

G(T, p) pro čistý ideální plyn

1/28
AB10

Pro plyny používáme **standardní stav** „ \circ “ = čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy T a standardního tlaku ($p^{\text{st}} = 1 \text{ bar}$, dříve 1 atm).

V tabulkách najdeme typicky: $\Delta_{\text{sl}}H_m^{\circ}$ (298.15 K), $C_{p,m}^{\circ}(T)$, S_m° (298.15 K), $\Delta_{\text{sl}}G_m^{\circ}$ (298.15 K), příp. teplotní závislosti vyjádřené vzorcem (Shomate). Známe tedy i $G_m^{\circ}(T) \equiv G_m^{\text{id. plyn}}(T, p^{\text{st}})$.

Pokud stačí aproximace ideálním plynem:

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$G_m(T, p) = G_m^{\circ}(T) + \int_{p^{\text{st}}}^p \frac{RT}{p'} dp' = G_m^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

$T, p^{\text{st}}, \circ \xrightarrow{pV=nRT} T, p$

Pro **čistou látku** je ovšem $G_m = \mu$, tedy

$$\mu(T, p) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

Výpočet fugacitního koeficientu z viriálového rozvoje do B

6/28
AB10

Vypočteme integrál pro odchylku od ideálního chování popsanou pouze členem s B:

$$\frac{z-1}{p} = \frac{B}{RT} + O(p) \Rightarrow \ln \phi = \int_0^p \frac{z-1}{p'} dp' \approx \int_0^p \frac{B}{RT} dp' = \frac{pB}{RT} \approx z-1$$

$$\phi = \exp(z-1) = 1 + \frac{1}{1!}(z-1) + \frac{1}{2!}(z-1)^2 + \dots \approx z \approx 1 + (z-1) = z \text{ platí pro } z \approx 1$$

Příklad. Vypočteme fugacitní koeficient CO_2 za tlaku 1 MPa a teploty 40 °C. Použijte viriálovou stavovou rovnici, $B(40 \text{ °C}) = -110 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$\ln \phi = \frac{pB}{RT} = -0.042248, \quad \phi = 0.959 \text{ nebo } \phi \approx z \text{ tlakový rozvoj } \approx 1 + \frac{pB}{RT} = 0.958$$

- Pro malé odchylky od ideálního plynu (nepřilíš vysoké tlaky) stačí korekce pomocí viriálové stavové rovnice do B.
- Pro větší odchylky lze využít složitější stavové rovnice nebo generalizovaný diagram fugacitních koeficientů.

G(T, p) pro čistý reálný plyn

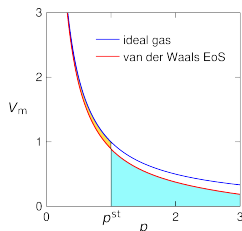
2/28
AB10

Pokud nestačí aproximace ideálním plynem

$$T, p^{\text{st}}, \circ \xrightarrow{pV=nRT} T, p=0 \xrightarrow{p=p(V,T)} T, p$$

$$G_m(T, p) \stackrel{\circ}{=} G_m^{\circ}(T) + \int_{p^{\text{st}}}^p \frac{RT}{p'} dp' + \int_0^p V_m dp'$$

$$\stackrel{\circ}{=} G_m^{\circ}(T) + \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p'} \right) dp' + \int_{p^{\text{st}}}^p V_m dp'$$



K čemuž musíme znát V_m jako funkci p . Opět $G_m = \mu$, takže:

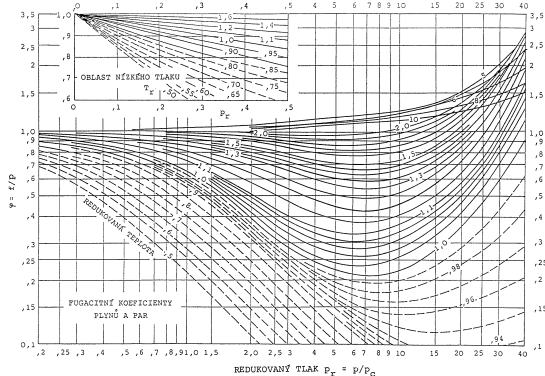
$$\mu = \mu^{\circ}(T) + \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p'} \right) dp' + \int_{p^{\text{st}}}^p V_m dp'$$

Místo Gibbsovy energie alias chemického potenciálu budeme používat tzv. **fugacitu**.



