

G(T, p) pro ideální plyn

1/28
AB10

Standardní stav = jednoduchý základ, který tabelujeme a pomocí něhož počítáme reálné chování – nějakou veličinu $Y(T, p)$

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

● volně neinteragující molekuly (lze snadno počítat kvantovým softwarem)

● látka nemusí ve stavu plynu za tlaku p^{st} existovat

● „za nulového tlaku“ je entropie $S = -\infty$, proto volíme p^{st}

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

Stačí nám aproximace **ideálního plynu**: V_m° $dG = -SdT + Vdp$

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

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

G(T, p) pro reálný plyn

2/28
AB10

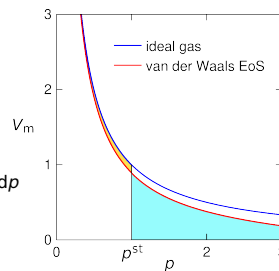
Nestačí nám aproximace ideálním plynem!

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

$$G_m(T, p) \stackrel{\circ}{=} G_m^\circ(T) + \int_{p^{\text{st}}}^0 \frac{RT}{p} dp + \int_0^p V_m dp$$

$$\stackrel{\circ}{=} G_m^\circ(T) + \int_0^{p^{\text{st}}} \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp + \int_{p^{\text{st}}}^p V_m dp$$

(a musíme vyjádřit V_m pomocí p)



Místo Gibbsovy energie budeme používat tzv. **fugacitu**



Fugacita (pro čistou látku)

3/28
AB10

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

Ideální plyn $V = nRT/p$:

$$\mu = G_m = G/n$$

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

Pro reálný plyn **definujeme** fugacitu f vztahem

$$\mu^\circ(T) = \mu^{\text{id. plyn}}(T, p^{\text{st}})$$

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

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

Fugacitní koeficient:

stejně T, p

Alternativní značení: φ

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

Rozměry: $[f] = [p]$, $[\varphi] = 1$

Fugacitní koeficient vyjadřuje odchylku od ideálního chování.

Použít: fázové rovnováhy, chemické rovnováhy

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:

$$\mu^\circ(T) = \mu^{\text{id. plyn}}(T, p^{\text{st}})$$

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

Závislost fugacity na teplotě:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_p = 0$$

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

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

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

Závislost fugacity na tlaku za [T]

5/28
AB10

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

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

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

Řešení: použijeme $\varphi = f/p$.

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

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

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

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

protože $\varphi = 1$ pro $p = 0$.

Z tlakového viriálního rozvoje:

$$V_m = \frac{RT}{p} + B + \mathcal{O}(p) \Rightarrow z = 1 + \frac{pB}{RT} + \mathcal{O}(p^2) \Rightarrow \frac{z-1}{p} = \frac{B}{RT} + \mathcal{O}(p)$$

Příklad

6/28
AB10

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

$$\frac{z-1}{p} = \frac{B}{RT}$$

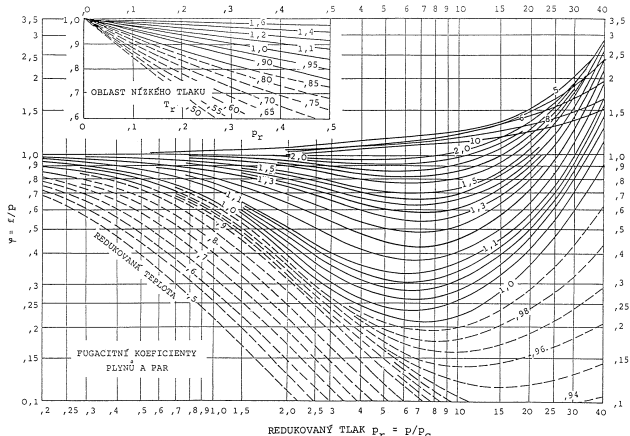
$$\ln \varphi = \int_0^p \frac{z-1}{p'} dp' = \int_0^p \frac{B}{RT} dp' = \frac{pB}{RT} = -0.042248, \quad \varphi = 0.959$$

● Pro malé odchylky od ideálního plynu (nepříliš vysoké tlaky) stačí korekce pomocí viriálové stavové rovnice do B .

● Pro větší odchylky lze využít složitější stavové rovnice nebo generalizovaný diagram fugacitních faktorů.

