

8. Termodynamické vlastnosti roztokov

8.1 FUGACITA ČISTÝCH PLYNOV

Fugacita je dôležitá termodynamická funkcia potrebná na výpočet rovnovážneho zloženia viaczložkových sústav. Pred výpočtom fugacity zložiek v zmesiach, sa treba zoznámiť s výpočtom fugacity čistých látok.

Základná rovnica pre zmenu voľnej entalpie ľubovoľnej sústavy, v ktorej prebieha vratný proces je

$$dG = -SdT + VdP \quad (8.1-1)$$

Táto rovnica platí všeobecne pre čisté látky a zmesi stáleho zloženia v ľubovoľnom skupenstve.

Pre 1 mol čistej látky (alebo zmesi stáleho zloženia) a izotermický proces bude rovnica (8.1-1) v tvare

$$dg = vdP \quad (8.1-2)$$

Ak uvažovanú látku môžeme považovať za ideálny plyn, potom môžeme mólový objem vyjadriť zo stavovej rovnice ideálneho plynu a rov. (8.1-2) bude v tvare

$$dg = RT \cdot d \ln P \quad (8.1-3)$$

Pre čistý reálny plyn (alebo akúkoľvek reálnu tekutinu) by sme museli za mólový objem dosadiť zo stavovej rovnice reálneho plynu (reálnej tekutiny) a integrácia rov. (8.1-2) by bola obťažná až nemožná. Lewis túto ťažkosť obišiel (1901) tak, že uskutočnil nasledujúci predpoklad: Rovnicu (8.1-2) možno použiť aj pre reálnu tekutinu, ak v nej nahradíme tlak nejakou jeho funkciou. Túto funkciu Lewis nazval fugacita. Pre reálnu tekutinu mohol potom napísať

$$dg = RT \cdot d \ln f \quad (8.1-4)$$

Diferenciálnou rovnicou (8.1-4) je fugacita definovaná. Na určenie číselnej hodnoty fugacity treba poznať počiatkové podmienky. Lewis preto doplnil rovnicu (8.1-4) predpokladom, že fugacita ideálneho plynu sa rovná jeho tlaku. Pre reálny plyn platí

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

(8.1-5)

t.j. ak sa tlak blíži k nule - čiže stav sa blíži k ideálnemu plynu - blíži sa hodnota fugacity k hodnote tlaku.

Pomer f/P sa nazýva fugacitný súčiniteľ φ .

$$\varphi = \frac{f}{P}$$

(8.1-6)

Z porovnania rovníc (8.1-2) a (8.1-4) vyplýva

$$RT \cdot d \ln f = v dP$$

Parciálnou deriváciou tejto funkcie podľa tlaku pri stálej teplote dostaneme závislosť fugacity od tlaku

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{v}{RT} \quad (8.1-7)$$

Závislosť fugacity od teploty určíme z rovnice pre zmenu voľnej entalpie. Ak sa uskutoční izotermická zmena stavu sústavy z východiskového stavu, ktorý nech je štandardný (ideálny plyn) pri nízkom tlaku P_* (f_* , g_*), do nového stavu s vysokým tlakom P (f , g), môžeme voľnú entalpiu vyjadriť vzťahom

$$\int_{g_*}^g dg = RT \int_{f_*}^f d \ln f$$

$$g - g_* = RT(\ln f - \ln f_*) \quad (8.1-8)$$

Parciálna derivácia tejto funkcie podľa teploty pri stálom tlaku je

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial g_*}{\partial T} \right)_P &= R(\ln f - \ln f_*) + \\ &+ RT \left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \ln f_*}{\partial T} \right)_P \right] \end{aligned} \quad (8.1-9)$$

kde

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = -s, \quad \left(\frac{\partial g_*}{\partial T} \right)_P = -s_*, \quad \left(\frac{\partial \ln f_*}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln P_*}{\partial T} \right)_P = 0$$

a z rovnice (8.1-8) vieme vyjadriť

$$\ln f - \ln f_* = \frac{g - g_*}{RT} = \frac{h - Ts - (h_* - Ts_*)}{RT}$$

Po dosadení do rovnice (8.1-9) a jej úprave dostaneme vzťah, ktorý opisuje závislosť zmeny fugacity od teploty

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{h_* - h}{RT^2} \quad (8.1-10)$$

8.2 VÝPOČET NUMERICKÝCH HODNÔT FUGACITY

Na výpočet číselných hodnôt fugacity čistého plynu možno použiť vzťah (8.1-7)

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{v}{RT}$$

z ktorého integráciou dostaneme

$$RT \int_{f_*}^f d \ln f = \int_{P_*}^P v dP \quad (8.2-1)$$

Na pravej strane musíme však dosadiť vhodnú reláciu medzi objemom a tlakom, a to buď zo stavovej rovnice reálneho plynu z kompresibilitného diagramu danej látky, alebo z generalizovaného kompresibilitného diagramu a pod.

V nasledujúcej časti uvedieme niektoré metódy výpočtu fugacity čistého plynu.

8.2.1 Výpočet fugacity pomocou stavových rovníc

Z van der Waalsovej rovnice

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

vypočítame dP a dosadíme do rovnice (8.2-1). Derivácia tlaku podľa objemu pri stálej teplote je

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$RT \int_{f_*}^f d \ln f = \int_{v_*}^v v \left(\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right) dv$$

$$\int_{f_*}^f d \ln f = - \int_{v_*}^v \frac{v}{(v-b)^2} dv + \int_{v_*}^v \frac{2a}{RT v^2} dv$$

$$\begin{aligned} \ln f - \ln f_* &= - \ln(v_* - b) + \ln(v - b) + \\ &+ \frac{b}{v-b} - \frac{b}{v_* - b} - \frac{2a}{RTv} + \frac{2a}{RTv_*} \end{aligned}$$

Dolnú integračnú hranicu volíme takú nízku preto, že $P_* \rightarrow 0$ a súčasne $v_* \rightarrow \infty$. V tomto stave bude plyn taký riedený, že možno preň predpokladať platnosť stavovej rovnice ideálneho plynu

$$v_* = \frac{RT}{P_*}$$

Z uvedeného potom vyplýva, že

$$\frac{b}{v_* - b} \rightarrow 0, \quad \frac{2a}{RTv_*} \rightarrow 0$$

$$\ln(v_* - b) \doteq \ln v_* = \ln \frac{RT}{P_*} = \ln RT - \ln P_*$$

a súčasne platí

$$\ln P_* = \ln f_*$$

Ako výsledok vychádza vzťah

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv} \quad (8.2-2)$$

Analogickým postupom možno vyjadriť fugacitu zo stavovej rovnice Redlichovej-Kwongovej, podľa ktorej

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{0,5}}$$

a diferenciál tlaku je

$$dP = - \frac{RT}{(v-b)^2} dv + \frac{a}{T^{0,5}} \frac{2v+b}{v^2(v+b)^2} dv$$

dosadení do rovnice (8.2-1) a jej integrácii a zavedení podobných zjednodušení ako v predchádzajúcom prípade, dostaneme vzťah

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{a}{RT^{1,5}} \cdot \frac{1}{v+b} + \frac{a}{bRT^{1,5}} \ln \frac{v}{v+b} \quad (8.2-3)$$

Prvé dva členy rovnice na pravej strane sú formálne rovnaké ako v rovnici (8.2-2), číselné hodnoty látkových konštánt a , b sú však iné.

