

12. října 2015

Standardní stav „^o“ = 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: $T, p^{\text{st}}, \text{id. pl.} \xrightarrow{pV=nRT} T, p \approx 0 \xrightarrow{p=p(V,T)} T, p$

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

Směs:

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

Přesně:

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

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

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

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

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

H_m = entalpie 1 molu směsi (reálných) plynů

$$\begin{aligned} H_m^{\text{směs id.pl.}} &= \sum_i x_i H_{mi}^\circ \\ &= \text{entalpie 1 molu stejné směsi ideálních plynů } [p, T] \end{aligned}$$

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

Korekce:

$$H_m = H_m^{\text{směs id.pl.}} + \int_{p^{\text{st}}}^0 \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}}^{\text{směs id.pl.}} dp + \int_0^p \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}} dp$$

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

\Rightarrow

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

Korekce na neid. chování plynu – Gibbsova energie

s.4
m04

G_m = Gibbsova energie 1 molu směsi (reálných) plynů

$$G_m^{\text{směs id.pl.}} = \sum_i x_i G_{mi}^{\circ} + RT \sum_i x_i \ln \frac{px_i}{p^{\text{st}}}$$

= entalpie 1 molu stejné směsi ideálních plynů $[p, T]$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Korekce:

$$G_m = G_m^{\text{směs id.pl.}} + \int_{p^{\text{st}}}^0 \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}}^{\text{směs id.pl.}} dp + \int_0^p \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_{T, \vec{x}} dp$$

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

\Rightarrow

bez problému i pro $p \rightarrow 0$

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

$$dG = V dp \quad [T]$$

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

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

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

Fugacitní koeficient:

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

stejně T, p

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

Závislost fugacity na teplotě:

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

... 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 $\varphi = f/p$.

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

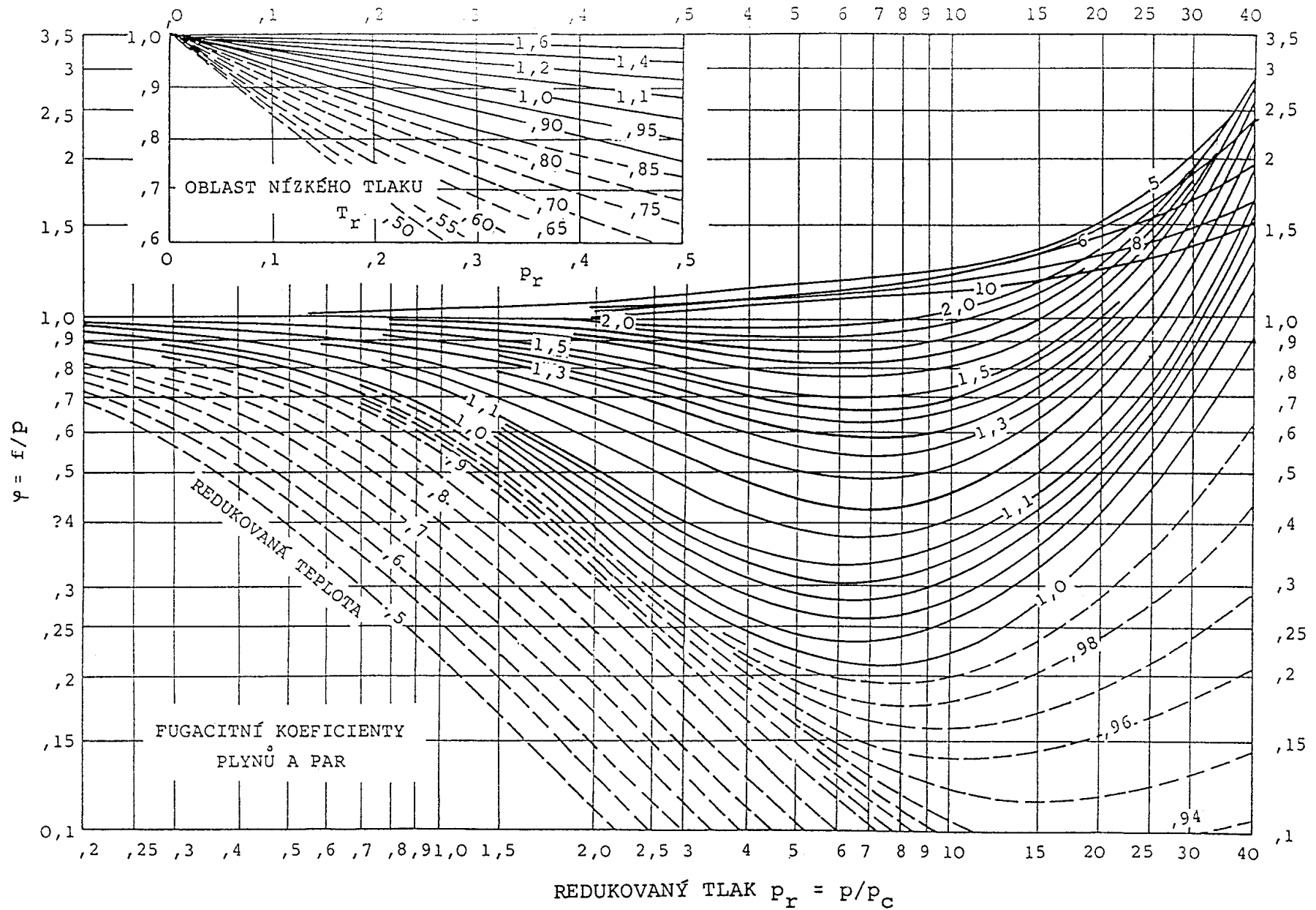
kde $z - 1 \rightarrow 0$ pro $p \rightarrow 0$. Tedy

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

protože $\varphi = 1$ pro $p = 0$.

Příklad. Vypočtěte fugacitní koeficient CO_2 za tlaku 1 MPa a teploty 40°C . $B(40^\circ\text{C}) = -110 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Generalizovaný diagram fugacitního faktoru



φ z diagramu a stavové rovnice vdW typu

Příklad: Vypočtete fugacitní koeficient dusíku za teploty 200 K a tlaku 10 MPa. $T_c = 126.20$ K, $p_c = 3.39$ MPa.

diagram: 0.82, RK: 0.813

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:

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

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

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:

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

Např. pro G :

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

Eulerův vztah:

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

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

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

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

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

⇒

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

Chemický potenciál = 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 plynné směsi:

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

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

⇒

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

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

Fugacitní koeficient složky:

stejná teplota a tlak jako μ_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:

složitě ($\partial a / \partial n_i \neq 0$)

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

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

Amagatův zákon (ideální směs reálných plynů):

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

⇒

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

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

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

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

$$\varphi_{\text{CO}_2} = 0.947, \varphi_{\text{N}_2} = 0.998$$

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 mohu 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 $f_i^\circ = p^{\text{st}}$):

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

-
- fugacita je „efektivní tlak“
 - bezrozměrná aktivita je „efektivní relativní tlak“ (vzhledem k p^{st})
 - fugacitní (aktivitní) koeficient je mírou neideality při daném tlaku