Generalizovaný diagram fugacitního koeficientu

7/28
AB10



$$\ln \phi = \int_0^p \frac{z-1}{p'} dp'$$

- vysoký tlak: převládá odpuzivost (repulze), $z > 1 \Rightarrow \phi$ roste
- nízký tlak (kromě velmi vysokých teplot): převládá přitažlivost (atrakce), $z < 1 \Rightarrow \phi$ klesá

Fugacita (pro čistou látku)

3/28
AB10

$$dG = Vdp \quad [T]$$

Ideální plyn $V = nRT/p$:

$$G(T, p) = G^{\circ}(T) + nRT \ln \frac{p}{p^{\text{st}}} \text{ neboli } \mu(T, p) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

Pro reálný plyn **defnujeme** fugacitu f vztahem

$$\mu(T, p) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{f(T, p)}{p^{\text{st}}} \text{ neboli } f = p^{\text{st}} \exp \left(\frac{\mu - \mu^{\circ}}{RT} \right)$$

Fugacita je „korigovaný tlak“, tedy tlak, který by měl ideální plyn, aby „působil stejně“ jako daný reálný plyn.

Fugacitní koeficient:

$$\phi = \frac{f}{p} = \exp \left(\frac{\mu - \mu^{\text{id. plyn}}}{RT} \right) \quad \text{Ideální plyn: } f = p, \phi = 1$$

stejně T, p

Fugacitní koeficient vyjadřuje odchylku od ideálního chování.

Použití: fázové rovnováhy, chemické rovnováhy

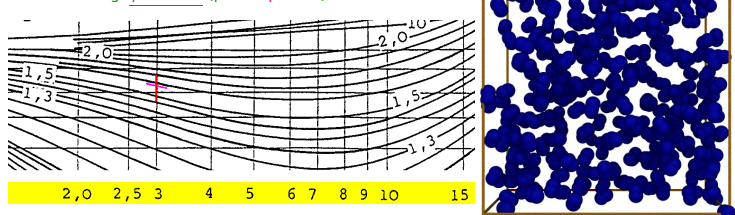
ϕ z teoremu korespondujících stavů

simul/N2/show.sh 8/28
AB10

Příklad. Vypočteme fugacitní koeficient dusíku za teploty 200 K a tlaku 10 MPa. Data: $T_c = 126.20 \text{ K}$, $p_c = 3.39 \text{ MPa}$.

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{200}{126.20} = 1.585, \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{10}{3.39} = 2.95$$

diagram: $\phi = 0.82$
Redlich-Kwong: $\phi = 0.813$ (podle aplikace)



Závislost fugacity na teplotě [p]

+ 4/28
AB10

$$\mu(T, p) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{f(T, p)}{p^{\text{st}}} \Rightarrow \ln \frac{f}{p^{\text{st}}} = \frac{\mu - \mu^{\circ}}{RT}$$

Již jsme vypočítali:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T - G}{T^2} = \frac{-ST - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

Závislost fugacity na teplotě:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right)_p = -\frac{H_m - H_m^{\circ}}{RT^2}$$

Pozn.: obecně pro úplný výpočet potřebujeme $H_m(T, p)$ integrovanou podle:

$$dH_m = TdS_m + V_m dp = C_{p,m} dT + \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

