

## Opakování: Standardní stav „<sup>o</sup>“

s.1  
m04

Standardní stav „<sup>o</sup>“ = čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy  $T$  a standardního tlaku ( $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ , dříve  $101,325 \text{ kPa}$ ).

**Chceme  $T, p$**

**Čistá látka:**

Přibližně:  $[T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.}] \xrightarrow{pV = nRT} [T, p, \approx \text{id. pl.}]$

Přesně:  $[T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.}] \xrightarrow{pV = nRT} [T, p \approx 0] \xrightarrow{p = p(V, T)} [T, p]$

**Směs:**

Přibližně:  $\begin{matrix} A : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \\ + \\ B : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \end{matrix} \rightarrow \text{směs: } [T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.}] \xrightarrow{pV = nRT} \text{směs: } [T, p, \approx \text{id. pl.}]$

Přesně:

$\begin{matrix} A : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \\ + \\ B : T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \end{matrix} \rightarrow \text{směs: } [T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.}] \xrightarrow{pV = nRT} [T, p \approx 0] \xrightarrow{p = p(V, T)} [T, p]$

např.:  $\ln \varphi = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp$

## Opakování: Směs ideálních plynů

s.2  
m04

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

$$S_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{m_i}^{\text{o}} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$$

$$\begin{aligned} G_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) &= H_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) - T S_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) \\ &= \sum_{i=1}^k x_i G_{m_i}^{\text{o}} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} \end{aligned}$$

° je při  $T, p^{\text{st}}$ ; u  $H^{\text{st}}$  na tlaku nezáleží (id. plyn)

## Korekce na neideální chování plynu – entalpie

s.3  
m04

$H_m$  = entalpie 1 molu směsi (reálných) plynů

$H_m^{\text{směs id. pl.}} = \sum_i x_i H_{m_i}^{\text{o}}$   
= entalpie 1 molu stejné směsi ideálních plynů  $[p, T]$

$$dH = TdS + Vdp = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

Korekce:

$$H_m = H_m^{\text{směs id. pl.}} + \int_{p^{\text{st}}}^p \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}}^{\text{směs id. pl.}} dp + \int_0^p \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}} dp$$

Pro ideální plyn  $(\partial H / \partial p)_T = 0$

⇒

$$H_m = H_m^{\text{směs id. pl.}} + \int_0^p \left[ V_m - T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{p, \vec{x}} \right] dp$$

## Korekce na neid. chování plynu – Gibbsova energie

s.4  
m04

$G_m$  = Gibbsova energie 1 molu směsi (reálných) plynů

$G_m^{\text{směs id. pl.}} = \sum_i x_i G_{m_i}^{\text{o}} + RT \sum_i x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$   
= entalpie 1 molu stejné směsi ideálních plynů  $[p, T]$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Korekce:

$$G_m = G_m^{\text{směs id. pl.}} + \int_{p^{\text{st}}}^p \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}}^{\text{směs id. pl.}} dp + \int_0^p \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}} dp$$

Pro ideální plyn  $(\partial G_m / \partial p)_T = V_m^{\text{id. pl.}} = \frac{RT}{p}$

⇒

$$G_m = G_m^{\text{směs id. pl.}} + \int_0^p \left( V_m - \frac{RT}{p} \right) dp + \int_{p^{\text{st}}}^p V_m dp$$

bez problému i pro  $p \rightarrow 0$

## Fugacita (pro čistou látku)

s.5  
m04

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

Ideální plyn:

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

neboli ( $\mu = G_m = G/n$ )

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

pro reálný plyn **definujeme** fugacitu  $f$  vztahem ( $\mu^{\text{o}}(T) = \mu^{\text{id. plyn}}(T, p^{\text{st}})$ )

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

⇒ fugacita je „korigovaný tlak“, tedy tlak, který by měl ideální plyn, aby „působil stejně“ jako daný reálný plyn. Rozměr  $[f] = [p]$ .

Fugacitní koeficient:

stejně  $T, p$

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

## Závislost fugacity na teplotě a tlaku

s.6  
m04

$$f = p^{\text{st}} \exp \left( \frac{\mu - \mu^{\text{o}}}{RT} \right)$$

Závislost fugacity na teplotě:

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

... lze snadno integrovat

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

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

Řešení: použijeme  $\varphi = f/p$ .

