

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).

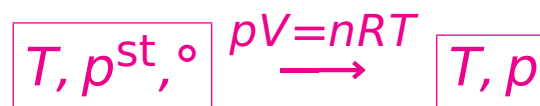
- volné neinteragující molekuly (lze snadno počítat kvantovým softwarem)
- látka nemusí ve stavu plynu za tlaku p^{st} existovat
- „za nulového tlaku“ je entropie $S = -\infty$, proto volíme p^{st}

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

Stačí nám aproximace **ideálním plynem**:

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

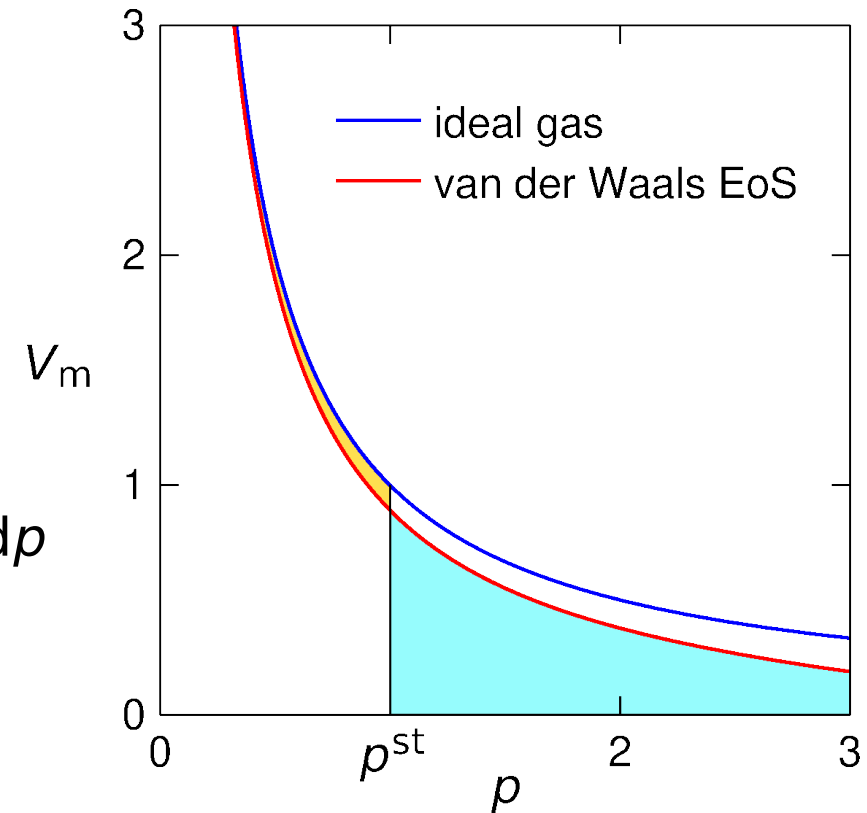


Nestačí nám aproximace ideálním plynem!

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

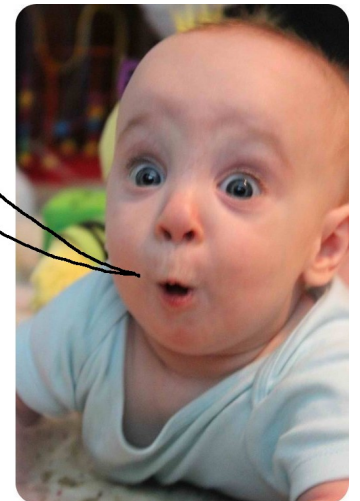
$$G_m(T, p) \stackrel{\text{☹}}{=} G_m^\circ(T) + \int_{p^{\text{st}}}^0 \frac{RT}{p} dp + \int_0^p V_m dp$$
$$\stackrel{\text{☺}}{=} G_m^\circ(T) + \int_0^{p^{\text{st}}} \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp + \int_{p^{\text{st}}}^p V_m dp$$

(a musíme vyjádřit V_m pomocí p)



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

fugacita?