8.2.2 Výpočet fugacity podľa generalizovaného kompresibilitného diagramu

Ak použijeme pre stavové správanie sa reálneho plynu rovnicu

$$Pv = zRT$$

zmenu fugacity môžeme vyjadriť rovnicou

$$RT \cdot d \ln f = z \frac{RT}{P} dP$$

$$d \ln f = z \cdot d \ln P \quad (8.2-4)$$

Pretože súčiniteľ z je pre reálne plyny funkciou redukovanej teploty a redukovaného tlaku, môžeme pri integrácii rovnice (8.2-4) postupovať graficky, najlepšie na základe generalizovaného kompresibilitného diagramu, alebo na výpočet vypracujeme nový samostatný generalizovaný fugacitný diagram, v ktorom je vyznačený fugacitný súčiniteľ φ v závislosti od T_r a P_r .

Príslušný vzťah k uvedenému postupu odvodíme z rovnice (8.2-4). Uskutočnime ekvivalentnú úpravu - odpočítame na pravej a ľavej strane rovnice (8.2-4) výraz $d \ln P$.

$$d \ln f - d \ln P = (z - 1) d \ln P$$

$$d \ln \frac{f}{P} = d \ln \varphi = (z - 1) d \ln P$$

$$\int_{\varphi^*}^{\varphi} d \ln \varphi = \int_{P^*}^P (z - 1) d \ln P$$

Zo dolnú hranicu pre integráciu znovu volíme stav ideálneho plynu, t.j.

$$P_* \rightarrow 0, \quad f_* = P_* \quad \text{a} \quad \varphi_* = 1.$$

Po integrácii dostaneme

$$\ln \varphi = \int_{P_*}^P (z - 1) d \ln P = - \int_0^P \frac{(1 - z)}{P} dP \quad (8.2-5)$$

Do rovnice zavedieme redukované veličiny P_r a T_r .

$$\ln \varphi = - \int_0^{P_r} \frac{(1 - z)}{P_r} dP_r \quad (8.2-6)$$

Integráciu na pravej strane možno uskutočniť graficky, ak máme k dispozícii generalizovaný kompresibilitný diagram $z = z(T_r, P_r)$. Použitím týchto údajov možno fugacitný koeficient φ vyjadriť graficky (podobne ako z) v závislosti od redukovaného tlaku P_r a redukovanej teploty T_r . Generalizovaný fugacitný diagram je na obr. 8.1. Práca s diagramom je podobná ako práca s generalizovaným kompresibilitným diagramom.

8.2.3 Výpočet na základe izotermickej odchýlky od fugacity ideálneho plynu

Fugacitu čistého reálneho plynu alebo reálnej plynnej zmesi stáleho zloženia môžeme vypočítať na základe úvah o izotermyckých odchýlkach termodynamických funkcií v kap. 5, odstavce 5.1 a 5.4.

Podľa definičného vzťahu pre fugacitu (rov. (8.1-4)) čistej zložky platí

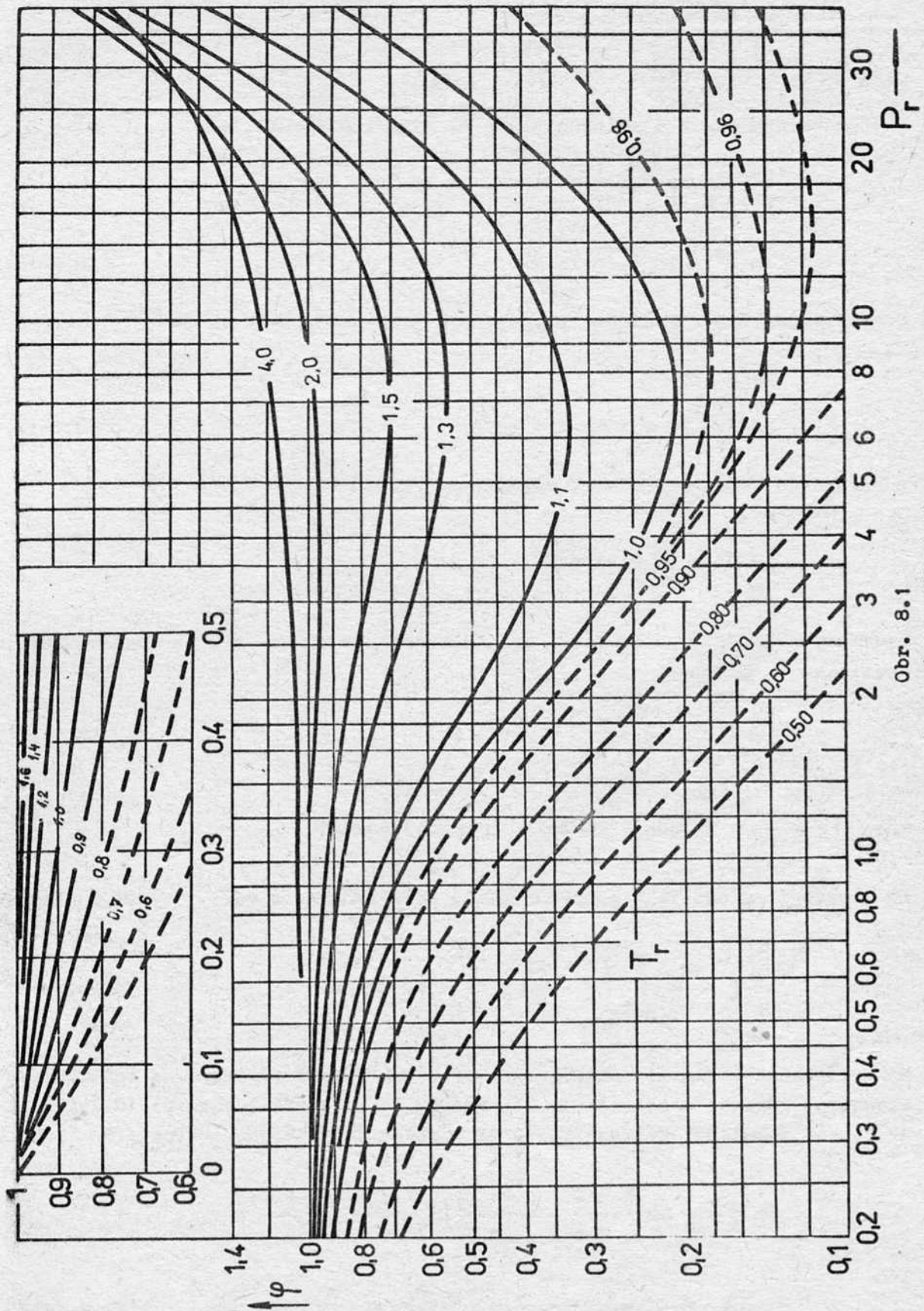
$$dg = RT \cdot d \ln f$$

Po integrácii medzi štandardným stavom ideálneho plynu a reálnym stavom bude

$$g - g^0 = \Delta g = RT \cdot \ln \frac{f}{f^0} \quad (8.2-7)$$

Z rovnice (5.2-9) vyplýva, že izotermycká odchýlka volnej entalpie je

$$\Delta g = \frac{\Delta F}{n} + RT(z - 1) \quad (8.2-8)$$



Obr. 8.1
Generalizovaný fugacitný diagram

V spojení s rovnicou (8.2-7) bude

$$RT \cdot \ln \frac{f}{f^0} = \frac{\Delta F}{n} + RT(z - 1) \quad (8.2-9)$$

V štandardnom stave ideálneho plynu sa fugacita rovná tlaku, t.j. $f^0 = P_0$. Preto

$$f^0 v_0 = RT$$

$$\ln f^0 + \ln v_0 = \ln RT \quad (8.2-10)$$

V uvažovanom stave reálneho plynu potom je

$$Pv = zRT$$

$$\ln P + \ln v = \ln z + \ln RT \quad (8.2-11)$$

Z rovníc (8.2-10) a (8.2-11) vypočítame $\ln f^0$

$$\ln f^0 = \ln P + \ln \frac{v}{v_0} - \ln z$$

a dosadíme do rovnice (8.2-9), čím dostaneme vzťah na výpočet fugacitného koeficientu φ

$$\ln \frac{f}{P} = \ln \varphi = \frac{\Delta f}{RT} + \ln \frac{v}{v_0} + z - 1 - \ln z \quad (8.2-12)$$

kde $\Delta f = \frac{\Delta F}{n}$ je odchýlka mólovej voľnej energie.

