

## $G(T, p)$ pro čistý ideální plyn

Pro plyny používáme **standardní stav „°“** = 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:  $\Delta_{\text{SI}}H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ ,  $C_{pm}^\circ(T)$ ,  $S_m^\circ(298.15 \text{ K})$ ,  $\Delta_{\text{SI}}G_m^\circ(298.15 \text{ K})$ , příp. tepelné závislosti vyjádřené vzorcem (Shomate). Známe tedy i  $G_m^\circ(T) \equiv G^{\text{id. plyn}}(T, p^{\text{st}})$ .

Pokud stačí approximace ideálním plynem:

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

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

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

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

# $G(T, p)$ pro čistý reálný plyn

Pokud nestačí approximace ideálním plynem

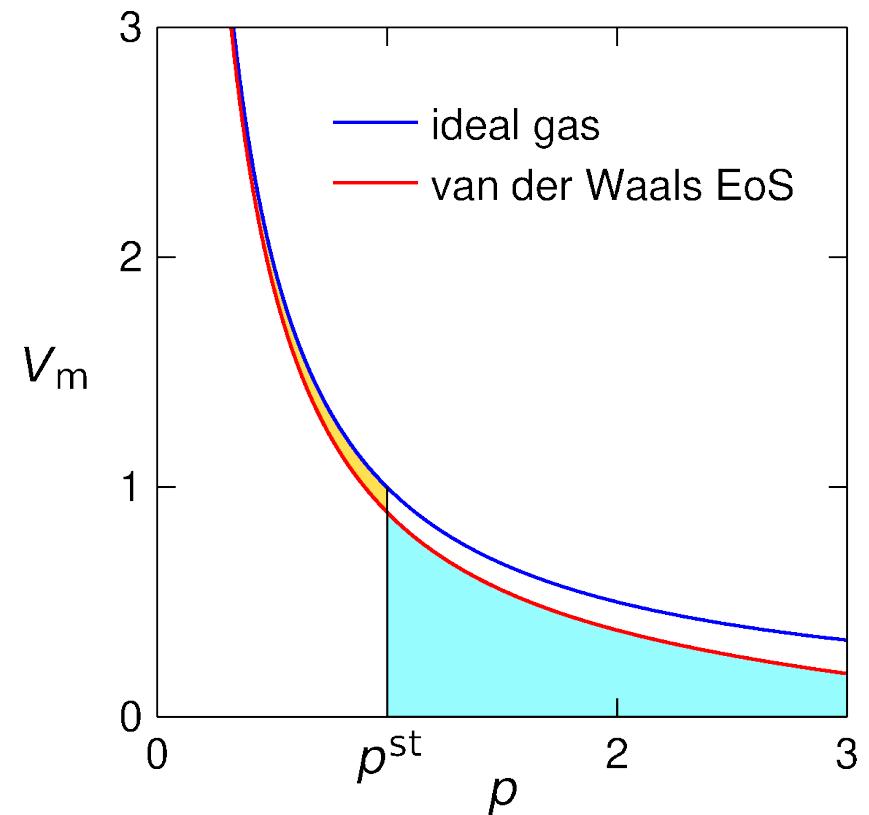
$$\begin{array}{c} T, p^{\text{st}}, \circ \\ T, p \end{array} \xrightarrow{pV=nRT} \begin{array}{c} T, p = 0 \\ p=p(V, T) \end{array}$$

$$\begin{aligned} G_m(T, p) &\stackrel{\text{①}}{=} G_m^\circ(T) + \int_{p^{\text{st}}}^0 \frac{RT}{p'} dp' + \int_0^p V_m dp' \\ &\stackrel{\text{②}}{=} G_m^\circ(T) + \int_0^{p^{\text{st}}} \left( V_m - \frac{RT}{p'} \right) dp' + \int_{p^{\text{st}}}^p V_m dp' \end{aligned}$$

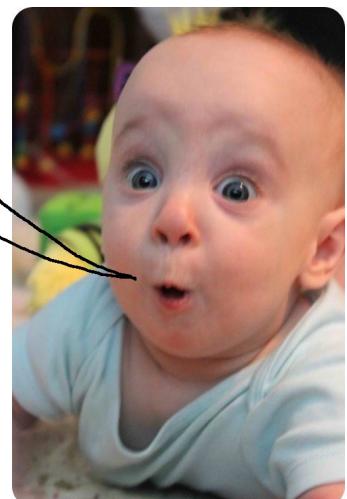
K čemuž musíme znát  $V_m$  jako funkci  $p$ . Opět  $G_m = \mu$ , takže:

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

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



fugacita?