Generalizovaný diagram fugacitního faktoru

7/28
AB10



φ z diagramu a stavové rovnice vdW typu

8/28
AB10

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

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

diagram: $\varphi = 0.82$

Redlich-Kwong: $\varphi = 0.813$

Fugacitní faktor ze stavové rovnice $p = p(T, V_m)$ + 9/28 AB10

- Zná p, T , budu potřebovat $V_m = V_m(p)$ – získám řešením rovnice
- Přímá metoda (substituce), obv. nevhodná: $z = \frac{pV_m}{RT}$

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

- Ze vzorce $\mu - \mu^\circ = F_m - F_m^\circ + pV_m - RT$ $dF_m = -SdT - pdV_m$

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

Obvykle jednodušší, ale oba vzorce lze na sebe převést per partes

- Např. Redlich-Kwong:

$$p = p(V_m, T) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)}$$

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

Chemický potenciál v ideální plyné směsi 11/28 AB10

Opakování

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

$$G_m = \sum_i x_i \mu_i$$

$$\mu_i^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$$

- V neideální plyné směsi nahradíme p_i fugacitou f_i

Poznámky 10/28 AB10

Fugacitní koeficient:

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

Rozdíl

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

se nazývá **dotadkový / doplňkový / excess chemický potenciál**, tedy vzhledem ke standardnímu stavu ideální plyn za stejné teploty a tlaku, obdobné veličiny se používají u směsí.

Reziduální chemický potenciál je

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

tedy vzhledem ke standardnímu stavu ideální plyn za stejné teploty a hustoty.

Chemický potenciál v ideální plyné směsi 11/28 AB10

Fugacita složky ve směsi 12/28 AB10

Definice fugacity složky ve směsi

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

Fugacitní koeficient složky:

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i p} \equiv \frac{f_i}{p_i} = \exp \left(\frac{\mu_i - \mu_i^{\text{id. plyn.}}}{RT} \right) \quad \text{stejná teplota a tlak jako } \mu_i$$

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

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

$$\ln \phi_i = \int_0^p \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p'} \right) dp'$$

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

Použití: chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

Reálná plyná směs: standardní stav „ \circ “ 13/28 AB10

Standardní stav = jednoduchý základ, který tabelujeme o pomoci něhož počítáme reálné chování – nějakou veličinu $Y(T, p)$

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)

Čistá látka:

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

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

- 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)

Směs:

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

● Přesně: $\begin{matrix} (1) : T, p^{\text{st}}, \circ \\ + \\ (2) : T, p^{\text{st}}, \circ \end{matrix} \rightarrow \text{směs: } T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV_i=n_iRT} T, p = 0 \xrightarrow{p=p(V_i,T)} T, p$

Lewisovo-Randallovo pravidlo 14/28 AB10

Amagatův zákon (ideální směs reálných plynů):

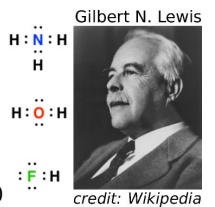
Např. platí pro tlakový viriálový rozvoj, kde $B_{ij} = (B_i + B_j)/2$.

$$\bar{V}_i = V_m^*$$

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

$$\phi_i = \phi_i^\circ \quad (\text{id. směs, } [T, p])$$

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



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

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

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

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

Standardní stav „ \circ “ 15/28 AB10

Standardní stav „ \circ “ = čistá složka ve skupenství směsi za teploty a tlaku soustavy (ostatně, veličiny málo závisí na tlaku)

Ideální směs:

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

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

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

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

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

Chemický potenciál v neideální kondenzované směsi 16/28 AB10

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

⇒

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

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

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

Definice **aktivitního koeficientu**

$$a_i = \gamma_i x_i$$

⇒

$$\bar{G}_i^E = \bar{\mu}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

Použití: chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

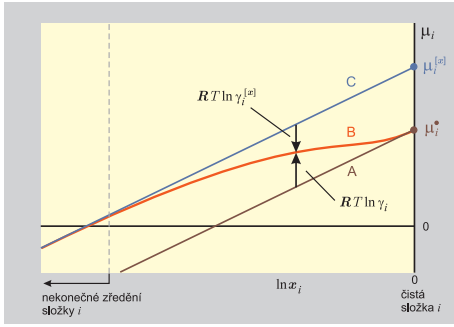
pro \circ obdobně:
 $\bar{G}_i^E = \bar{\mu}_i^E = RT \ln \phi_i$

Standardní stav nekonečného zředění

17/28
AB10

Dva důvody:

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



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

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

Standardní stav nekonečného zředění

18/28
AB10

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

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

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

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

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

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

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

Aktivita a chemický potenciál

19/28
AB10

Obecná definice:

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

- pro látku i ve standardním stavu platí $a_i = 1$

Přehled standardních stavů:

$$a_i^o = \frac{p_i}{p^{st}} \varphi \quad p_i \rightarrow 0$$

$$a_i^* = x_i \gamma_i^* \quad x_i \rightarrow 1$$

$$a_i^{[x]} = x_i \gamma_i^{[x]} \quad x_i \rightarrow 0$$

$$a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c^{st}} \gamma_i^{[c]} \quad c_i \rightarrow 0$$

$$a_i^{[m]} = \frac{m_i}{m^{st}} \gamma_i^{[m]} \quad m_i \rightarrow 0$$

$$a_i^o = \frac{x_i p}{p^{st}} \varphi \quad x_i \rightarrow 0$$

V dané limitě $\gamma^* = 1$ (resp. $\varphi = 1$)

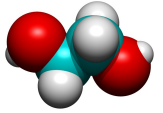
Aktivita - příklady

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 ($m^{st} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$)
- složka při nekonečném zředění ($c^{st} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), $\rho_{\text{roztok}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$

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

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

Závislost aktivního koeficientu na teplotě a tlaku

+ 21/28
AB10

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

$$a_i = \gamma_i x_i$$

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

Aktivní koeficient:

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

⇒

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

Intenzivní podmínky rovnováhy - dvě fáze

22/28
AB10

V rovnováze:

$$p^{(1)} = p^{(2)} \quad T^{(1)} = T^{(2)} \Rightarrow dT = dp = 0$$

Extenzivní podmínka (G za $[T, p]$ se nemění):

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

Fundamentální rovnice v otevřeném systému, $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$, aplikujeme na obě části systému a sečteme (celý systém je uzavřený):

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

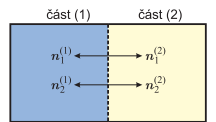
$$dG = \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)}$$

$$= \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} - \mu_1^{(2)} dn_1^{(1)} - \mu_2^{(2)} dn_2^{(1)}$$

$$= (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}) dn_1^{(1)} + (\mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)}) dn_2^{(1)}$$

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

Chemické potenciály složek u fází v rovnováze jsou stejné



Intenzivní podmínky rovnováhy obecně

23/28
AB10

Mějme f fází a k složek

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

Obecné 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 zderivované vazné podmínky násobené Lagrangeovými multiplikátory λ_i :

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

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

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

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 std. 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 $f_i^o = p^{st}$):

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

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 změním tlak, změní se teplota varu

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

Rozlišujte:

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

Např. lineární molekulu (spin = 0) popíšu 5 souřadnicemi: 3x vektor polohy těžiště
(+ příslušná rychlost nebo hybnost), 2x směr osy (+ příslušná úhlová rychlost či
moment hybnosti).

Gibbsův fázový zákon

26/28
AB10

Mějme f fází, k složek.

Pak počet stupňů volnosti (kolik intenzivních proměnných můžeme měnit)

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

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

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

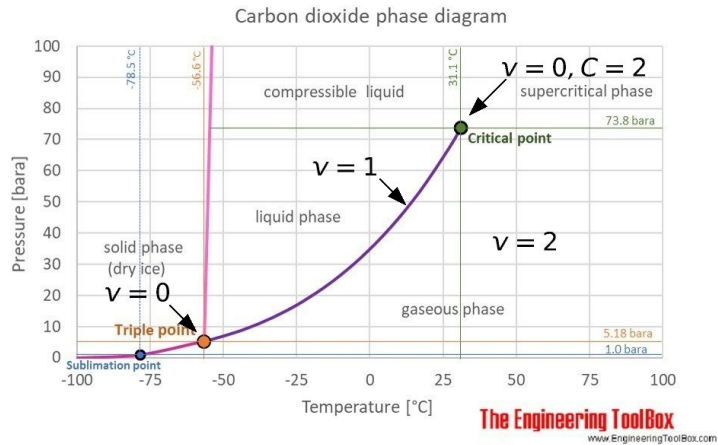
obecněji:

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

kde C je počet dalších vazných podmínek.

Příklad: fázový diagram čisté látky

27/28
AB10



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 tlak CO_2 (molární zlomek v kapalině 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).