Po dosadení za odchýlku mólovej voľnej energie Δf z rov. (5.2-2) dostaneme

$$\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln z + z - 1 \quad (8.2-13)$$

Na vyčíslenie integrálu môžeme zaviesť vzťah $P = f(v)$ napr. z Redlichovej-Kwongovej rovnice a súčiniteľ $z = Pv/RT$. Po integrácii rovnice (8.2-13) za uvedených podmienok získame vzťah na výpočet fugacitného súčiniteľa

$$\ln \varphi = - \ln \frac{v-b}{v} - \frac{a}{bRT^{1,5}} \ln \frac{v+b}{v} + \frac{b}{v-b} -$$

$$- \frac{a}{R(v+b)T^{1,5}} - \ln \left[\frac{v}{v-b} - \frac{a}{R(v+b)T^{1,5}} \right] \quad (8.2-14)$$

Rovnice (8.2-13) a (8.2-14) neobsahujú žiadny parameter štandardného stavu, hodnota fugacitného súčiniteľa nezávisí od voľby štandardného stavu.

Fugacitný koeficient možno určiť aj priamo z izotermickej odchýlky volnej entalpie Δg . Ak do rovnice (8.2-7) dosadíme za Δg priamo vzťah (5.4-3) dostaneme

$$\ln \frac{f}{f^0} = \frac{\Delta g}{RT} = \frac{1}{RT} \left[\int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln \frac{P}{P_0} \right]$$

Po uskutočnení ekvivalentnej úpravy tým, že na ľavej a pravej strane rovnice odčítame $\ln P$ a vychádzajúc z faktu, že v štandardnom stave je $f^0 = P_0$, dostaneme

$$\ln \frac{f}{P} = \ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (8.2-15)$$

Na vyčíslenie integrálu treba v vyjadriť ako funkciu P z vhodnej stavovej rovnice reálneho plynu.

8.2.4 Výpočet fugacity podľa Leea a Keslera

Na základe generalizovanej rovnice Benedictovej-Rubinovej odvodili Lee a Kesler (podobne ako pre zmenu entalpie) vzťah na výpočet fugacitného súčiniteľa

$$\ln \varphi = (\ln \varphi)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega_K} \left[(\ln \varphi)^{(R)} - (\ln \varphi)^{(0)} \right]$$

kde index (0) označuje hodnoty jednoduchej tekutiny a index (R) hodnoty referenčnej tekutiny (n-oktánu).

V zjednodušenej forme potom

$$\ln \varphi = (\ln \varphi)^{(0)} + \omega (\ln \varphi)^{(1)} \quad (8.2-16)$$

kde index (1) označuje korekčnú hodnotu vzhľadom na reálnosť tekutiny a ω je acentrický faktor. Na základe testovania väčšieho množstva látok zostavili autori výpočtové generalizované tabuľky XII a XIV, ktoré sú uvedené v prílohe. Tieto tabuľky platia pre výpočet dekadického logaritmu fugacitného súčiniteľa.

$$\log \varphi = (\log \varphi)^{(0)} + (\log \varphi)^{(1)} \quad (8.2-17)$$

Pomocou tabuliek možno ľahko vypočítať fugacitný koeficient reálneho plynu aj kvapaliny.

8.3 FUGACITA KVAPALÍN A TUHÝCH LÁTOK

Pojem fugacity môžeme použiť rovnako pri kvapalinách a tuhých látkach ako aj pri plynoch.

V odstavci 4.7 sme odvodili podmienku termodynamickej rovnováhy pre sústavu s jednou zložkou o dvoch fázach - vzťah (4.7-15)

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad \text{resp.} \quad g_i^I = g_i^{II}$$

Mólová voľná entalpia látky v jednej fáze (napr. kvapalnej) sa musí rovnať mólovej voľnej entalpii v druhej fáze (napr. parnej). Voľná entalpia sústavy sa v rovnováhe nemení

$$G = \text{konšt.}, \quad dG = 0$$

a pre 1 mol platí

$$g = \text{konšt.}, \quad dg = 0$$

Spojením s rovnicou (8.1-4) dostaneme

$$dg = RT \cdot d \ln f = 0$$

$$\int_{g^I}^{g^{II}} dg = RT \int_{f^I}^{f^{II}} d \ln f \quad g^{II} - g^I = 0 = RT \cdot \ln \frac{f^{II}}{f^I}$$

a teda

$$f^I = f^{II} \quad (8.3-1)$$

Pre sústavu v termodynamickej rovnováhe súčasne platí, že fugacita zložky v jednej fáze sa rovná fugacite tej istej zložky v druhej fáze.

Pre prípad rovnováhy vriaca kvapalina - syta para sa musí rovnať fugacita vriacej kvapaliny fugacite jej sytej pary. Fugacitu sytej pary potom vypo-

čítame ako fugacitu reálneho plynu. Pri malých tlakoch ju môžeme považovať za rovnú tenzii pár.

Fugacitu kvapaliny, ktorá nie je pri teplote varu (je pod tlakom vyšším ako je tenzia pár pri danej teplote), vypočítame použitím rovnice (8.1-7)

$$\int_{f_{P_0}}^f d \ln f = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P v dP$$

kde za v dosadíme závislosť mólového objemu kvapaliny od tlaku. Pretože táto závislosť je pri nižších tlakoch malá, dosadíme za mólový objem jeho priemernú hodnotu v uvažovanom rozpätí tlakov pri danej teplote. Fugacitu sýtej pary f_P pri tlaku pár P_0 môžeme predtým vypočítať niektorou metódou výpočtu fugacity reálnych plynov.

Fugacitu tuhej látky vypočítame z rovnovážnej podmienky pre rovnováhu tuhá fáza - para tuhej fázy, alebo pre rovnováhu tuhá fáza - kvapalina, t.j.

$$f^s = f^g \quad \text{resp.} \quad f^s = f^l \quad (8.3-2)$$

Fugacita tuhej látky sa rovná fugacite jej pary pri sublimácii. Pretože sublimácia sa spravidla uskutočňuje pri nízkych tlakoch, môžeme fugacitu tuhej látky považovať za rovnú sublimačnému tlaku

$$f^s = P_{\text{sub}} \quad (8.3-3)$$

8.4 FUGACITA ZLOŽIEK V IDEÁLNYCH ROZTOKOCH

Ak zložky tvoria ideálny roztok, potom fugacitu každej zložky v roztoku vypočítame podľa rovnice (7.1-1)

$$f_i = c_i^n f_i^o$$

pre kvapalný roztok

$$f_i^l = x_i f_i^{o(l)} \quad (8.4-1)$$

a pre plyný roztok

$$f_i^g = y_i f_i^{o(g)} \quad (8.4-2)$$

kde f_i^0 je fugacita čistej (samotnej) zložky pri rovnakej teplote, tlaku a skupenstve aké má príslušná fáza. Inými slovami ide o fugacitu zložky v štandardnom stave, ktorý sa však pri výpočte ideálnych roztokov volí ako "stav čistej zložky pri teplote, tlaku a skupenstve fázy". Zložka má pre každú fázu iný štandardný stav a preto aj inú štandardnú fugacitu, v našom prípade $f_i^{o(l)}$, $f_i^{o(g)}$.