# Fugacita (pro čistou látku)

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

Ideální plyn  $V = nRT/p$ :

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

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

Pro reálný plyn **definujeme** fugacitu  $f$  vztahem

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

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

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

**Fugacitní koeficient:**

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

stejné  $T, p$

Ideální plyn:  $f = p$ ,  $\varphi = 1$   
Rozměry:  $[f] = [p]$ ,  $[\varphi] = 1$

Alternativní značení:  $\nu$

Fugacitní koeficient vyjadřuje odchylku od ideálního chování.

**Použití:** fázové rovnováhy, chemické rovnováhy

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

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:

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

# Závislost fugacity na tlaku za $[T]$

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

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp \\ d\mu &= -S_m dT + V_m dp \\ \mu^\circ &\text{ nezávisí na } p \end{aligned}$$

**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

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

*$z = p'V_m/RT$*

existuje tento integrál?

protože  $\varphi = 1$  pro  $p = 0$ .

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

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

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

ano, integrál existuje!

## Výpočet fugacitního koeficientu

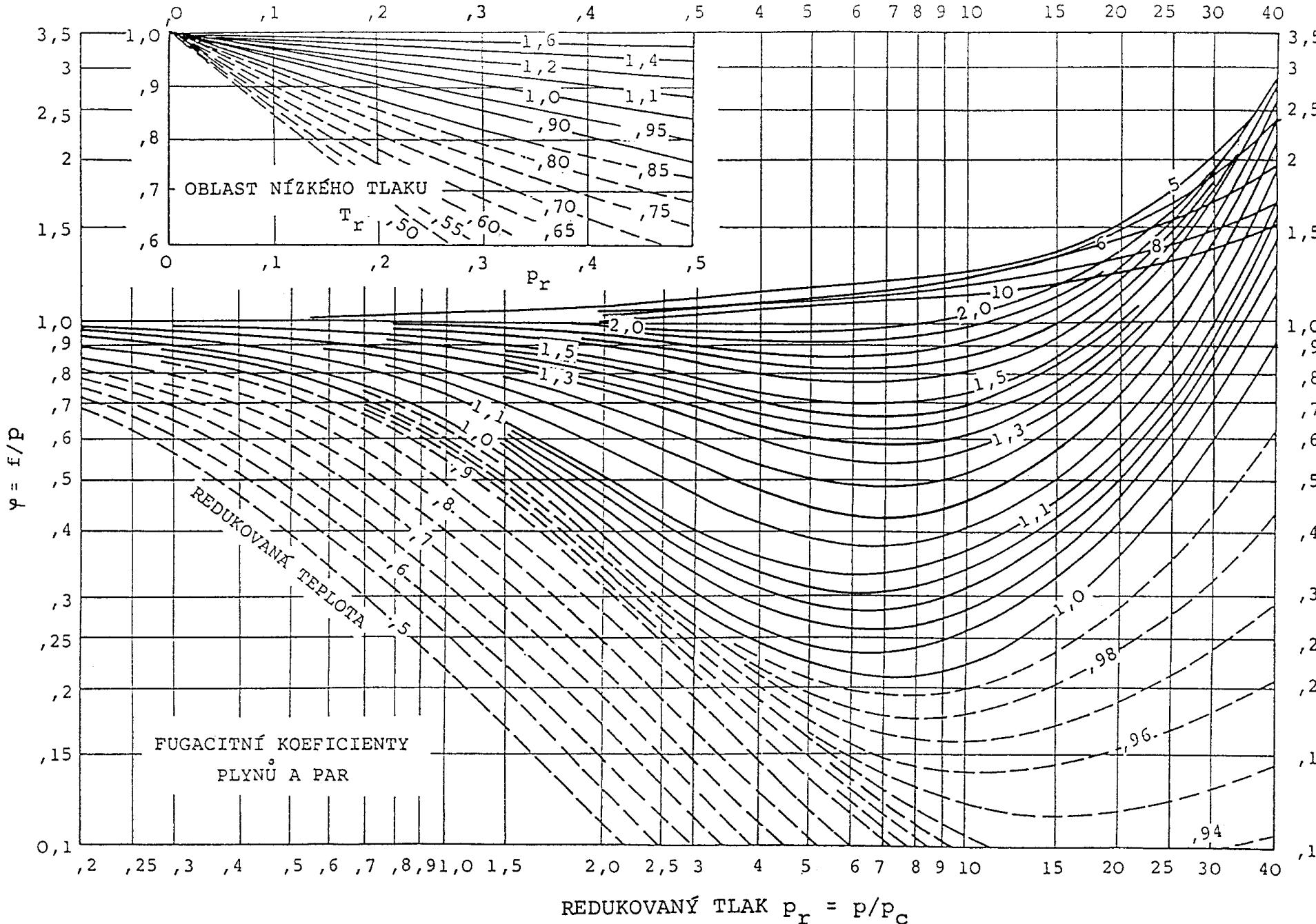
**Příklad.** Vypočtěte fugacitní koeficient CO<sub>2</sub> za tlaku 1 MPa a teploty 40 °C.  
Použijte viriálovou stavovou rovnici,  $B(40\text{ }^\circ\text{C}) = -110 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