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

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: γ

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

Ideální plyn: $f = p$, $\varphi = 1$

Rozměry: $[f] = [p]$, $[\varphi] = 1$

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:

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

$$dG = -SdT + Vdp$$
$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

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

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 viriálového rozvoje:

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

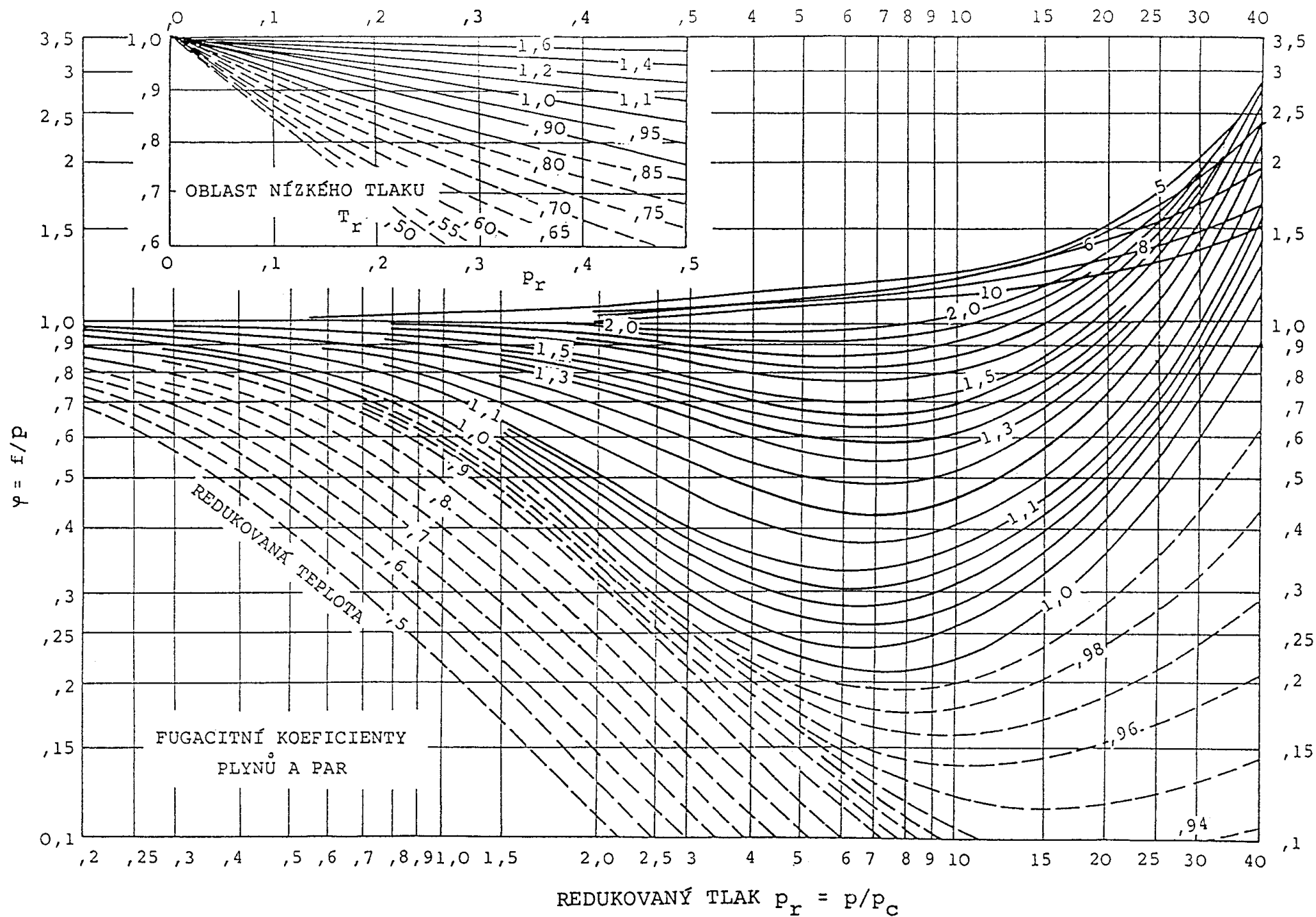
Vypočtete fugacitní koeficient CO_2 za tlaku 1 MPa a teploty 40 °C. Použijte viriálovou stavovou rovnici, $B(40\text{ °C}) = -110\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$.

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

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

- 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 faktorů.

Generalizovaný diagram fugacitního faktoru



Příklad: Vypočtete fugacitní koeficient dusíku za teploty 200 K a tlaku 10 MPa. $T_c = 126.20$ 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: $\phi = 0.82$

Redlich–Kwong: $\phi = 0.813$

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

+ 9/28
AB10

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

● Přímá metoda (substituce), obv. nevýhodné:

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

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

● Ze vztahu $\mu - \mu^\circ = F_m - F_m^\circ + pV_m - RT$

$$dF_m = -SdT - pdV_m$$

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

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

● Např. Redlich–Kwong:

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

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

Fugacitní koeficient:

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

stejné T, p

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.