Pri danej teplote a tlaku každá čistá látka existuje v skupenstve, ktoré je už určené touto teplotou a tlakom. V rovniciach (8.4-1) a (8.4-2) je reálna vždy len jedna z oboch štandardných hodnôt fugacity. Druhá je hypotetická a musíme ju určiť extrapoláciou do druhej fázy.

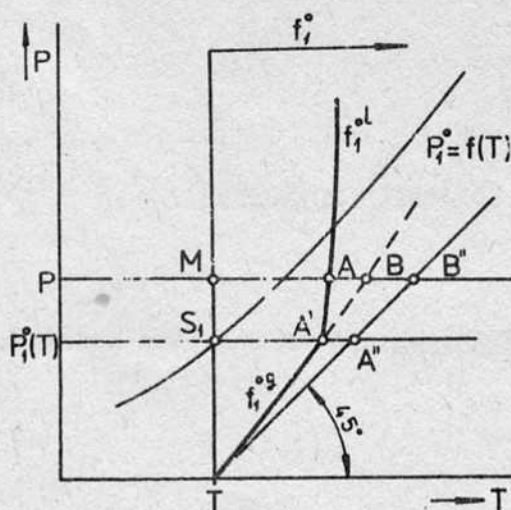
Predpokladajme, že máme dvojzložkovú rovnovážnu sústavu kvapalina - para pri teplote T a tlaku P . Sústava obsahuje zložku 1, ktorá má pri danej teplote tenziu pár nižšiu ako je celkový tlak sústavy, t.j.

$$P_1^0(T) < P$$

a zložku 2, ktorá má naopak pri teplote T tenziu pár vyššiu ako tlak sústavy

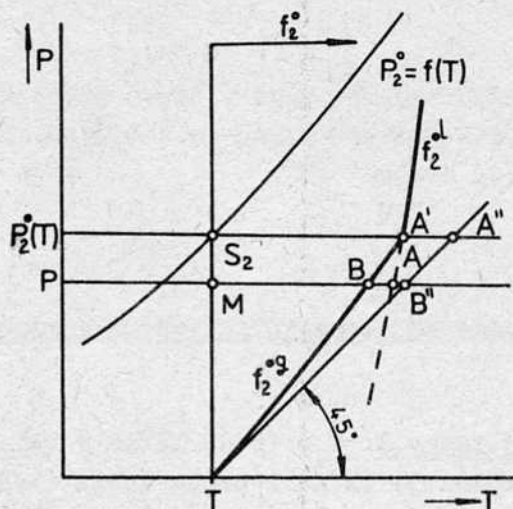
$$P_2^0(T) > P$$

Priebeh tenzie čistých zložiek 1, 2 v závislosti od teploty je na obr. 8.2 a 8.3, v ktorých je zakreslený aj priebeh fugacity f_1^0 a f_2^0 .



Obr. 8.2

Priebeh tenzie pár a fugacity čistej zložky 1 v závislosti od teploty pre prípad $P_1^0(T) < P$



Obr. 8.3

Priebeh tenzie pár a fugacity čistej zložky 2 v závislosti od teploty pre prípad $P_2^o(T) > P$

Priebeh fugacity čistej zložky 1 pri stálej teplote T je v závislosti od tlaku vyznačený krivkou f_1^o na obr. 8.2. Skutočný stav zložky 1 pri parametroch sústavy P, T je zobrazený bodom M , ktorý leží v kvapalnej oblasti diagramu. Fugacita $f_1^{o(l)}$ čistej kvapalnej zložky v tomto stave je hodnota reálna, daná úsečkou \overline{MA} . Naproti tomu fugacita $f_1^{o(g)}$ čistej plynnej zložky pri parametroch P, T je hypotetická a rovná sa úsečke \overline{MB} , ktorej bod B leží na extrapolovanej časti krivky, ktorá udáva fugacitu parnej fázy.

Zjednodušenie. Ak nie je veľký rozdiel medzi tlakom sústavy P a tenziou čistej látky $P_1^o(T)$, potom fugacita čistej kvapalnej zložky 1 pri tlaku P sa líši len málo alebo zanedbateľne od fugacity čistej kvapalnej zložky 1 pri teplote varu (t.j. v bode S_1) danej úsečkou $\overline{S_1A'}$

$$f_1^{o(l)} = \overline{MA} \approx \overline{S_1A'}$$

V prípade, že ide o nižšie tlaky, keď môžeme sýtu paru považovať za ideálny plyn, fugacita pary sa rovná tenzii pár $P_1^o(T)$ danej úsečkou $\overline{S_1A''}$

$$f_1^{o(l)} = P_1^o(T) \quad (8.4-3)$$

V najjednoduchšom prípade teda dosadíme za fugacitu čistej kvapalnej zložky jej tenziu pár pri danej teplote sústavy.

Keby existovala v bode M (obr. 8.2) čistá plyná zložka 1, musela by byť jej fugacita určená krivkou fugacity $f_1^{o(g)}$, ktorá prebieha reálne len do tlaku $P_1^o(T)$. Ak ju však extrapolujeme až do bodu B daného tlakom sústavy P , získame hypotetickú hodnotu fugacity danú úsečkou \overline{MB} .

$$f_1^0(g) = \overline{MB}$$

Ak je však tlak P taký nízky, že plyn v tomto stave možno považovať za ideálny, rovná sa fugacita čistého plynu priamo jeho tlaku P , ktorému na obr. 8.2 súčasne odpovedá úsečka \overline{MB}'' .

$$f_1^0(g) = P \quad (8.4-4)$$

V takomto prípade dosadíme za fugacitu čistej plynnej zložky celkový tlak sústavy.

Priebeh fugacity čistej látky 2. V prípade látky 2 bude situácia odlišná. Podľa pôvodného predpokladu je látka 2 prchavejšia (t.j. má pri rovnakej teplote varu vyššiu tenziu pár) ako látka 1, takže bod varu S_2 čistej látky 2 leží pri danej teplote nad teplotou varu M zmesi. V bode M je čistá zložka 2 v plynnom stave, reálna je preto len jej fugacita f_2 daná úsečkou \overline{MB} na obr. 8.3. Fugacita čistej kvapalnej zložky 2 v stave M je hypotetická, daná úsečkou \overline{MA} . Bod A leží na extrapolovanej časti krivky $f_2^{o(l)}$.