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

$$\ln \varphi = \int_0^p \left( V_m - \frac{RT}{p'} \right) dp' = \int_0^p \frac{B}{RT} dp' = \frac{pB}{RT} = -0.042248, \quad \underline{\varphi = 0.959}$$

- 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 koeficientů.

# Generalizovaný diagram fugacitního koeficientu



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

- vysoký tlak: převládá odpudivost (repulze),  $z > 1 \Rightarrow \varphi$  roste

- nízký tlak (kromě velmi vysokých teplot): převládá přitažlivost (atrakce),  $z < 1 \Rightarrow \varphi$  klesá

## $\varphi$ z teorému korespondujících stavů

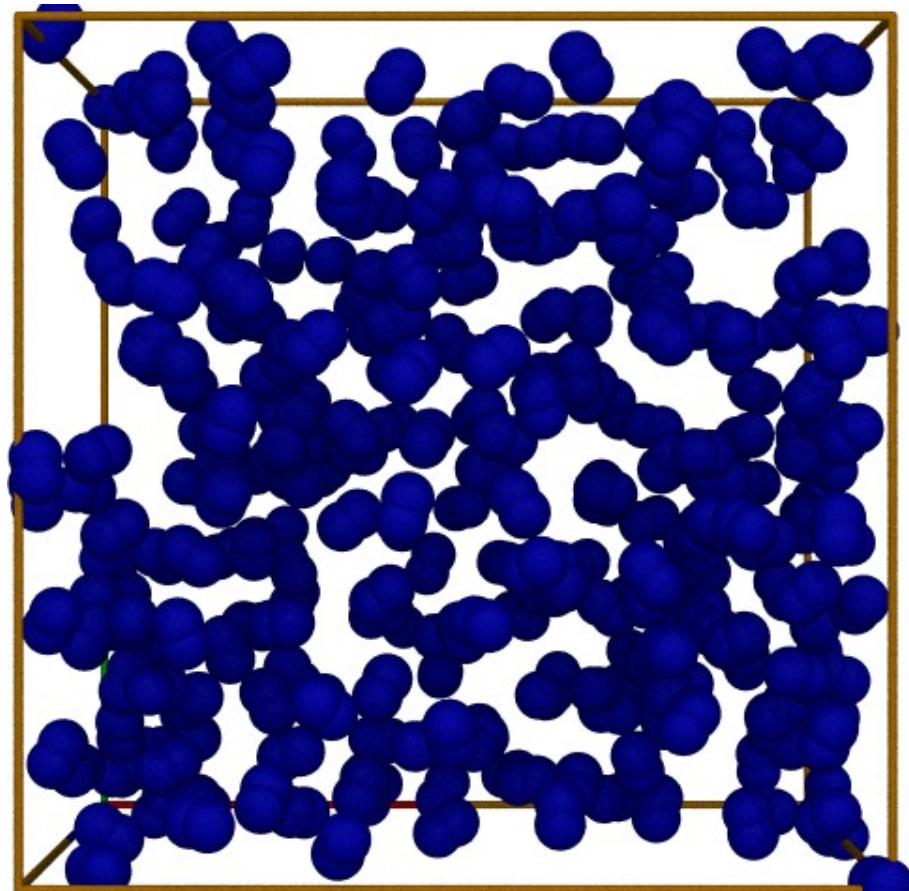
**Příklad.** Vypočtěte fugacitní koeficient dusíku za teploty 200 K a tlaku 10 MPa.