Opakování

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

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

⇒

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

$$G_m = \sum_i x_i \mu_i$$

● V neideální plynné směsi nahradíme p_i fugacitou f_i

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 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:

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

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

Použití: chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

Standardní stav = jednoduchý základ, který tabelujeme o pomoci 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)

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

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

Amagatův zákon (ideální směs reálných plynů):

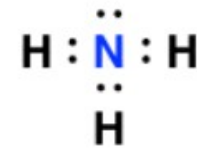
Např. platí pro tlakový viriálový rozvoj, kde $B_{ij} = (B_i + B_j)/2$.

$$\bar{V}_i = V_{mi}^\bullet$$

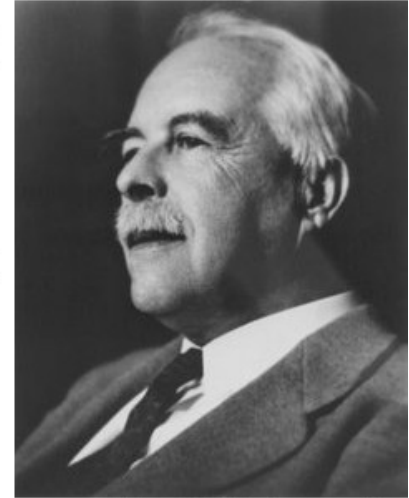
kde \bullet = za teploty a tlaku soustavy (zde: reálný plyn). Pak

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

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



Gilbert N. Lewis



credit: Wikipedia

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

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

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

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

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

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

Ideální směs:

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

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

(Amagatův zákon)

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

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

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

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

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

⇒

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

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

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

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

Definice **aktivitního koeficientu**

$$a_i = \gamma_i x_i$$

⇒

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

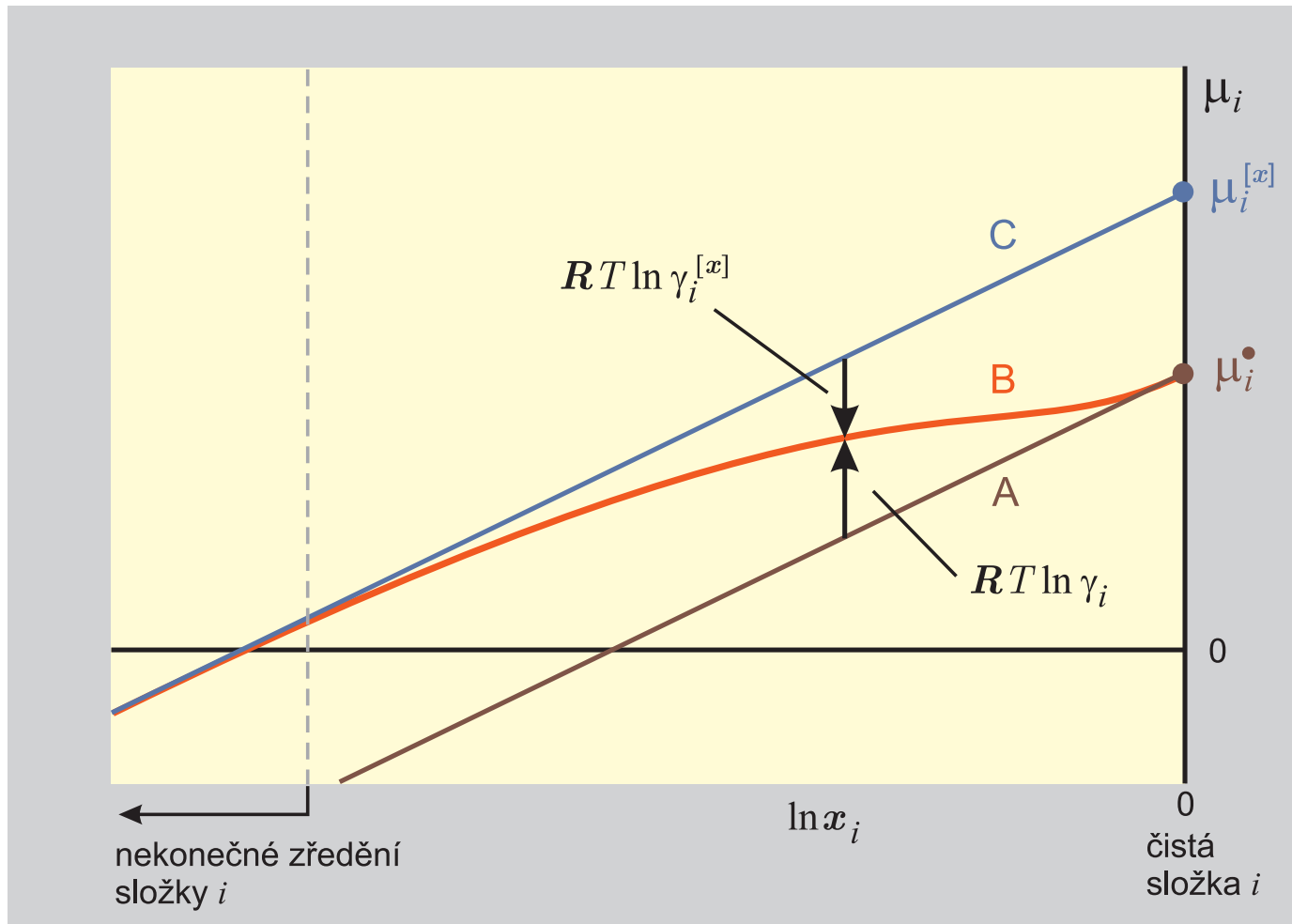
pro $^\circ$ obdobně:

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

Použití: chemické rovnováhy, fázové rovnováhy

Dva důvody:

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



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

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

↙ přesněji γ_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. $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

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

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

Obecná definice:

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

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

Přehled standardních stavů:

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

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

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

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

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

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

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

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

a)

$$n_1 = 6.2 \text{ g} / 62 \text{ g mol}^{-1} = 0.100 \text{ mol},$$

$$n_2 = 1000 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1} = 55.6 \text{ mol},$$

$$x_1 = 0.1 / (55.6 + 0.1) = 0.00180, \alpha_1^{\bullet} = x_1 = \underline{0.00180}$$

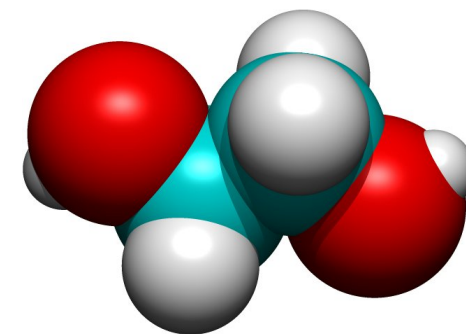
b)

$$\underline{m}_1 = n_1 / m_2 = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}, \alpha_1^{[m]} = \underline{m}_1 / \underline{m}^{\text{st}} = \underline{0.1}$$

c)

$$V = m / \rho = 1.0062 \text{ kg} / 1000 \text{ kg m}^{-3} = 0.0010062 \text{ m}^3 = 1.0062 \text{ L},$$

$$c_1 = n_1 / V = 0.0994 \text{ mol L}^{-1}, \alpha_1^{[c]} = c_1 / c^{\text{st}} = \underline{0.0994} \approx 0.1$$



- = 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:

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

⇒

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

V rovnováze:

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

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

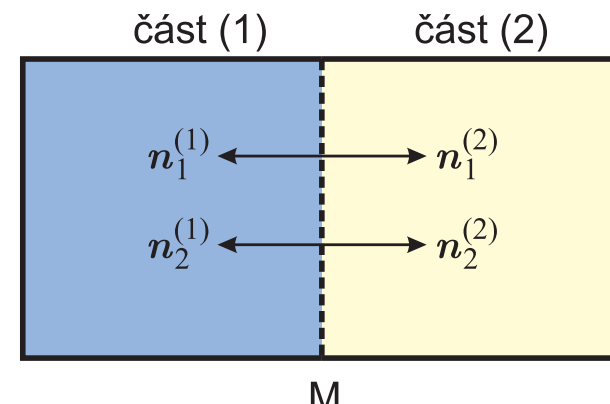
$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = 0$$

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):

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

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

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



Chemické potenciály složek u fází v rovnováze jsou stejné

Mějme f fází a k složek

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)}$$

stejná teplota

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)}$$

stejný tlak

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)}$$

$$\vdots$$

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)}$$

} stejný chemický potenciál
= } stejná vratná práce

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 :

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

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

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

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

V kapalně směsi, kde používám std. 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 (neboť $f_i^\circ = p^{\text{st}}$):

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

- Vzduch: můžu změnit složení, tlak i teplotu a „nic se nestane“
- Vaří se voda: když změním tlak, změní se teplota varu