Zjednodušenie. Ak tenzia pár čistej zložky $P_2^o(T)$ je len o málo väčšia ako tlak sústavy, potom medzi fugacitou čistej kvapalnej zložky 2 danou úsečkou \overline{MA} a jej fugacitou v bode varu S_2 danou úsečkou $\overline{S_2A}'$ je len zanedbateľný rozdiel

$$f_2^{o(l)} = \overline{MA} \approx \overline{S_2A}'$$

Fugacita kvapaliny pri teplote varu sa však rovná fugacite jej sýtej pary. Pri nižších tlakoch, keď môžeme považovať sýtu paru za ideálny plyn, sa jej fugacita rovná jej tenzii, teda úsečke $\overline{S_2A}''$ (priamka m udáva priebeh fugacity ideálneho plynu $f = P$). Môžeme preto napísať

$$f_2^{o(l)} = P_2^o(T) \quad (8.4-5)$$

Pri nízkom tlaku P je len veľmi malý rozdiel medzi fugacitou čistej plynnej zložky 2 v bode M danou úsečkou \overline{MB} a fugacitou ideálneho plynu danou úsečkou \overline{MB}'' , preto

$$f_2^{o(g)} = P \quad (8.4-6)$$

t.j. fugacita čistej plynnej zložky 2 sa v najjednoduchšom prípade rovná tlaku sústavy. Pri extrapoláciách do hypotetickej oblasti vzniká určitá nepresnosť, a to tým väčšia čím väčšia je extrapolácia. Ak je niektorá čistá zložka pri T, P už v nadkritickom stave, treba postupovať podľa postupu vysvetleného ďalej.

Pre parnú fázu, ktorú môžeme považovať za zmes ideálnych plynov, platí podľa rovnice (8.4-1) a (8.4-2) (ako pre ideálny roztok)

$$f_i^g = y_i f_i^o(g)$$

$$f_i^o(g) = P$$

takže

$$f_i^g = y_i P$$

Pre takúto zmes platí súčasne aj Daltonov zákon

$$P_i = y_i P$$

Z porovnania oboch rovníc vyplýva

$$f_i^g = P_i \tag{8.4-7}$$

t.j. fugacita zložky v zmesi ideálnych plynov sa rovná jej parciálnemu tlaku.

8.5 FUGACITA ZLOŽIEK V REÁLNYCH ROZTOKOCH

Fugacita zložiek v reálnych roztokoch je daná Lewisovým vzťahom (podobným ako vzťah (8.1-4) pre fugacitu čistej zložky).

$$d\bar{g}_i = d\mu_i = RT \cdot d \ln f_i \quad [T] \tag{8.5-1}$$

Integráciou za stálej teploty medzi zvoleným štandardným stavom čistej zložky a konečným stavom zložky v roztoku dostaneme rovnosť

$$\bar{g}_i - g_i^o = \mu_i - \mu_i^o = RT \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^o} \tag{8.5-2}$$

kde $\bar{g}_i = \mu_i$ je parciálna voľná entalpia (chemický potenciál) zložky v roztoku a

$g_i^o = \mu_i^o$ - mólová voľná entalpia čistej zložky v štandardnom stave.

Podobne ako sme vzťahom (8.1-6) zaviedli pre čistú plynnú zložku hodnotu fugacitného súčiniteľa $\phi = f/P$, zavedieme pre zložku v reálnom roztoku fugacitný súčiniteľ

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i} \quad (8.5-3)$$

Fugacity jednotlivých čistých zložiek odlišíme indexami i, o , takže rovnica (8.5-3) sa formálne zmení na tvar

$$\varphi_i^o = \frac{f_i^o}{P} \quad (8.5-4)$$

V prípade ideálneho plynného roztoku bude fugacitný súčiniteľ zložky

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i} = \frac{c_i^n f_i^o}{c_i^n P} = \frac{f_i^o}{P} \quad (8.5-5)$$

teda rovnaký ako pre čistú látku. V zmesi ideálnych plynov, kde $f_i = P_i$, je $\varphi_i = 1$.

Fugacitu čistej zložky f_i^o môžeme reálne určiť len v prípade, že poznáme tenziu látky za danej teploty. Pri relatívne neprchavých látkach je výhodnejšie zaviesť pojem aktivity.

Aktivita zložky v roztoku je definovaná vzťahom

$$\frac{a_i}{a_i^o} = \frac{f_i}{f_i^o} \quad [T] \quad (8.5-6)$$

kde f_i, a_i je fugacita a aktivita zložky v roztoku a

f_i^o, a_i^o - fugacita a aktivita zložky v ľubovoľne zvolenom štandardnom stave.

Treba mať na zreteli rozdiel v definícii štandardného stavu čistej látky v rovniciach na výpočet fugacity ideálneho roztoku a štandardného stavu čistej látky pri výpočte aktivity. V prvom prípade je štandardný stav jednoznačne určený teplotou, tlakom a skupenstvom roztoku, v druhom prípade môžeme voľiť rôzne parametre štandardného stavu. O spôsobe tejto voľby sa budeme zaoberať v kap. 8.7.

Aktivitu čistej zložky vo zvolenom štandardnom stave považujeme za rovnú jednej, t.j. $a_i^o = 1$. Na numerický výpočet aktivity môžeme teda použiť rovnicu (8.5-6) v tvare

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad (8.5-7)$$

Na výpočet číselnej hodnoty aktivity má voľba štandardného stavu zásadný význam. Aktivitu zložky v roztoku môžeme chápať ako termodynamicky účinnú koncentráciu. Aktivita je bezrozmerná veličina rovnako ako mólový zlomok (fugacita má rozmer tlaku).

Aktivitný súčiniteľ zložky v roztoku γ_i sa definuje ako podiel aktivity zložky a jej koncentrácie v roztoku. Ak použijeme mólový zlomok, potom

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (8.5-8)$$

Pre reálny kvapalný roztok (kvapalnú fázu) bude aktivitný koeficient

$$\gamma_i^l = \frac{a_i^l}{x_i} = \frac{f_i^l}{f_i^{o(l)} x_i} \quad (8.5-9)$$

a pre reálny plynný roztok (plynnú alebo parnú fázu)

$$\gamma_i^g = \frac{a_i^g}{y_i} = \frac{f_i^g}{f_i^{o(g)} y_i} \quad (8.5-10)$$

Pre ideálny roztok (kvapalný alebo plynný) $\gamma_i = 1$.

8.5.1 Závislosť fugacity, aktivity a aktivitného súčiniteľa od tlaku sústavy

Základom je odvodenie závislosti fugacity od tlaku, pričom vychádzame z Lewi-sonovej rovnice (8.1-4)

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln f_i \quad [T]$$

Delením tejto rovnice diferenciálom dP pri stálej teplote a zložení dostaneme

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (8.5-11)$$

Pretože podľa Maxwellovej rovnice (G-2.3) platí

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{v}_i$$

dostaneme po dosadení do rovnice (8.5-11) hľadanú závislosť fugacity zložky od tlaku

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (8.5-12)$$

Táto rovnica je zároveň východiskovou rovnicou na výpočet číselnej hodnoty fugacity zložiek v zmesi.

Závislosť aktivity zložky od tlaku sústavy potom ľahko odvodíme z rovnice (8.5-12).

Pre čistú zložku je

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P}\right)_T = \frac{v_i^0}{RT} \quad (8.5-13)$$

a z rovníc (8.5-12), (8.5-13) a (8.5-7) vyplýva

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \frac{\bar{v}_i - v_i^0}{RT} \quad (8.5-14)$$

Závislosť aktivitačného súčiniteľa od tlaku sústavy možno vypočítať z rovníc (8.5-14) a (8.5-8).

$$a_i = \gamma_i c_i^n, \quad \ln a_i = \ln \gamma_i + \ln c_i^n$$

Deriváciou podľa tlaku pri stálej teplote a zložení dostaneme

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \frac{\bar{v}_i - v_i^0}{RT} \quad (8.5-15)$$

pretože derivácia $\ln c_i^n$ podľa tlaku pri konštantnom zložení sa rovná nule.