Data:  $T_c = 126.20$  K,  $p_c = 3.39$  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:  $\varphi = 0.813$  (podle aplikace)



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

- Znám  $p, T$ , budu potřebovat  $V_m = V_m(p)$  – získám řešením rovnice

$$dF_m = -SdT - pdV_m$$

- Přímá metoda (substituce); nevhodné (uvnitř integrantu řeším rovnici):

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

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

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

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

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

- Např. Redlich–Kwong:

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

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

# Poznámky

Fugacitní koeficient:

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

stejné  $T, p$

Ideální plyn:  $f = p, \varphi = 1$

Rozdíl

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

se nazývá dodatkový / 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

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

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

# Chemický potenciál v ideální plynné směsi

Opakování

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

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

$\Rightarrow$

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

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

## Fugacita složky ve směsi

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:

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

stejná teplota a tlak jako  $\mu_i$

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

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

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

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

**Použití:** chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

# Reálná plynová směs: standardní stav „°“

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

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

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

## Směs:

- Přibližně: 
$$\begin{array}{c} (1) : \boxed{T, p^{\text{st}}, {}^\circ} \\ + \\ (2) : \boxed{T, p^{\text{st}}, {}^\circ} \end{array} \longrightarrow \boxed{\text{směs: } T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.}} \xrightarrow{pV_i=n_iRT} \boxed{\text{směs: } T, p}$$

- Přesně: 
$$\begin{array}{c} (1) : \boxed{T, p^{\text{st}}, {}^\circ} \\ + \\ (2) : \boxed{T, p^{\text{st}}, {}^\circ} \end{array} \longrightarrow \boxed{\text{směs: } T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.}} \xrightarrow{pV_i=n_iRT} \boxed{T, p=0} \xrightarrow{p=p(V_i, T)} \boxed{T, p}$$

# Lewisovo–Randallovo pravidlo

**Amagatův zákon** (ideální směs reálných plynů):

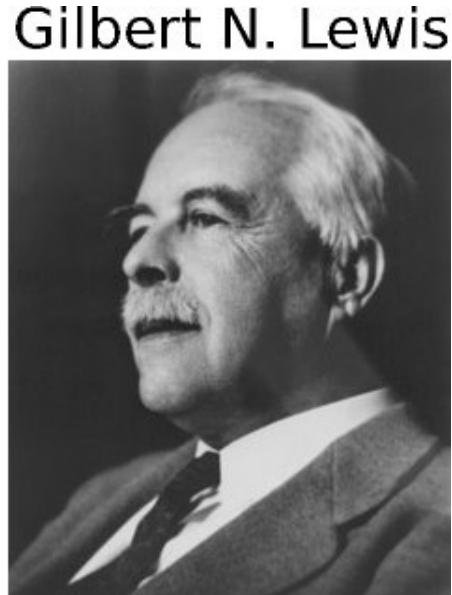
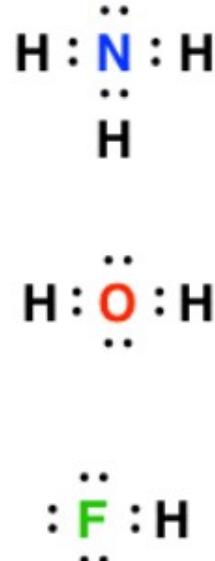
Např. platí pro tlakový viriálový rozvoj, kde  $B_{ij} = (B_i + B_j)/2$ .