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

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

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

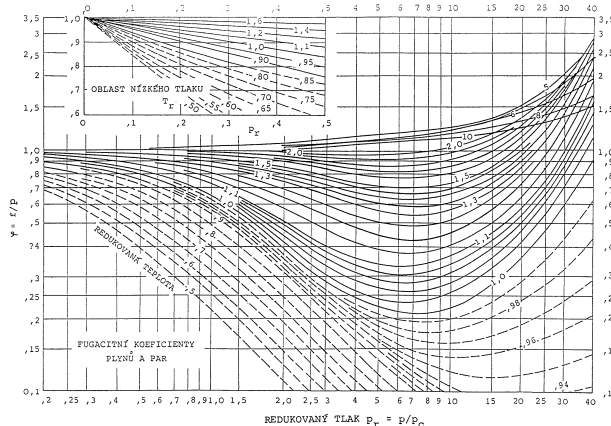
protože  $\varphi = 1$  pro  $p = 0$ .

**Příklad.** Vypočítejte fugacitní koeficient  $\text{CO}_2$  za tlaku 1 MPa a teploty  $40^\circ\text{C}$ .  $B(40^\circ\text{C}) = -110 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

656'0

## Generalizovaný diagram fugacitního faktoru

s.7  
m04



## $\varphi$ z diagramu a stavové rovnice vdW typu

[xjoe rkfug/dusik.ev]

s.8  
m04

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

**Doplňěk:**

EOS tvaru  $p(V, T)$  – integruji přes  $V_m$  (nelze pro kapalinu!)

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

nebo (i pro kapalinu – vyplývá z  $\mu - \mu^{\text{id. pl.}} = F - F^{\text{id. pl.}} + pV_m - RT$ )

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

● dolní mez  $V_m(p)$  je řešení rovnice  $p(V_m, T) = p$  pro zadané  $p$

● Např. Redlich-Kwong:

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

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = - \frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{\sqrt{T}} \cdot \frac{2V_m + b}{[V_m(V_m + b)]^2}$$

## Opakování: Parciální molární veličiny

s.9  
m04

Nechť  $Y = Y(p, T, n_1, \dots, n_k)$  je extenzivní veličina.

Definice parciální molární veličiny (neplést s parciálním tlakem!):

$$\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$

Změna  $Y$  v otevřeném systému:

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} dT + \left( \frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, \bar{n}} dp + \sum_{i=1}^k \bar{Y}_i dn_i$$

Např. pro  $G$ :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Eulerův vztah:

$$Y = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i \quad [T, p, \bar{x}]$$

## Gibbsovy rovnice v otevřeném systému

+ s.10  
m04

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

⇒

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j (j \neq i)} \quad \text{atd.}$$

## Chemický potenciál

s.11  
m04

Chemický potenciál = parciální molární Gibbsova energie

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} \Rightarrow G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

Chemický potenciál v ideální plyně směsi:

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

⇒

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

## Fugacita složky ve směsi

s.12  
m04

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

Fugacitní koeficient složky: stejná teplota a tlak jako  $\mu_i$

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

Výpočet:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad \text{složitě } (\partial a / \partial n_i \neq 0)$$

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

## Lewisovo-Randallovo pravidlo

s.13  
m04

Amagatův zákon (ideální směs reálných plynů):

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

⇒

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

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

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

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

$$B_{\text{CO}_2} = -0.947 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}, \quad B_{\text{N}_2} = -0.006 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

## Aktivita

s.14  
m04

Plyn ve směsi:

$$a_i = \exp \left( \frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT} \right) = \frac{f_i}{p^{\text{st}}} = \frac{\varphi_i p_i}{p^{\text{st}}} = \frac{\varphi_i x_i p}{p^{\text{st}}}$$

Je-li plyn v rovnováze s kapalinou, jsou fugacity stejné, takže mohou mluvit i o fugacitě složky v kapalně směsi.

V kapalně směsi, kde používám std. stav „čistá složka za  $T, p$  soustavy“:

$$a_i = \exp \left( \frac{\mu_i - \mu_i^\bullet}{RT} \right) = \frac{f_i}{f_i^\bullet}$$

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

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

● fugacita je „efektivní tlak“

● bezrozměrná aktivita je „efektivní relativní tlak“ (vzhledem k  $p^{\text{st}}$ )

● fugacitní (aktivitní) koeficient je mírou neidealit při daném tlaku