Fugacitní koeficient ze stavové rovnice $p = p(T, V_m)$

+ 9/28
AB10

● Známe p, T , budu potřebovat $V_m = V_m(p)$ – získám řešením rovnice

$$dF_m = -SdT - pdV_m$$

● Přímá metoda (substituce); nevhodné (uvnitř integrandu řeším rovnici):

$$\ln \phi = \int_0^p \frac{z-1}{p'} dp' = - \int_{V_m(p)}^{\infty} \left[\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p(V_m)} \right] \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T dV_m$$

● Lépe po úpravě (per partes) nebo ze vzorce $\mu - \mu^{\circ} = F_m - F_m^{\circ} + pV_m - RT$:

$$z = \frac{pV_m}{RT}$$

$$\ln \phi = \int_{V_m(p)}^{\infty} \left[\frac{p(V_m)}{RT} - \frac{1}{V_m} \right] dV_m - \ln z + z - 1 = \int_0^{c(p)} \left[\frac{p(1/c)}{RT} - c \right] \frac{dc}{c^2} - \ln z + z - 1$$

Substituce $c = 1/V_m$ je vhodná pro numerickou integraci

● Např. Redlich-Kwong:

$$p = p(V_m, T) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)}, \quad z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RT^{3/2} (V_m + b)}$$

$$\ln \phi = \ln \frac{V_m}{V_m - b} + \frac{a}{RT^{3/2} b} \ln \frac{V_m}{V_m + b} - \ln z + z - 1$$

Závislost fugacity na tlaku za [T]

5/28
AB10

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \frac{\mu - \mu^{\circ}}{RT}}{\partial p} \right)_T = \frac{V_m}{RT}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

μ° nezávisí na p

Oops! Nelze integrovat od $p = 0$, protože pak $V_m = \infty$.

Řešení: použijeme $\phi = f/p$.

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln f - \ln p}{\partial p} \right)_T = \frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} = \frac{z-1}{p}$$

kde $z-1 \rightarrow 0$ pro $p \rightarrow 0$. Tedy

$$z = p' V_m / RT$$

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p'} \right) dp' = \int_0^p \frac{z-1}{p'} dp' \text{ existuje tento integrál?}$$

protože $\phi = 1$ pro $p = 0$.

Z tlakového viriálového rozvoje ($p \rightarrow 0$):

$$O(x) \text{ značí, že } O(x)/x \in (-\text{const}, +\text{const})$$

$$V_m = \frac{RT}{p} + B + O(p) \Rightarrow z = 1 + \frac{pB}{RT} + O(p^2) \Rightarrow \frac{z-1}{p} = \frac{B}{RT} + O(p) \text{ ano, integrál existuje!}$$

Poznámky

10/28
AB10

Fugacitní koeficient:

$$\phi = \frac{f}{p} = \exp \left(\frac{\mu - \mu^{\text{id. plyn}}}{RT} \right) \quad \text{Ideální plyn: } f = p, \phi = 1$$

Rozdíl

$$\mu^E = \mu - \mu^{\text{id. plyn, stejné } T, p}$$

se nazývá dodatkový / doplňkový / excess chemický potenciál, tedy vzhledem ke standardnímu stavu ideálního plynu za stejné teploty a tlaku, obdobné veličiny se používají u směsí.

Reziduální chemický potenciál je

$$\mu^{\text{res}} = \mu - \mu^{\text{id. plyn, stejné } T, V_m}$$

tedy vzhledem ke standardnímu stavu ideálního plynu za stejné teploty a hustoty.

Chemický potenciál v ideální plyné směsi

11/28
AB10

Opakování

$$\mu_i = \bar{G}_i^0 = G_{mi}^0$$

$$G_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} \stackrel{\text{Euler}}{=} \sum_{i=1}^k x_i \mu_i(p, T)$$

$$\Rightarrow \mu_i(p, T) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$$

- V neideální plyné směsi nahradíme $p x_i$ fugacíou f_i .
- „Parciální tlak“ občas definujeme v reálné směsi jako $p_i = p x_i$, vlastně ale nemá sám o sobě fyzikální smysl – smysl má právě fugacita f_i .