8.5.2 Závislosť fugacity, aktivity a aktivného súčiniteľa od teploty sústavy

V kapitole 8.1 sme odvodili vzťah pre závislosť fugacity čistej zložky od teploty sústavy (8.1-10)

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{h_* - h}{RT^2}$$

Podobným spôsobom možno získať vzťah pre fugacitu zložky v roztoku v závislosti od teploty sústavy

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \frac{\bar{h}_i^* - \bar{h}_i}{RT^2} \quad (8.5-16)$$

kde \bar{h}_i^* , \bar{h}_i sú parciálne mólové entalpie zložky v stave ideálneho plynu prípadne v reálnom stave.

Závislosť aktivity a_i od teploty odvodíme z rovnice (8.5-16). Pre čistú látku (pretože $f_i = f_i^0$ a $\bar{h}_i = h_i^0$) bude

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \frac{h_i^{0*} - h_i^0}{RT^2} \quad (8.5-17)$$

Z rovnice (8.5-16), (8.5-17) a (8.5-7) dostaneme

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \frac{h_i^0 - \bar{h}_i}{RT^2} \quad (8.5-18)$$

pretože pri veľmi nízkom tlaku predpokladáme existenciu ideálneho roztoku, pre ktorý platí $\bar{h}_i^* = h_i^{0*}$.

Závislosť aktivného súčiniteľa od teploty bude pri stálom zložení a vzhľadom na rovnicu (8.5-8) rovná

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \frac{h_i^0 - \bar{h}_i}{RT^2} \quad (8.5-19)$$

8.5.3 Závislosť fugacity, aktivity a aktivného súčiniteľa od zloženia sústavy

Túto závislosť vypočítame z Gibbsovej-Duhemovej rovnice (7.3-6a) (pozri tab. 7.1), podľa ktorej pri stálej teplote a stálom tlaku platí

$$\sum_i n_i dp_i = 0$$

Ak budeme uvažovať 1 mol zmesi, $\sum_i n_i = 1$ mol a teda $n_i = c_i^n = x_i$, rovnica (7.4-6a) potom bude

$$\sum_i x_i dp_i = 0 \quad (8.5-20)$$

Pretože $dp_i = RT \cdot d \ln f_i$, dostaneme ďalej

$$\sum_i x_i d \ln f_i = 0 \quad (8.5-21)$$

Pretože $a_i = f_i/f_i^0$, bude $d \ln a_i = d \ln f_i$ (pretože f_i^0 je konštanta) a tak dostaneme Gibbsovu-Duhemovu rovnicu pre aktivitu

$$\sum_i x_i d \ln a_i = 0 \quad (8.5-22)$$

Ak dosadíme za aktivitu $\gamma_i x_i$ a uskutočníme deriváciu súčinu, dostaneme Gibbsovu-Duhemovu rovnicu pre aktivný koeficient

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (8.5-23)$$

preto, lebo

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{a} \quad \sum_i dx_i = 0$$

Závislosti od zmeny zloženia x_k potom dostaneme z rovníc (8.5-21), (8.5-22) a (8.5-23)

$$\sum_i x_i \frac{\partial \ln f_i}{\partial x_k} = 0 \quad (8.5-24)$$

$$\sum_i x_i \frac{\partial \ln f_k}{\partial x_i} = 0 \quad (8.5-25)$$

$$\sum_i x_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial x_k} = 0 \quad (8.5-26)$$

$$\sum_i x_i \frac{\partial \ln a_k}{\partial x_i} = 0 \quad (8.5-27)$$

$$\sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_k} = 0 \quad (8.5-28)$$

$$\sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial x_i} = 0 \quad (8.5-29)$$

Tieto Gibbsove-Duhemove rovnice môžeme použiť na overenie zistených fugacít, aktivít a aktivitných súčiniteľov, alebo z nich chýbajúcu veličinu pre niektorú zložku dopočítať.

Východiskom pre všetky výpočty sú však numerické hodnoty fugacít. Z nich a z hodnôt fugacity v štandardnom stave potom určíme aktivity a aktivitné súčinitele dôležité na výpočty fázových rovnováh.

8.6 VÝPOČET NUMERICKÝCH HODNÔT FUGACITY ZLOŽIEK V REÁLNYCH ROZTOKOCH

Na výpočet fugacity v závislosti od tlaku budeme integrovať rovnicu (8.5-12) pri stálej teplote a zložení v medziach od veľmi nízkeho tlaku $P^* \rightarrow 0$ (kedy $f_i^* = P_i^* = c_i^{n P^*}$) do skutočného tlaku P , takže dostaneme

$$\ln f_i - \ln f_i^* = \int_{P^*}^P \frac{\bar{v}_i}{RT} dP \quad (8.6-1)$$

Uskutočnime ekvivalentnú úpravu tým, že odčítame na oboch stranách rovnice $\ln P_i$

$$\ln \varphi_i = \int_{P^*}^P \frac{\bar{v}_i}{RT} dP - \ln \frac{P_i}{f_i^*}$$

kde

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i}, \quad \frac{P_i}{f_i^*} = \frac{y_i P}{y_i P^*} = \frac{P}{P^*}, \quad \ln \frac{P}{P^*} = \int_{P^*}^P \frac{1}{P} dP$$

takže

$$\ln \varphi_i = \int_{P^*}^P \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (8.6-2)$$

Ak napíšeme rovnicu (8.6-1) pre fugacitu čistej zložky, dostaneme

$$\ln f_i^0 - \ln f_i^{0*} = \int_{P^*}^P \frac{v_i^0}{RT} dP \quad (8.6-3)$$

Potom odčítaním rovnice (8.6-3) od rovnice (8.6-1) dostaneme

$$\ln \frac{f_i f_i^{0*}}{f_i^0 f_i^*} = \int_{P^*}^P \frac{\bar{v}_i - v_i^0}{RT} dP \quad (8.6-4)$$

Pretože $f_i^{0*} = P^*$ a $f_i^* = P_i^* = y_i P^*$, rovnica (8.6-4) prejde na tvar

$$\ln \frac{f_i}{y_i f_i^0} = \frac{1}{RT} \int_{P^*}^P (\bar{v}_i - v_i^0) dP \quad (8.6-5)$$

Pre ideálny roztok je $\bar{v}_i = v_i^0$ a rovnica (8.6-5) potom bude v tvare

$$\ln \frac{f_i}{y_i f_i^0} = 0$$

teda

$$f_i = f_i^0 y_i$$

čo je v zhode s rovnicou (7.1-1) pre fugacitu zložky v ideálnom roztoku.

