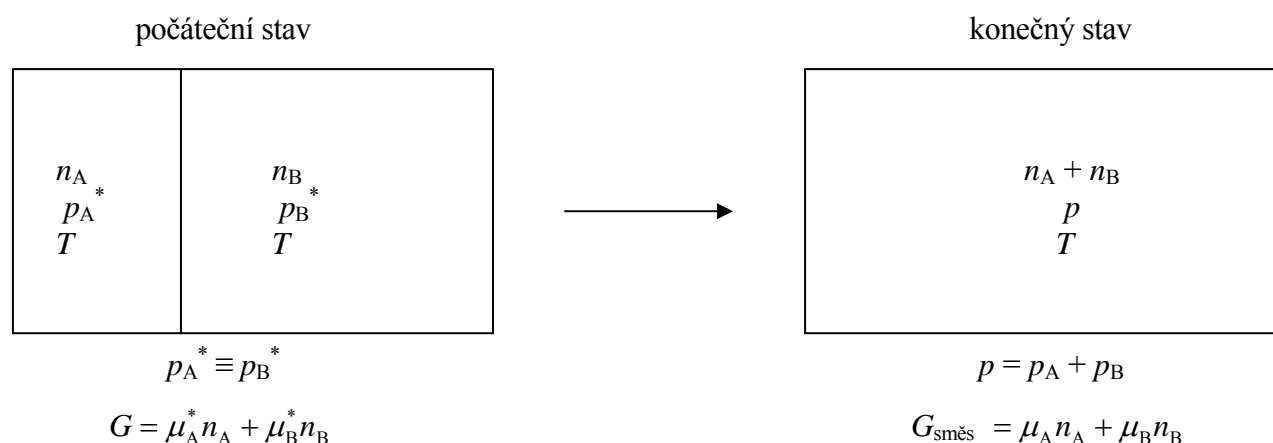


2.2. Termodynamika míšení

Míšení plynů

Míšení plynů probíhá samovolně, a tedy při konstantní teplotě a tlaku musí být tento děj provázen snížením Gibbsovy energie.

Důkaz pro ideální plyny:



Změna Gibbsovy energie při tomto ději = **směšovací Gibbsova energie** $\Delta_{\text{mix}}G$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \mu_A n_A + \mu_B n_B - \mu_A^* n_A - \mu_B^* n_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) - n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\circ} \right) - n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\circ} \right)$$

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

$$p_A^* \equiv p_B^* \equiv p$$

$$\frac{p_A}{p} = x_A \quad \frac{p_B}{p} = x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

$$n = n_A + n_B$$

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

$$x_A < 1, x_B < 1 \Rightarrow \Delta_{\text{mix}}G < 0$$

Závěr:

- Plyny se samovolně mísí v jakýchkoliv poměrech, jsou tedy dokonale mísitelné.
- Směšovací Gibbsova energie je přímo úměrná teplotě a nezávisí na tlaku.

Směšovací entropie $\Delta_{\text{mix}}S$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_{\text{mix}}S$$
$$\Delta_{\text{mix}}S = -\frac{\partial}{\partial T} [nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)]$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{\text{mix}}S > 0$$

Směšovací entalpie $\Delta_{\text{mix}}H$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S$$
$$\Downarrow$$

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0$$

Míšení plynů není provázeno žádným tepelným efektem. Jedinou hnací silou samovolného míšení je vzrůst entropie systému.

Míšení kapalin - vznik ideálních směsí

$$\Delta_{\text{mix}}G = \mu_A n_A + \mu_B n_B - \mu_A^* n_A - \mu_B^* n_B$$
$$\Delta_{\text{mix}}G = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln x_B) - n_A \mu_A^\circ - n_B \mu_B^\circ$$
$$n = n_A + n_B$$

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

\Downarrow

stejný vztah jako pro míšení plynů \Rightarrow stejné závěry i další vztahy

Směšovací objem ΔV_{mix}

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p} \right)_T = \Delta_{\text{mix}} V$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

Při vzniku ideální kapalné směsi nedochází k žádným objemovým změnám.

Míšení kapalin - vznik reálných směsí

V reálné kapalné směsi jsou interakce A-A, A-B a B-B rozdílné. Při vzniku směsi z čistých složek jsou původní interakce nahrazovány novými, slabšími či silnějšími, což může vést

- * ke změně entalpie $\Delta_{\text{mix}} H \neq 0$
- * ke změně objemu $\Delta_{\text{mix}} V \neq 0$
- * ve změně entropie se může projevit vznik "clusterů".

Jestliže $\Delta_{\text{mix}} H > 0$ a vzrůst entropie nebude díky vzniku clusterů příliš výrazný, může být směšovací Gibbsova energie kladná $\Delta_{\text{mix}} G > 0 \Rightarrow$ samovolně bude probíhat proces opačný - tedy separace složek - takové kapaliny se označují jako nemísitelné. Jinou alternativou jsou omezeně mísitelné kapaliny, tedy kapaliny, které se samovolně mísí pouze v určitém rozsahu koncentrací.