Fugacita složky ve směsi

12/28
AB10

Definice fugacity složky ve směsi

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^{\text{st}}} \quad \text{neboli} \quad f_i = p^{\text{st}} \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right)$$

Fugacitní koeficient složky:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i p} \equiv \frac{f_i}{p_i} = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{\text{id. plyn}}}{RT}\right)$$

stejná teplota a tlak jako μ_i

Směs ideálních plynů: $f_i = p_i$, $\varphi_i = 1$

Pro výpočet platí obdobné vztahy s tím, že veličiny nahrazujeme parciálními molárními veličinami:

$$\text{čistý plyn: } \ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p'}\right) dp' \rightarrow \text{směs plynů: } \ln \varphi_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p'}\right) dp'$$

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial T}\right)_p = -\frac{\bar{H}_{mi} - H_m^0}{RT^2}$$

Použití: chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

Reálná plyná směs: standardní stav „°“

13/28
AB10

Standardní stav „°“ = čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy T a standardního tlaku ($p^{\text{st}} = 1 \text{ bar}$, dříve 1 atm)

Čistá látka:

● Přibližně: $T, p^{\text{st}}, ° \xrightarrow{pV=nRT} T, p$

● Přesně: $T, p^{\text{st}}, ° \xrightarrow{pV=nRT} T, p=0 \xrightarrow{p=\rho(V,T)} T, p$

Směs:

● Přibližně: $\begin{matrix} (1): T, p^{\text{st}}, ° \\ + \\ (2): T, p^{\text{st}}, ° \end{matrix} \rightarrow \text{směs: } T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV=nRT} \text{směs: } T, p$

● Přesně: $\begin{matrix} (1): T, p^{\text{st}}, ° \\ + \\ (2): T, p^{\text{st}}, ° \end{matrix} \rightarrow \text{směs: } T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV=nRT} T, p=0 \xrightarrow{p=\rho(V,T)} T, p$

- molekuly navzájem neinteragují, ale nelze použít nulový tlak, protože pak $S = \infty$, $G = -\infty$
- ve smyslu limity (i když látka za T, p^{st} není plyn)

Lewisovo-Randallovo pravidlo

14/28
AB10

Amagatův zákon (ideální směs reálných plynů):

Např. platí pro tlakový viriálový rozvoj, kde $B_{ij} = (B_i + B_j)/2$.

H : N : H

H

$$\bar{V}_i = V_{mi}^* \quad (\text{aproximace})$$

kde * = (reálný plyn) za teploty a tlaku soustavy. Pak

$$\ln \varphi_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p'}\right) dp' \Rightarrow \varphi_i = \varphi_i^* \quad (\text{id. směs, } [T, p])$$

H : O : H

F : H

$$f_i = x_i p \varphi_i^* = p_i \varphi_i^* \quad (\text{id. směs, } [T, p])$$

Příklad. Vypočítejte fugacitní koeficienty a fugacity složek v ekvimolární směsi dusíku a oxidu uhličitého za teploty 20 °C a tlaku 1 MPa.

Data (20 °C): $B_{\text{CO}_2} = -132 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B_{\text{N}_2} = -6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\ln \varphi = \int_0^p \left(\frac{V_m^*}{RT} - \frac{1}{p'}\right) dp' = \int_0^p \frac{B}{RT} dp' = \frac{pB}{RT}$$

$$\varphi_{\text{CO}_2} = \exp(pB/RT) = 0.9473, \quad f_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} p \varphi_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ MPa} \times 0.9473 = 0.474 \text{ MPa}$$

$$\varphi_{\text{N}_2} = \exp(pB/RT) = 0.9975, \quad f_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} p \varphi_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ MPa} \times 0.9975 = 0.499 \text{ MPa}$$

Gilbert N. Lewis



credit: Wikipedia

Standardní stav „*“

15/28
AB10

Standardní stav „*“ = čistá složka ve skupenství směsi za teploty a tlaku soustavy.