Ak chceme použiť stavové rovnice s explicitným vyjadrením tlaku bude vhodnejšie upraviť rovnicu (8.5-1) na iný tvar ako má rovnica (8.5-12), t.j.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T, n_i} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial V} \right)_{T, n_i}$$

kde podľa Maxwellovej rovnice

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T, n_i} = - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$$

Tým sme dostali výsledok

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial V} \right)_{T, n_i} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \quad (8.6-6)$$

Rovnicu integrujeme od stavu $P^* \rightarrow 0$ ($V^* \rightarrow \infty$) do stavu $P(V)$.

$$\ln f_i - \ln f_i^* = - \frac{1}{RT} \int_{V^*}^V \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dV \quad [T, n_i]$$

Na oboch stranách rovnice opäť odčítame výraz $\ln P_i$

$$\ln \varphi_i = - \frac{1}{RT} \int_{V^*}^V \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dV - \ln \frac{P_i}{f_i^*}$$

pričom

$$\frac{P_i}{f_i^*} = \frac{y_i P}{y_i P^*} = \frac{z n RT V^*}{V n RT} = z \frac{V^*}{V}$$

takže

$$\ln \frac{P_i}{f_i^*} = \ln z + \ln \frac{V^*}{V} = \ln z + \int_{V^*}^V \frac{1}{V} dV$$

Celkove potom

$$\ln \varphi_i = - \frac{1}{RT} \int_{V^*}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (8.6-7)$$

kde φ_i je fugacitný súčiniteľ zložky v roztoku,
 V - celkový objem zmesi,
 z - kompresibilitný súčiniteľ zmesi.

Aby sme mohli rovnicu (8.6-7) integrovať, treba poznať parciálnu deriváciu tlaku podľa látkového množstva i -tej zložky. Túto deriváciu vypočítame napr. zo stavovej rovnice s explicitne vyjadreným tlakom. Ak použijeme Redlichovu-Kwongovu rovnicu

$$P = \frac{n RT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V(V + nb)T^{0,5}} \quad (8.6-8)$$

Pre zmes súlátkové konštanty a , b dané rovnicou (3.3-16), t.j.

$$a = \left(\sum_i y_i \sqrt{a_i} \right)^2 = \left(\frac{n_1}{n} \sqrt{a_1} + \frac{n_2}{n} \sqrt{a_2} + \dots \right)^2$$

$$b = \sum_i y_i b_i = \sum_i \frac{n_i}{n} b_i$$

Pri výpočte parciálnej derivácie $(\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j}$ z rovnice (8.6-8) bude teda premennou látkové množstvo n_i . Funkciou zloženia sú látkové konštanty a , b a celkové látkové množstvo n .

Po vypočítaní parciálnej derivácie a integrácie podľa rovnice (8.6-7) získame vzťah na výpočet fugacitného súčiniteľa φ_i .

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{b_i}{v-b} - \ln z + \frac{ab_i}{RT^{1,5} b^2} \left(\ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right) - \frac{2 \sum_j y_j a_j}{RT^{1,5} b} \ln \frac{v+b}{v} \quad (8.6-9)$$

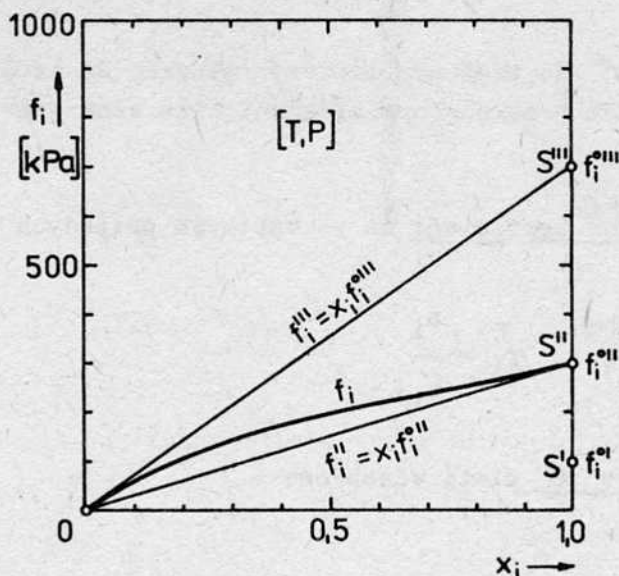
8.7 VÝPOČET AKTIVITY A AKTIVITNÉHO SÚČINITEĽA

Štandardný stav na výpočet aktivity a aktivitného súčiniteľa môžeme všeobecne voliť ľubovoľne. Ustálila sa však voľba podľa nasledujúcich zásad.

Ako štandardnú teplotu volíme teplotu sústavy a štandardný tlak volíme buď tlak 100 kPa, tlak sústavy alebo tlak pár (tenziu pár) zložky pri štandardnej teplote. Skupenstvo štandardného stavu volíme spravidla totožné so skupenstvom fázy (roztoku), v ktorej je látka v sústave prítomná (pre každú zložku potrebujeme toľko štandardných stavov, v koľkých fázach sa vyskytuje).

Na obr. 8.4 je priebeh fugacity zložky f_i v reálnom roztoku (určenej niektorou metódou podľa kap. 8.6) v závislosti od zloženia (mólového zlomku) zložky v roztoku. Body S^I , S^{II} , S^{III} označujú zvolené štandardné stavy, s ktorými budeme ďalej počítať.

Štandardný stav S^I charakterizuje teplota sústavy, tlak $P_0 = 100$ kPa a skupenstvo fázy. Hodí sa na výpočty plynných fáz, pri ktorých predpokladáme v štandardnom stave správanie sa ideálneho plynu. Fugacita čistej zložky v tomto štandardnom stave sa rovná tlaku



Obr. 8.4

Priebeh fugacity zložky v reálnom roztoku a štandardné stavy

$$f_i^{oI} = P_o (= 100 \cdot 10^3 \text{ Pa}) \quad (8.7-1)$$

Štandardný stav S'' je určený teplotou, tlakom a skupenstvom roztoku (fázy). Fugacita čistej zložky v tomto štandardnom stave sa rovná fugacite čistej zložky pri teplote a tlaku sústavy

$$f_i^{oII} = f_i^o$$

Štandardný stav S'' leží na priamke ideálneho roztoku

$$f_i^{II} = x_i f_i^{oII} \quad (8.7-2)$$

ktorá je dotyčnicou ku krivke reálnej fugacity f_i v bode $x_i = 1$. V oblasti, kde sa $x_i \rightarrow 1$ je $f_i \rightarrow f_i^{oII}$, t.j. fugacita zložky v reálnom roztoku sa blíži fugacite zložky v ideálnom roztoku prípadne až k fugacite čistej zložky v štandardnom stave S'' .

Štandardný stav S''' leží na priamke ideálneho roztoku

$$f_i = x_i f_i^{oIII} \quad (8.7-3)$$

ktorá je dotyčnicou ku krivke reálnej fugacity v bode $x_i = 0$. V oblasti, kde sa $x_i \rightarrow 0$ je $f_i \rightarrow f_i^{oIII}$, t.j. fugacita zložky v reálnom roztoku sa blíži k fugacite zložky v ideálnom roztoku (v zriedenom roztoku). Fugacitu počítame tak, ako by išlo o ideálny roztok so štandardnou fugacitou f_i^{oIII} . Fugacita f_i^{oIII} je však len hypotetická; zložka ju nemôže nikdy dosiahnuť.

Standardný stav S''' je tiež hypotetickým stavom. Je to štandardný stav vzťahovaný na roztok v nekonečnom zriedení, nie však stav nekonečne zriedeného roztoku.