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

kde  $\bullet$  = (reálný plyn) za teploty a tlaku soustavy. Pak

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

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



credit: Wikipedia

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

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

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

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

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

# Standardní stav „•“

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:

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

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

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

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

$$G_{mi}^{\bullet} = \mu_i^{\bullet}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln x_i$$

# Chemický potenciál v neideální kondenzované směsi

$$G_m(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^\bullet + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + G^E$$

$$G^E = \sum_i n_i \bar{G}_i^E$$

⇒

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + \mu_i^E$$

$$\mu_i^E \equiv \bar{G}_i^E$$

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

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

Definice **aktivitního koeficientu**

$a_i$  i  $\gamma_i$  jsou bezrozměrné

$$a_i = \gamma_i x_i$$

⇒

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

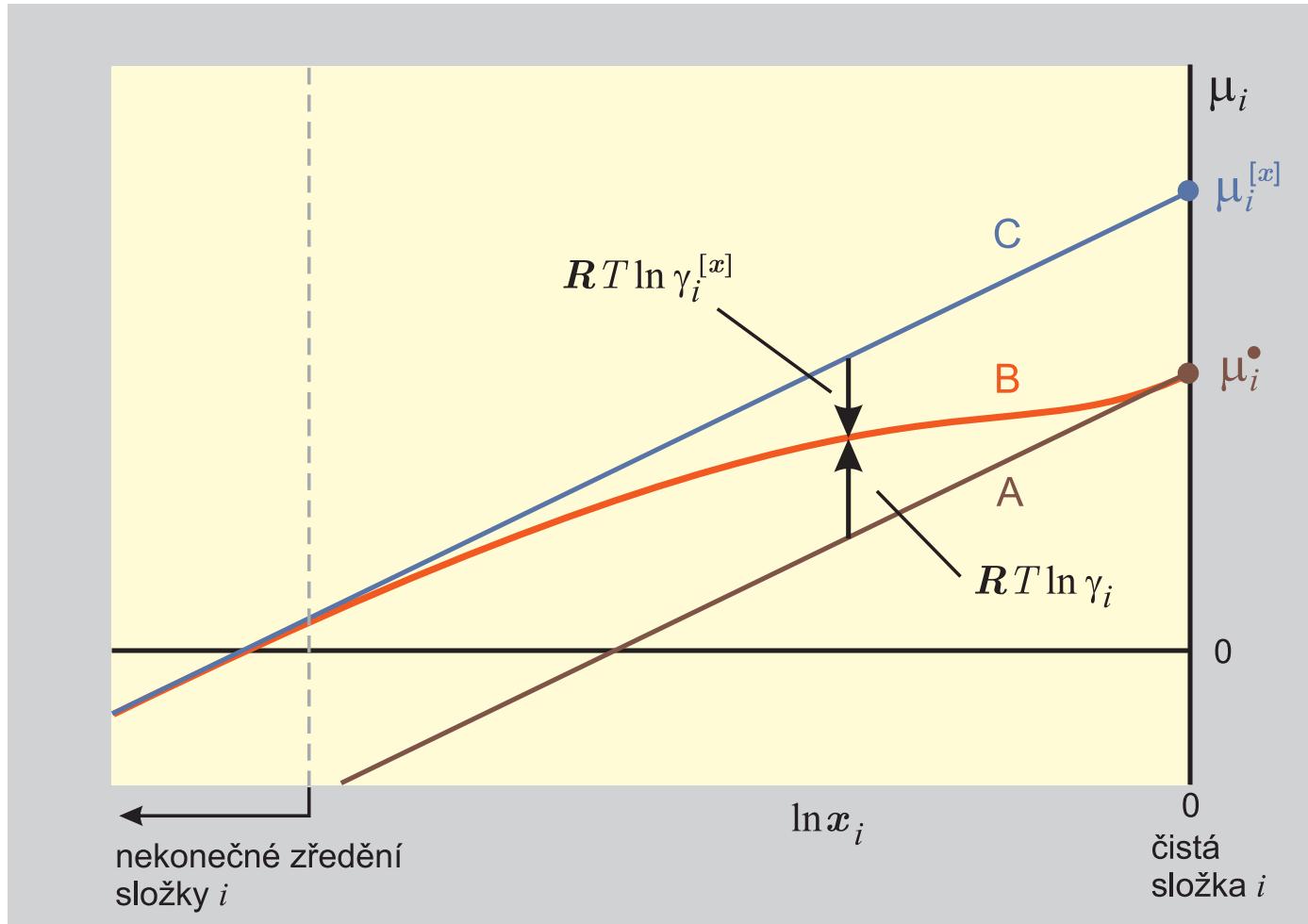
pro ° obdobně:  $\bar{G}_i^E = \mu_i^E = RT \ln \varphi_i$

**Použití:** chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

# Standardní stav nekonečného zředění

Důvody:

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



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

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

## Standardní stav nekonečného zředění

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

přesněji  $\gamma_i^\bullet$   


$[x]$  = 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.  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

---

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

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

# Aktivita a chemický potenciál – přehled

Obecná definice:

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

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

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

## Aktivita – příklady

**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:

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

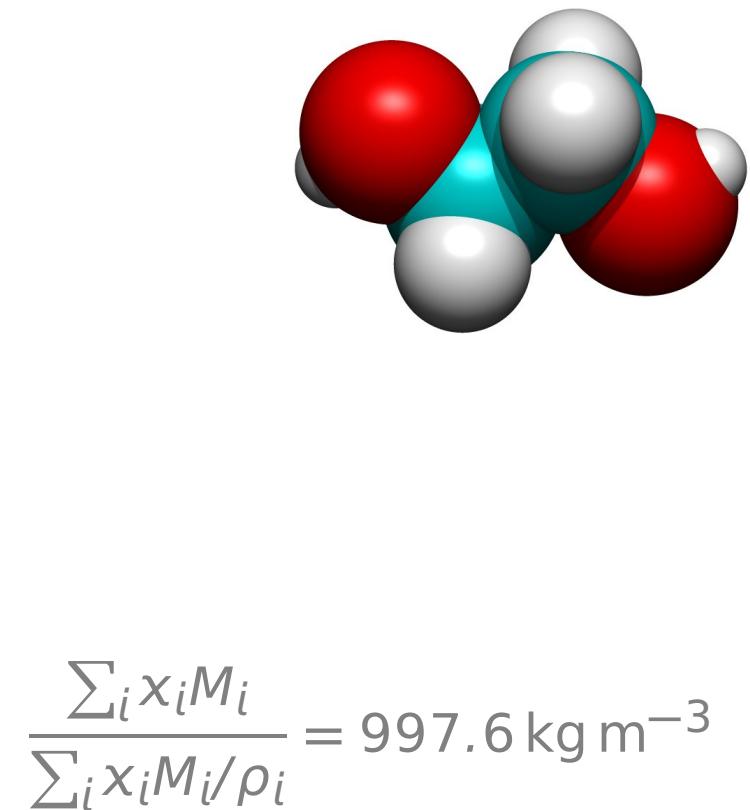
Předpokládejte, že hustota roztoku je  $\rho_{\text{roztok}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$

$$\begin{aligned} a) \quad & n_1 = 6.2 \text{ g} / 62 \text{ g mol}^{-1} = 0.100 \text{ mol}, \\ & n_2 = 1000 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1} = 55.6 \text{ mol}, \\ & x_1 = 0.1 / (55.6 + 0.1) = 0.00180, \quad a_1^{\bullet} = x_1 = \underline{0.00180} \end{aligned}$$

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

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

Pozn. Za teploty  $25^\circ\text{C}$  je hustota glykolu  $1113 \text{ kg m}^{-3}$ , vody  $997 \text{ kg m}^{-3}$ . Za předpokladu Amagatova zákona je hustota roztoku:



- = 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:

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

⇒

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

# Intenzivní podmínky rovnováhy

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:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(f)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(f)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} \\ &\vdots \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)} \end{aligned}$$

stejná teplota

stejný tlak

stejný chemický potenciál složky 1

...

stejný chemický potenciál složky  $k$

# Formální důkaz rovnosti chemických potenciálů

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):

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

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

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

Obecné odvození pro zvýšení image (jen pro matematicky obzvlášt' zdatné jedince):

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

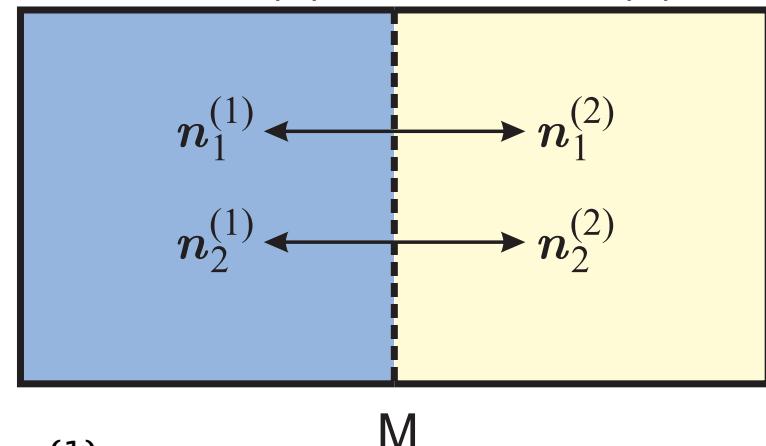
Odečteme zderivované vazné podmínky násobené Lagrangeovými multiplikátory  $\lambda_i$ :