Používané pro kapaliny a pevné látky – za běžných tlaků lze závislost na tlaku zanedbat

Ideální směs:

$$H_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^*$$

$$V_m^{\text{id. směs}}(T, p) = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^* \quad (\text{Amagatův zákon})$$

$$S_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^* - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

$$G_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i G_{mi}^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^* \quad G_{mi}^* = \mu_i^*$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Chemický potenciál v neideální kondenzované směsi

16/28
AB10

$$G_m(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + G^E \quad G^E = \sum_i n_i \bar{G}_i^E$$

⇒

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + \mu_i^E \quad \mu_i^E \equiv \bar{G}_i^E$$

Definice **aktivity** a_i (interpretace v * : „efektivní molární zlomek“)

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

Definice **aktivitního koeficientu**

a_i i γ_i jsou bezrozměrné

$$a_i = \gamma_i x_i$$

⇒

$$\bar{G}_i^E = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \text{pro } \varphi \text{ obdobně: } \bar{G}_i^E = \mu_i^E = RT \ln \varphi_i$$

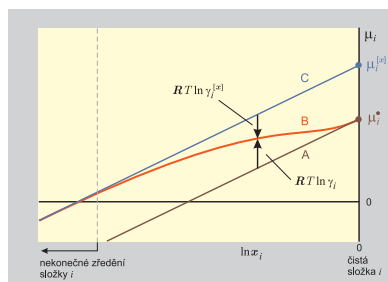
Použití: chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

Standardní stav nekonečného zředění

17/28
AB10

Důvody:

- Čistá složka (v daném skupenství) neexistuje: (o NaCl)
- Chceme pracovat s koncentracemi (či molalitami)



$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^x$$

Standardní stav nekonečného zředění

18/28
AB10

přesněji γ_i^*

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^* = \mu_i^{[x]} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^{[x]}$$

[x] = standardní stav nekonečného zředění (vzhledem k mol. zlomku $x^{\text{st}} = 1$)

Pro zředěný roztok: $\mu_i = \mu_i^{[x]} + RT \ln x_i$

$$\mu_i = \mu_i^{[c]} + RT \ln \frac{c_i}{c^{\text{st}}} + RT \ln \gamma_i^{[c]}$$

[c] = standardní stav nekonečného zředění (vzhledem ke konc. $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

$$\mu_i = \mu_i^{[m]} + RT \ln \frac{m_i}{m^{\text{st}}} + RT \ln \gamma_i^{[m]}$$

[m] = standardní stav nekonečného zředění (vzhledem k molalitě $m^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

Lewisovo-Randallovo pravidlo

14/28
AB10

Amagatův zákon (ideální směs reálných plynů):

Např. platí pro tlakový viriálový rozvoj, kde $B_{ij} = (B_i + B_j)/2$.

H : N : H

H

$$\bar{V}_i = V_{mi}^* \quad (\text{aproximace})$$

kde * = (reálný plyn) za teploty a tlaku soustavy. Pak

$$\ln \varphi_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p'}\right) dp' \Rightarrow \varphi_i = \varphi_i^* \quad (\text{id. směs, } [T, p])$$

H : O : H

F : H

$$f_i = x_i p \varphi_i^* = p_i \varphi_i^* \quad (\text{id. směs, } [T, p])$$

Příklad. Vypočítejte fugacitní koeficienty a fugacity složek v ekvimolární směsi dusíku a oxidu uhličitého za teploty 20 °C a tlaku 1 MPa.