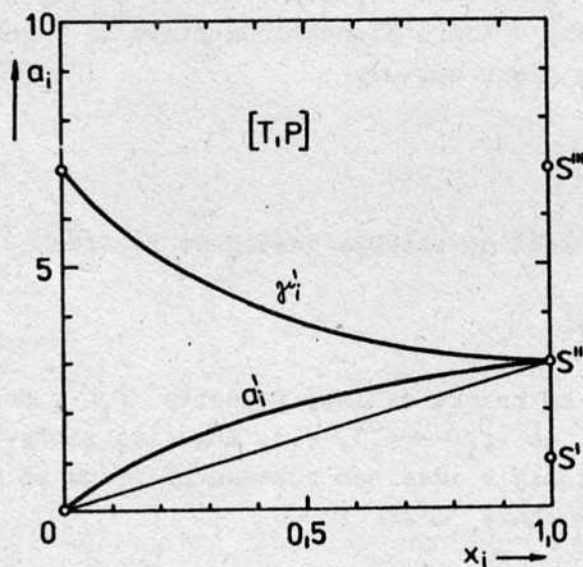
Aktivita a aktivitný koeficient sa vo všetkých prípadoch vypočítajú z rovníc

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}, \quad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

Pre štandardný stav S' platí všeobecne

$$a'_i = \frac{f_i}{f_i^{0'}} = \frac{f_i}{P_0} \quad (8.7-4)$$

$$\gamma'_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{P_0 x_i} \quad (8.7-5)$$



Obr. 8.5

Priebeh aktivity a'_i , aktivitného koeficientu γ'_i (vzhľadom na štandardný stav S')

Priebeh kriviek a'_i a γ'_i v závislosti od x_i je na obr. 8.5. Pre $x_i \rightarrow 0$ bude však podľa rov. (8.7-3) $f_i = x_i f_i''' = x_i f_i^{0'''}$, takže

$$a'_i = x_i \frac{f_i^{0'''}}{P_0} \quad (8.7-6)$$

$$\gamma'_i = \frac{f_i^{0'''}}{P_0} \quad (8.7-7)$$

Pre $x_i \rightarrow 1$ platí podľa rovnice (8.7-2) $f_i = x_i f_i^{0''}$, teda

$$a'_i = x_i \frac{f_i^{0''}}{P_0} \quad (8.7-8)$$

$$\gamma'_i = \frac{f_i^{0''}}{P_0} \quad (8.7-9)$$

Pre štandardný stav S'' platí všeobecne

$$a''_i = \frac{f_i}{f_i^{0''}} \quad (8.7-10)$$

$$\gamma''_i = \frac{a''_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^{0''} x_i} \quad (8.7-11)$$

Priebeh kriviek a''_i a γ''_i v závislosti od x_i je na obr. 8.6. Pre $x_i \rightarrow 0$

$$a''_i = x_i \frac{f_i^{0'''}}{f_i^{0''}} \quad (8.7-12)$$

$$\gamma''_i = \frac{f_i^{0'''}}{f_i^{0''}} \quad (8.7-13)$$

a pre $x_i \rightarrow 1$

$$a''_i = x_i \frac{f_i^{0''}}{f_i^{0''}} = x_i \quad (8.7-14)$$

$$\gamma''_i = 1 \quad (8.7-15)$$

Pre štandardný stav S''' platí všeobecne

$$a'''_i = \frac{f_i}{f_i^{0'''}} \quad (8.7-16)$$

$$\gamma_i^{\text{III}} = \frac{a_i^{\text{III}}}{x_i} \quad (8.7-17)$$

Pre $x_i \rightarrow 0$ teda

$$a_i^{\text{III}} = x_i \frac{f_i^{\text{OIII}}}{f_i^{\text{OIII}}} = x_i \quad (8.7-18)$$

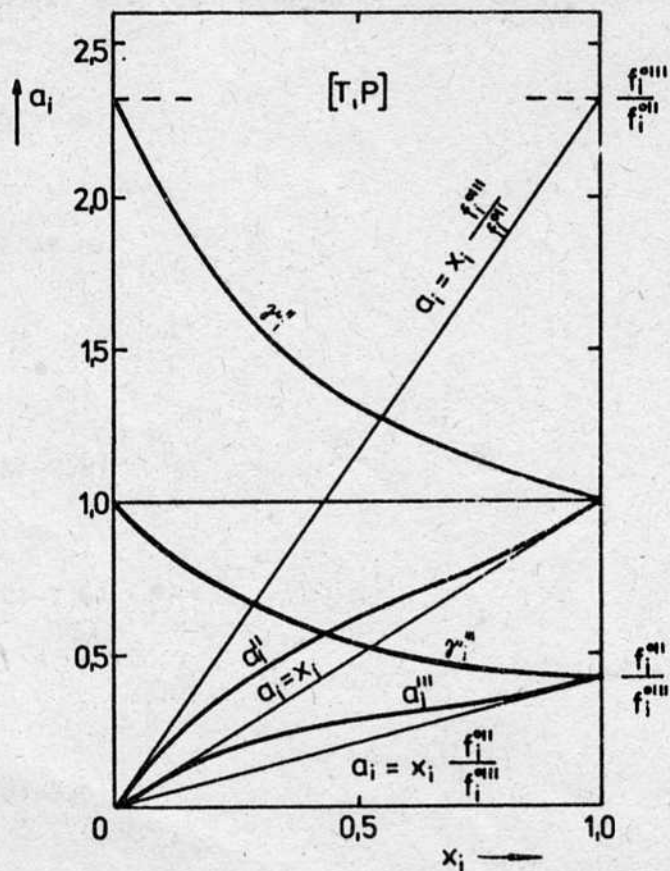
$$\gamma_i^{\text{III}} = 1 \quad (8.7-19)$$

a pre $x_i \rightarrow 1$

$$a_i^{\text{III}} = x_i \frac{f_i^{\text{OII}}}{f_i^{\text{OIII}}} \quad (8.7-20)$$

$$\gamma_i^{\text{III}} = \frac{f_i^{\text{OII}}}{f_i^{\text{OIII}}} \quad (8.7-21)$$

Krivky aktivít a_i^{III} a aktivných súčiniteľov γ_i^{III} vzťahovaných na štandardný stav S^{III} sú opäť na obr. 8.6.



Obr. 8.6

Priebeh aktivít a_i^{I} , a_i^{II} a aktivných koeficientov γ_i^{I} , γ_i^{II} , γ_i^{III} (vzhľadom na štandardný stav S^{I} , S^{II})

Z predchádzajúcich rovníc vyplýva, že na výpočet aktivít a aktivitných súčiniteľov nemusíme poznať hodnoty fugacity v celom rozsahu koncentrácie.

Pomer medzi aktivitami vzťahovanými na rôzne štandardné stavy môžeme získať, ak fugacitu zložky v roztoku f_i vyjadríme pomocou aktivít vzťahovaných na rôzne štandardné stavy, t.j.

$$f_i = a_i' f_i^{o'} = a_i'' f_i^{o''} = a_i''' f_i^{o'''} \quad (8.7-22)$$

a teda

$$\frac{a_i'}{a_i''} = \frac{f_i^{o''}}{f_i^{o'}} \quad \left(= \frac{\gamma_i'}{\gamma_i''} \right) \quad (8.7-23)$$

$$\frac{a_i''}{a_i'''} = \frac{f_i^{o'''}}{f_i^{o''}} \quad \left(= \frac{\gamma_i''}{\gamma_i'''} \right) \quad (8.7-24)$$

Tieto pomery sú konštantné, určené len hodnotami fugacít zložky v štandardných stavoch. Ak poznáme priebeh aktivity na jeden štandardný stav, z rovnice (8.7-23) alebo (8.7-24) môžeme vypočítať priebeh aktivity voči inému štandardnému stavu.

Podiel $f_i^{o''}/f_i^{o'''}$, ktorý sa súčasne rovná aktivitnému súčiniteľu γ_i'' pri nekonečnom zriedení ($x_i \rightarrow 0$), môžeme určiť extrapoláciou tohto aktivitného súčiniteľa na nulovú koncentráciu.