Počet 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 (spin = 0) popíšu 5 souřadnicemi: 3× vektor polohy těžiště (+ příslušná rychlost nebo hybnost), 2× směr osy (+ příslušná úhlová rychlost 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	$f(k + 1)$	$(f - 1)(k + 2)$

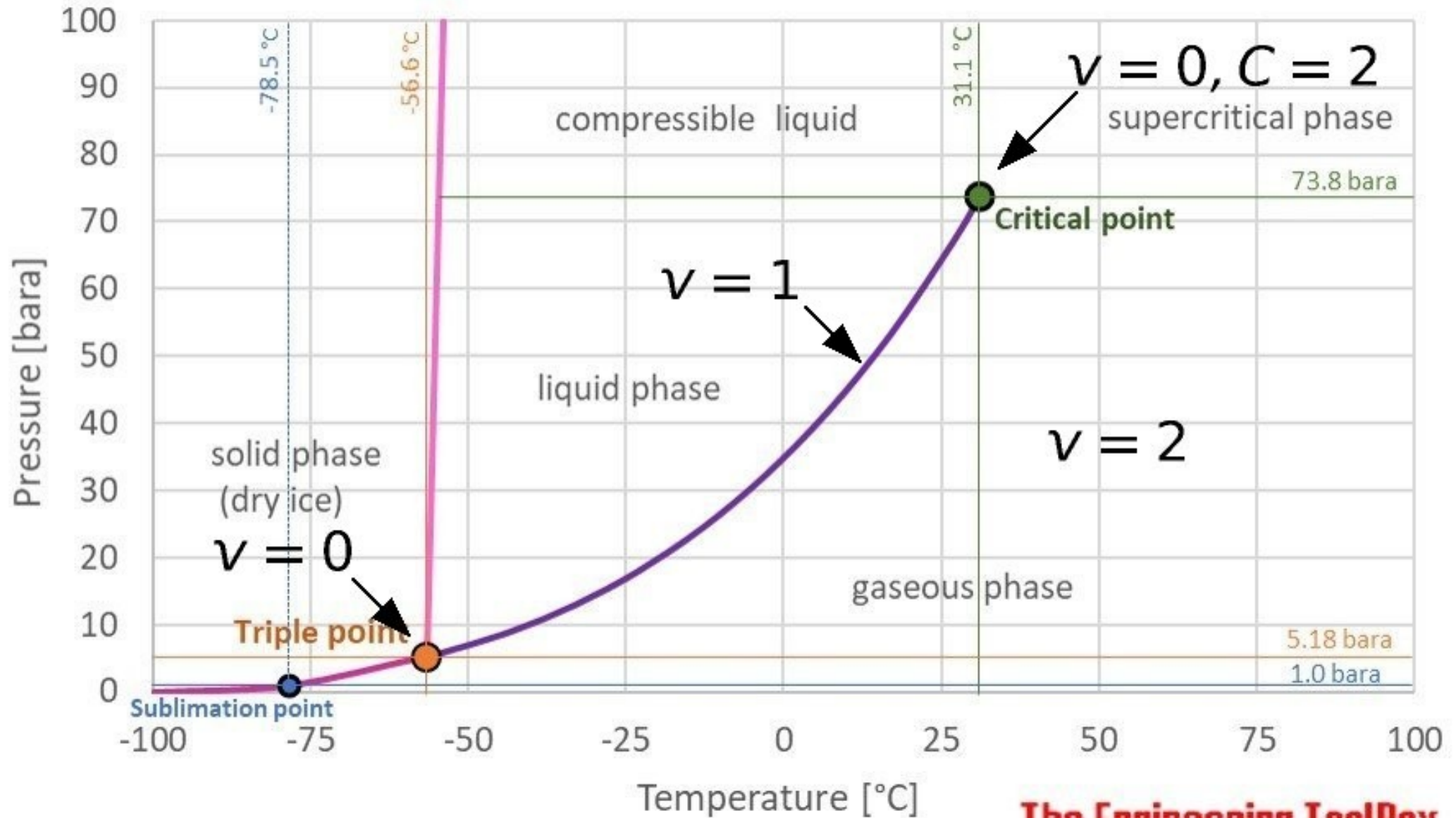
$$v = f(k + 1) - (f - 1)(k + 2) = k - f + 2$$

obecněji:

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

kde C je počet dalších vazných podmínek.

Carbon dioxide phase diagram



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 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.

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

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

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