Data (20 °C): $B_{\text{CO}_2} = -132 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B_{\text{N}_2} = -6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\ln \varphi = \int_0^p \left(\frac{V_m^*}{RT} - \frac{1}{p'}\right) dp' = \int_0^p \frac{B}{RT} dp' = \frac{pB}{RT}$$

$$\varphi_{\text{CO}_2} = \exp(pB/RT) = 0.9473, \quad f_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} p \varphi_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ MPa} \times 0.9473 = 0.474 \text{ MPa}$$

$$\varphi_{\text{N}_2} = \exp(pB/RT) = 0.9975, \quad f_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} p \varphi_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ MPa} \times 0.9975 = 0.499 \text{ MPa}$$

Gilbert N. Lewis



credit: Wikipedia

Aktivita a chemický potenciál – přehled

19/28
AB10

Obecná definice:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

- pro látku i ve standardním stavu platí $a_i = 1$
- aktivity i aktivitní koeficienty jsou bezrozměrné

standardní stav	aktivita	kdy platí $\gamma_i^* = 1$
ideální plyn za p^{st} a teploty soustavy „aktivitní koeficient“ γ_i^* se zde nazývá fugacitní koeficient a značí se φ_i	$a_i^0 = \frac{p}{p^{\text{st}}} x_i \varphi_i$	$p \rightarrow 0$
čistá složka za T, p soustavy	$a_i^* = x_i \gamma_i^*$	$x_i \rightarrow 1$
nekonečné zředění, složení vyjádřeno mol. zlomkem	$a_i^{[x]} = x_i \gamma_i^{[x]}$	$x_i \rightarrow 0$
nekonečné zředění za c^{st} , složení vyjádřeno mol. koncentrací	$a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \gamma_i^{[c]}$	$c_i \rightarrow 0$
nekonečné zředění za m^{st} , složení vyjádřeno molalitou	$a_i^{[m]} = \frac{m_i}{m^{\text{st}}} \gamma_i^{[m]}$	$m_i \rightarrow 0$

Standardní stav „*“

15/28
AB10

Standardní stav „*“ = čistá složka ve skupenství směsi za teploty a tlaku soustavy.

Používané pro kapaliny a pevné látky – za běžných tlaků lze závislost na tlaku zanedbat

Ideální směs:

$$H_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^*$$

$$V_m^{\text{id. směs}}(T, p) = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^* \quad (\text{Amagatův zákon})$$

$$S_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^* - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

$$G_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i G_{mi}^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^* \quad G_{mi}^* = \mu_i^*$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Aktivita – příklady

20/28
AB10

Příklad: Systém ethylenglykol (1) + voda (2) se chová téměř ideálně. Smícháme 6.2 g glykolu ($M_2 = 62 \text{ g mol}^{-1}$) a 1000 g vody ($M_1 = 18 \text{ g mol}^{-1}$). Určete aktivitu glykolu pro standardní stav:

- čistá složka za teploty a tlaku soustavy
- složka při nekonečném zředění ($m^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$)
- složka při nekonečném zředění ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

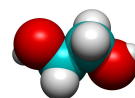
Předpokládejte, že hustota roztoku je $\rho_{\text{roztok}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$

a) $n_1 = 6.2 \text{ g} / 62 \text{ g mol}^{-1} = 0.100 \text{ mol}$,
 $n_2 = 1000 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1} = 55.6 \text{ mol}$,
 $x_1 = 0.1 / (55.6 + 0.1) = 0.00180$, $a_1^* = x_1 = 0.00180$

b) $m_1 = n_1 / m_2 = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$, $a_1^{[m]} = m_1 / m^{\text{st}} = 0.1$

c) $V = m / \rho = 1.0062 \text{ kg} / 1000 \text{ kg m}^{-3} = 0.0010062 \text{ m}^3 = 1.0062 \text{ L}$,
 $c_1 = n_1 / V = 0.0994 \text{ mol L}^{-1}$, $a_1^{[c]} = c_1 / c^{\text{st}} = 0.0994 \approx 0.1$

Pozn. Za teploty 25 °C je hustota glykolu 1113 kg m^{-3} , vody 997 kg m^{-3} . Za předpokladu Amagatova zákona je hustota roztoku: $\frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i M_i / \rho_i} = 997.6 \text{ kg m}^{-3}$