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

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

část (1)

část (2)



## Fugacita v kondenzované fázi

Je-li plyn v rovnováze s kapalinou, jsou chemické potenciály nějaké složky  $i$  stejné.  
 Definuji také fugacitu složky  $i$  v kapalině jako stejnou.

V kapalné směsi, kde používám standardní stav  $\bullet =$  „čistá složka za  $T, p$  soustavy“:

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

Obecně (nebot'  $f_i^\circ = p^{\text{st}}$ ):

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

- Vzduch: můžu změnit složení, tlak i teplotu a „nic se nestane“
- Vaří se voda: když změním 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:  $3 \times$  vektor polohy těžiště (+ příslušná rychlosť nebo hybnost),  $2 \times$  směr osy (+ příslušná úhlová rychlosť či moment hybnosti).

Mějme  $f$  fází,  $k$  složek.

Pak počet stupňů volnosti (kolik intenzivních proměnných můžeme měnit)

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

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

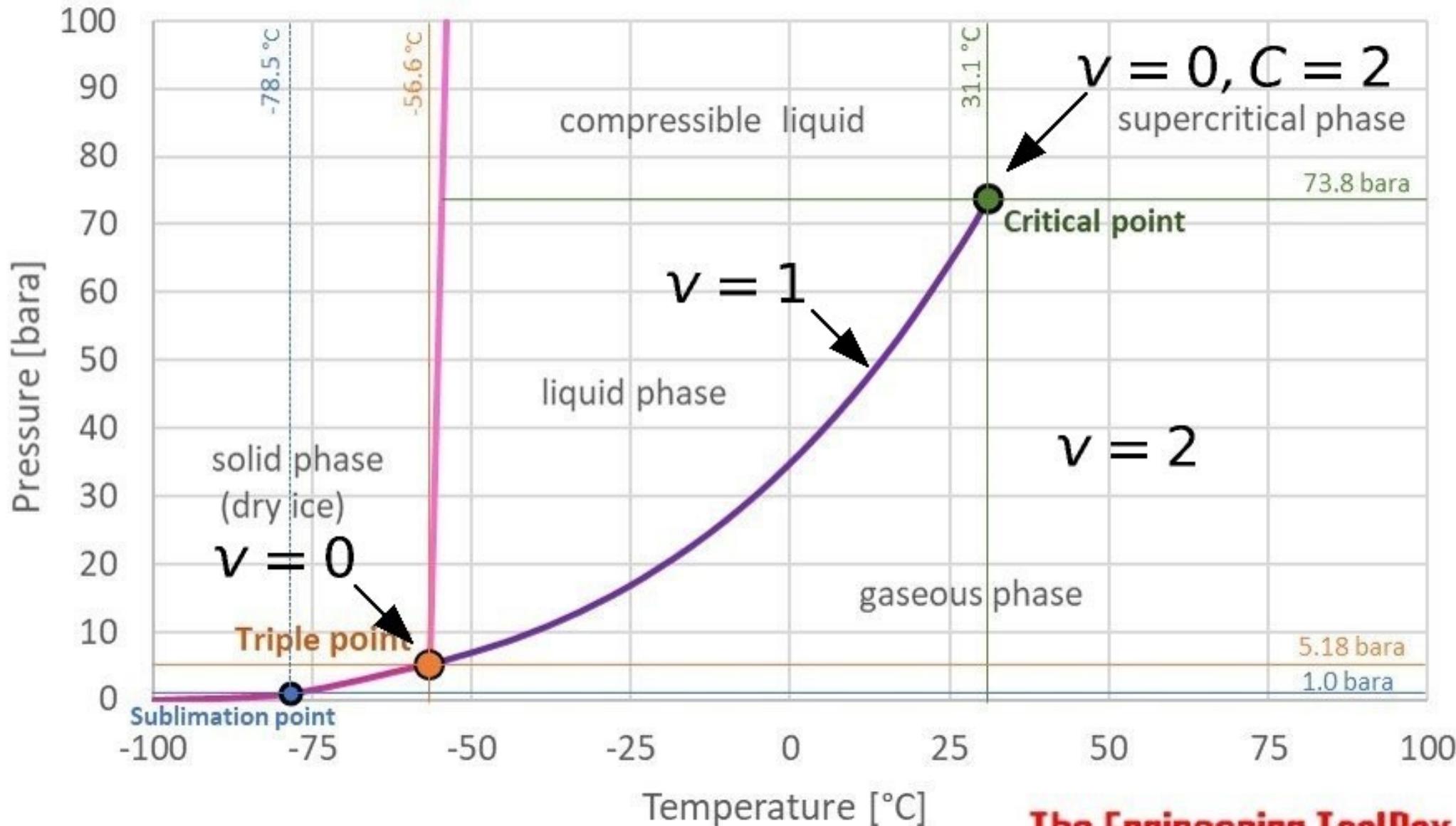
$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(f)} && \text{stejná teplota} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(f)} && \text{stejný tlak} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} && \text{rovnost} \\ &\vdots && \text{chemických} \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)} && \text{potenciálů}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

