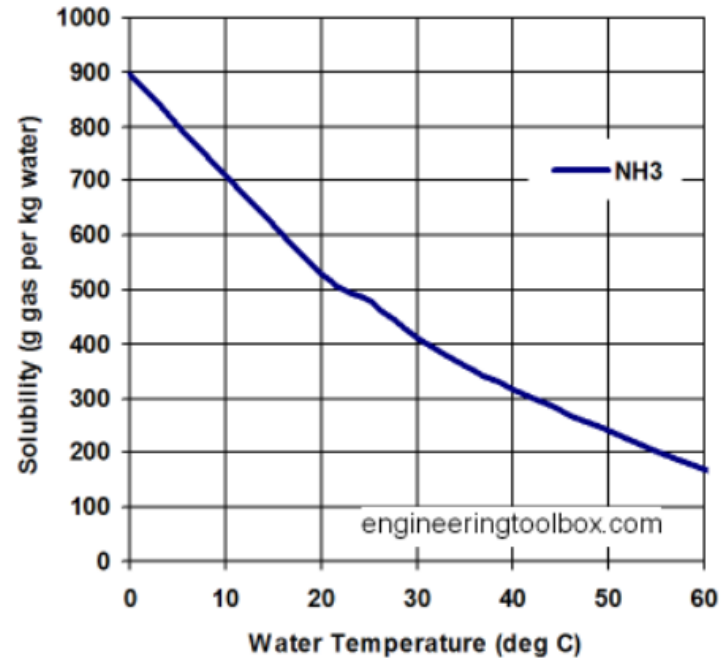
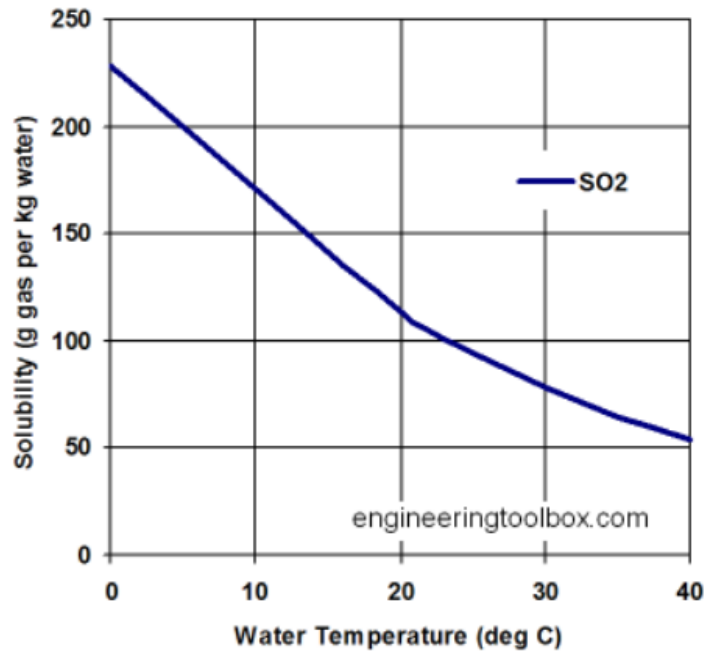


Henryho zákon

$$p_B = x_B K_B$$

Faktory ovplyvňujúce Henryho zákon

E, V niektorých prípadoch dochádza ku chemickej reakcii medzi rozpusteným plynom a rozpúšťadlom. To má za následok výrazné zvýšenie rozpustnosti plynu a zdanlivú neplatnosť Henryho zákona. Napríklad SO_2 alebo NH_3 vo vode.



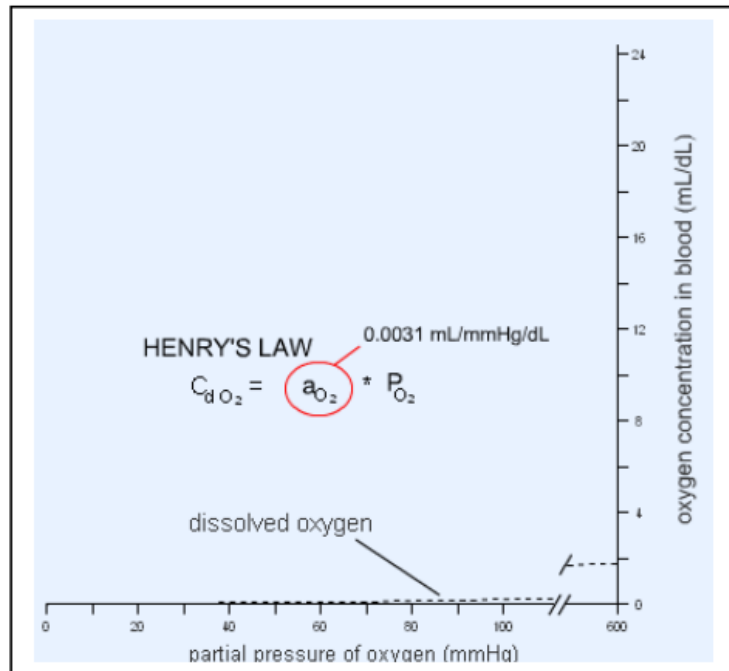
Henryho zákon

$$p_B = x_B K_B$$

Faktory ovplyvňujúce Henryho zákon

E, Ďalší známy príklad je rozpustnosť kyslíka v krvi.

0.0031 mL/mmHg/dL x 100 mmHg or about 0.3 mL of oxygen per dL of blood.



0.3 mL O₂ / dL blood x 5 L blood x
 (oxygen conc. dissolved) (total blood)

x 10 dL blood / L blood = 15 mL O₂
 (conversion from dL⁻¹ to L⁻¹)

Človek potrebuje asi 250 mL/min kyslíka.

Stačí ?

Alebo potrebujeme zvýšiť koncentráciu kyslíka ?

Henryho zákon

Kde sa stretne s aplikáciou Henryho zákona ?

- deareátor / Deaerator, Entgaser/
- čistenie plynov napr. HCl, SO₂
- a iné ...