Závislost aktivního koeficientu na teplotě a tlaku

+ 21/28
AB10

* = standardní stav čistá kondenzovaná (s,l) látka za teploty, tlaku a skupenství směsi

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$G_m = G^{\text{id. směs}} + G^E, \quad \mu_i = \mu_i^{\text{id. směs}} + \mu_i^E$$

Aktivitní koeficient:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{a_i}{x_i} = \frac{\mu_i^E}{RT}$$

⇒

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, \bar{x}} = -\frac{\overline{H}_i^E}{RT^2} \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, \bar{x}} = \frac{\overline{V}_i^E}{RT}$$

Intenzivní podmínky rovnováhy

22/28
AB10

Teplota, tlak a chemické potenciály všech složek jsou v rovnováze ve všech fázích stejné.

● Pokud by teploty nebyly stejné, mohli bychom z teplotního rozdílu dostat práci; v uzavřeném systému by došlo k vyrovnání teplot.

● Pokud by tlaky nebyly stejné, mohli bychom z tlakového rozdílu dostat práci; v uzavřeném systému by došlo k vyrovnání tlaků.

● Pokud by chemické potenciály nebyly stejné, mohli bychom z jejich rozdílu dostat práci; v uzavřeném systému by došlo k jejich vyrovnání.

Mějme f fází a k složek:

$$\begin{aligned} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)} & \text{ stejná teplota} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)} & \text{ stejný tlak} \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} & \text{ stejný chemický potenciál složky 1} \\ \vdots & \dots \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)} & \text{ stejný chemický potenciál složky k} \end{aligned}$$

Počet stupňů volnosti pro soustavu fází v rovnováze

25/28
AB10

● Vzduch: můžu změnit složení, tlak i teplotu a „nic se nestane“

● Vaří se voda: když změní tlak, změní se teplota varu

Počet termodynamických stupňů volnosti (pro makropicky popsanou soustavu fází v rovnováze) = počet intenzivních proměnných, které můžu (o málo) nezávisle změnit, aby se systém kvalitativně nezměnil (nezměnil se počet fází).

Rozlišujte:

Jiný pojem je **počet mechanických stupňů volnosti**, tj. počet párů ([zobecněná] souřadnice, [zobecněná] hybnost/rychlost) potřebný pro úplný popis systému.

Např. lineární molekulu popíšu 5 souřadnicemi: 3x vektor polohy těžiště (+ příslušná rychlost nebo hybnost), 2x směr osy (+ příslušná úhlová rychlost či moment hybnosti).

Formální důkaz rovnosti chemických potenciálů (zrušeno 2023)

+ 23/28
AB10

Extenzivní podmínka rovnováhy (G za $[T, p]$ je v minimu) pro případ $f = 2, k = 2$:

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = 0$$

Fundamentální rovnici pro otevřený systém, $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$, aplikujeme na obě fáze (obecně části systému) a sečteme (celý systém je uzavřený):

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} = n_1, \quad n_2^{(1)} + n_2^{(2)} = n_2 \Rightarrow dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} = 0, \quad dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} = 0$$

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)} \\ &= \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} - \mu_1^{(2)} dn_1^{(1)} - \mu_2^{(2)} dn_2^{(1)} + (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}) dn_1^{(1)} + (\mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)}) dn_2^{(1)} \end{aligned}$$

$dn_1^{(1)}$ a $dn_2^{(1)}$ jsou nezávislé $\Rightarrow \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}, \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$

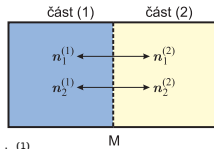
Obecně odvození pro zvýšení image (jen pro matematicky obzvlášť zdatné jedince):

$$dG = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^f \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} = 0 \quad \text{za podmínky} \quad \sum_{j=1}^f n_i^{(j)} = n_i = \text{const}, \quad i = 1, k$$

