

6. ZADATAK

Izračunati fugacitet CO₂ pri temperaturi od 100 °C i tlaku od 100 MPa: uz pretpostavku da se plin pri tim uvjetima vlada prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja

Molarni volumen iznosi $v=5,51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Podaci:

$T_K=304,1 \text{ K}$; $p_K=73,8 \text{ bara}$

Fugacitet

Gibbsova energija – mjera odstupanja od ravnotežnog stanja u zatvorenim sustavima uz $p, T = \text{konst.}$

$$g = u + pv - Ts \quad (h = u + pv)$$

$$dg = vdp - sdT$$

Za stalnu temperaturu:

$$(dg)_T = vdp$$

$$g - g^\circ = \int_{p^\circ}^p vdp$$

Za idealni plin:

$$(dg)_T^{\text{ig}} = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Za realni plin:

$$(dg)_T = RT d \ln f \qquad f^{\text{ig}} = p$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ} \qquad \lim_{p \rightarrow 0} f = p$$

Fugacitet – korigirani tlak

Posljedica neidealnosti plina

Računa se iz volumetrijskih svojstava

Razlika realnog i idealnog stanja:

$$(dg)_T - (dg)_T^{\text{ig}} = RT d \ln f - RT d \ln p$$

$$g - g^{\text{ig}} = RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \varphi$$

Koeficijent fugaciteta!!!

Gibbsova energija realnih plinova (kasnije kapljevina i krutina) izračunava se s obzirom na standardno stanje realnog plina pri temperaturi sustava i tlaku od 1 atm, kojemu se pridružuje iznos fugaciteta od 1 atm.

Na taj način postaje moguće izračunati iznos fugaciteta

Fugacitet – volumetrijsko svojstvo

Iz definicije fugaciteta:

$$vdp = RTd \ln f$$

$$\ln \frac{f}{f^\circ} = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p v(p) dp$$

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p \left[v(p) - \frac{RT}{p} \right] dp$$

a) Zadatak:



$$p = 100 \text{ MPa} = 10^8 \text{ Pa}$$

$$T = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K}$$

$$v = 5,51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

v je ovdje zadan samo radi kratkoće zadatka
u načelu, izračunava se iz iste jednadžbe stanja kao i
fugacitet, **iterativnim postupcima**:

$$v = f(p, T)$$

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

$$a = \frac{27R^2T_K^2}{64p_K} = \frac{27 \cdot 8,314^2 \cdot 304,1^2}{64 \cdot 73,8 \cdot 10^5} = 0,3654$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K} = \frac{8,314 \cdot 304,1}{8 \cdot 73,8 \cdot 10^5} = 4,282 \cdot 10^{-5}$$

$$\ln f = \ln \frac{8,314 \cdot 373,15}{5,51 \cdot 10^{-5} - 4,282 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ \frac{4,282 \cdot 10^{-5}}{5,51 \cdot 10^{-5} - 4,282 \cdot 10^{-5}} -$$

$$- \frac{2 \cdot 0,3654}{8,314 \cdot 373,15 \cdot 5,51 \cdot 10^{-5}}$$

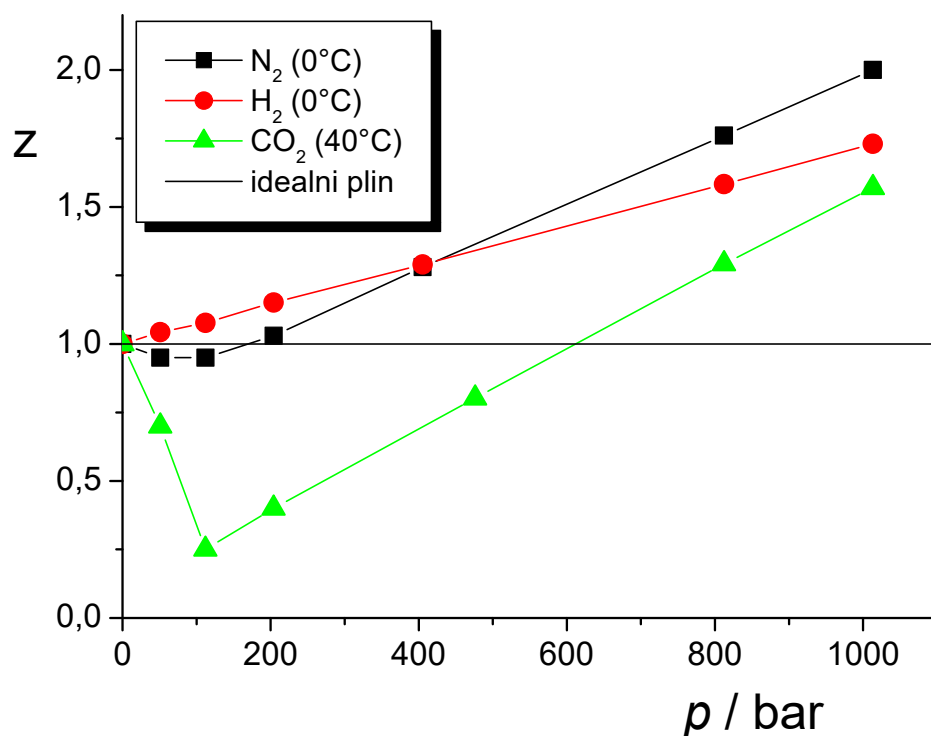
Velika gustoća plina, mali volumen!

$$\ln f = 19,347 + 3,487 - 4,275$$

$$\ln f = 18,559$$

$$f = 114,8 \text{ MPa}$$

Pozitivno odstupanje fugaciteta od tlaka pri visokim tlakovima



Druge jednadžbe stanja:

RK

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z$$

SRK

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a\alpha(T)}{bRT} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z$$

PR

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a\alpha}{bRT} \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} + (z-1) - \ln z$$

Definicije:

$$f = \varphi p$$

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