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

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

# Příklad: fázový diagam čisté látky

Carbon dioxide phase diagram



## Příklady

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

$$v = k - f + 2 = 2 - 2 + 2 = \underline{2}$$

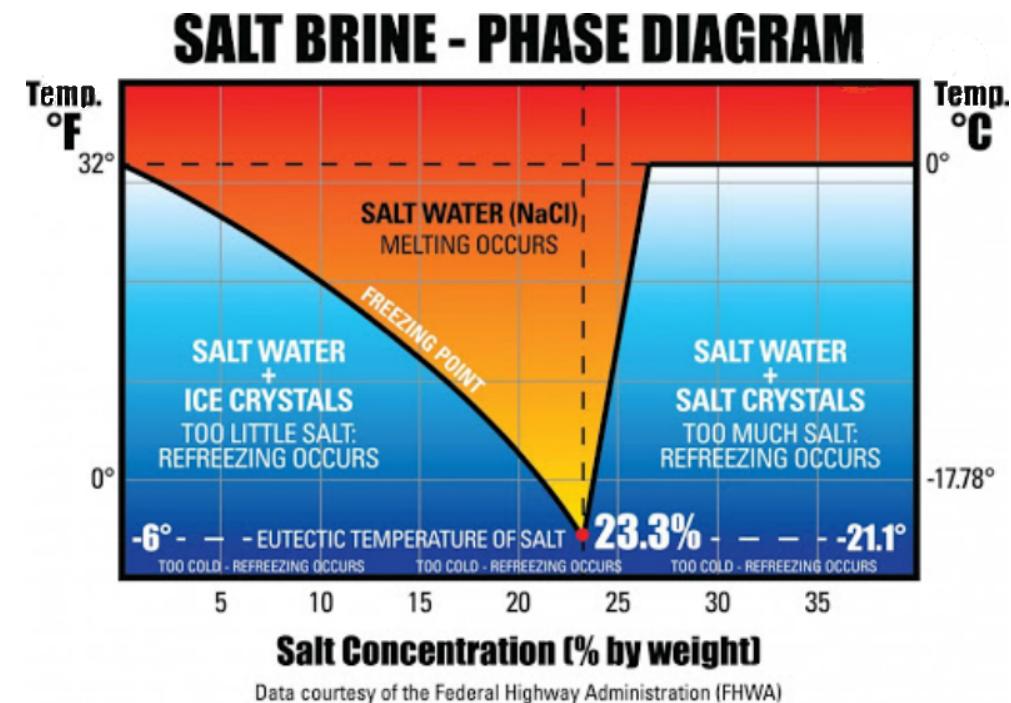
Např.  $T$  (tlak se ustálí) a molární zlomek  $\text{CO}_2$  v kapalině (v plynu je dán rovnováhou).

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

$$v = k - f + 2 - C = 2 - 3 + 2 - 1 = \underline{0}$$

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

Podmínkou rovnováhy je určena jak koncentrace soli v solance tak teplota (asi  $-21^\circ\text{C}$ ).



Data courtesy of the Federal Highway Administration (FHWA)