Odečteme zděriované vazné podmínky násobené Lagrangeovými multiplikátory λ_i :

$$dG = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^f \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} - \sum_{i=1}^k \lambda_i \sum_{j=1}^f \left(\sum_{i=1}^k n_i^{(j)} \right) dn_i^{(j)} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^f \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} - \sum_{i=1}^k \lambda_i \sum_{j=1}^f dn_i^{(j)} = \sum_{j=1}^f \sum_{i=1}^k (\mu_i^{(j)} - \lambda_i) dn_i^{(j)} = 0$$

$dn_i^{(j)}$ jsou nezávislé $\Rightarrow \mu_i^{(j)} = \lambda_i, \text{ p.e.d.}$



Gibbsův fázový zákon

26/28
AB10

Mějme f fází, k složek.

Pak počet stupňů volnosti (kolik intenzivních proměnných můžeme měnit)

$$v = \frac{\text{celkový počet intenzivních údajů}}{\text{potřebných pro určení stavu systému}} - \frac{\text{počet vazných podmínek}}{\text{plynoucích z rovnováhy}}$$

	proměnné	podmínky
teploty	f	$f - 1$
tlaky	f	$f - 1$
složení	$f(k - 1)$	
chem. potenciály		$(f - 1)k$
celkem	$f(k + 1)$	$(f - 1)(k + 2)$

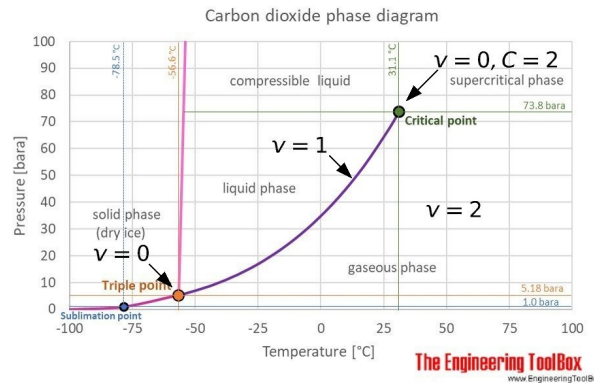
$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)}$ stejná teplota
 $p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)}$ stejný tlak
 $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)}$ rovnost chemických potenciálů
 \vdots
 $\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)}$

$$v = f(k + 1) - (f - 1)(k + 2) = k - f + 2$$

Obecněji $v = k - f + 2 - C$, kde C je počet dalších vazných podmínek.

Příklad: fázový diagram čisté látky

27/28
AB10



Fugacita v kondenzované fázi

24/28
AB10

Je-li plyn v rovnováze s kapalinou, jsou chemické potenciály nějaké složky i stejné.

Definují také fugacitu složky i v kapalině jako stejnou.

V kapalně směsi, kde používám standardní stav * = „čistá složka za T, p soustavy“:

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^*}{RT}\right) = \frac{\exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{\text{směs id. pl., T, p}}}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_i^* - \mu_i^{\text{směs id. pl., T, p}}}{RT}\right)} = \frac{f_i}{f_i^*}$$

Obecně (neboť $f_i^* = p^{s\ddagger}$):

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*}$$

Příklady

28/28
AB10

Sodovka. Systém v rovnováze obsahuje dvě složky: vodu a oxid uhličitý, a dvě fáze: kapalinu a plyn. Určete počet stupňů volnosti.

$$v = k - f + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Např. T (tlak se ustálí) a molární zlomek CO_2 v kapalině (v plynu je dán rovnováhou).

Solení silnic v zimě. Systém v rovnováze za tlaku 1 bar obsahuje dvě složky: vodu a NaCl, a tři fáze: solanku, led a pevnou sůl. Určete počet stupňů volnosti.

$$v = k - f + 2 - C = 2 - 3 + 2 - 1 = 0$$

$C = 1$ za dodatečnou podmínku $p = 1$ bar.

Podmínkou rovnováhy je určena jak koncentrace soli v solance tak teplota (asi -21°C).

