# TERMODYNAMIKA SYSTÉMŮ
## S VÝZNAMNOU PLOCHOU FÁZOVÉHO ROZHRANÍ

### Spojené formulace I. a II. věty termodynamické

$$\begin{aligned} dU &= T\,dS - p\,dV + g\,dA + \Sigma\,\mu_i\,dn_i \\ dH &= T\,dS + V\,dp + g\,dA + \Sigma\,\mu_i\,dn_i \\ dF &= -S\,dT - p\,dV + g\,dA + \Sigma\,\mu_i\,dn_i \\ dG &= -S\,dT + V\,dp + g\,dA + \Sigma\,\mu_i\,dn_i \end{aligned}$$

### Termodynamická definice mezifázové energii

$$g = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_i}$$

Mezifázová energie je rovna pro *izotermicko-izochorické* děje Helmholtzově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní, pro *izotermicko-izobarické* děje Gibbsově energii vztažené na jednotku plochy fázového rozhraní. Děje za konstantní entropie se běžně nevyskytují.

***celková mezifázová energie*** $s$ = součet práce $g$ a tepla $Q^s$

- $[T, V]$ ***změna vnitřní energie***
- $[T, p]$ ***změna entalpie***

způsobené jednotkovou změnou plochy fázového rozhraní

(obě veličiny mají prakticky stejné hodnoty; jedna z fází je vždy kondenzovaná, proto jsou velmi málo ovlivňované tlakem). Z předchozích vztahů dostaneme

$$s = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T + g = Q^s + g$$

***Změna entropie*** při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní - pomocí měřitelné veličiny – teplotní závislosti mezifázové energie

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_A$$

***teplo $Q^s$ vyměněné s okolím*** při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní:

$$Q^s = T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -T\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_A.$$

## Povrchové napětí s teplotou vždy klesá

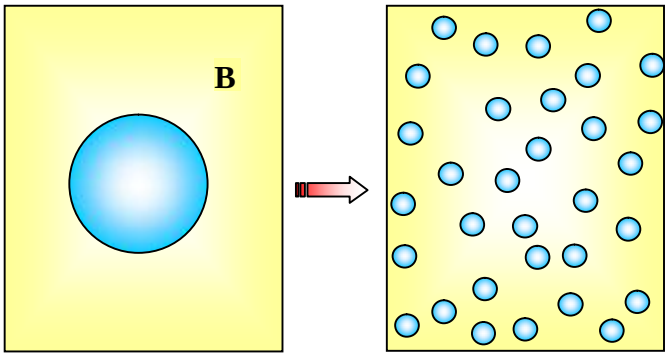
$\Longrightarrow$ ***změna entropie je kladná*** $(\partial S/\partial A)_T > 0$ (slabě závisí na povaze látky, pro mnoho látek se blíží hodnotě 0,1 mJ m$^{-2}$ K$^{-1}$). Zvětšení entropie v povrchové vrstvě čisté kapaliny je možno vysvětlit větší pohyblivostí molekul v povrchové vrstvě ve srovnání s vnitřkem fáze.

## Závislost mezifázového napětí na teplotě záleží na rozpustnosti

$(\partial g/\partial T)_A < 0$, $(\partial S/\partial A)_T > 0$ s rostoucí teplotou entropie roste (roste vzájemná rozpustnost - neuspořádanost)

$(\partial g/\partial T)_A > 0$, $(\partial S/\partial A)_T < 0$ s rostoucí teplotou entropie klesá –klesá rozpustnost, zvyšuje se vzájemná orientace molekul ve fázovém rozhraní

**1 ! 3.** Empirická rovnice $g_{DB} = 35{,}6 + 0{,}015\cdot(t - 20)$ popisuje závislost mezifázového napětí (mN m$^{-1}$) na teplotě (°C) v systému dvou nemísitelných kapalin D a B o hustotách $r_D = 1{,}075$ g cm$^{-3}$ a $r_B = 1{,}08$ g cm$^{-3}$). Vypočítejte množství tepla, množství práce a celkovou mezifázovou energii při rozptýlení kapky kapaliny D o hmotnosti 67 g do 1000 g kapaliny B při teplotě 24°C ve formě kapiček o poloměru 0,6 mm.




Řešení:

$$g_{DB} = 35{,}6 + 0{,}015\cdot(t-20)\ \text{mN m}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t} = 0{,}015\ \text{mN m}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

kapka kapaliny D o hmotnosti $m_D$ = 67g má objem

$$V_D = \frac{m_D}{r_D} = \frac{67\cdot 10^{-3}}{1075} = 62{,}326\cdot 10^{-3}\ \text{m}^3$$

odtud poloměr $$r_D = \sqrt[3]{\frac{3V_D}{4p}} = \sqrt[3]{\frac{3\cdot 62{,}326\cdot 10^{-3}}{4p}} = 0{,}0246\ \text{m}$$

a plocha povrchu kapky $A_1 = 4p\ r_1^2 = 4p\cdot 0{,}0246^2 = 0{,}0076\ \text{m}^2$

nově vytvořené fázové rozhraní: $A_2 = N\cdot 4p\ r^2$

počet kapek: $N = \dfrac{m_D}{m_{\text{jedné kapky}}} = \dfrac{m_D}{r_D\cdot\frac{4}{3}p\ r^3}$

$$A_2 = \frac{m_D}{r_D\cdot\frac{4}{3}p\ r^3}\cdot 4p\ r^2 = \frac{3\,m_D}{r_D\cdot r} = \frac{3\cdot 67\cdot 10^{-3}}{1075\cdot 0{,}6\cdot 10^{-3}} = 0{,}3116\ \text{m}^2$$

plocha fázového rozhraní vzroste o

$$\Delta A = A_2 - A_1 = 0{,}3116 - 0{,}0076 = 0{,}304\ \text{m}^2$$

Při $t$ = 24 °C je $g_{DB} = 35{,}6 + 0{,}015\cdot(24-20) = 35{,}66\ \text{mN m}^{-1}$

Mezifázová energie (práce) :

$$W^s = g\cdot\Delta A = 35{,}66\cdot 10^{-3}\cdot 0{,}304 = 11{,}145\cdot 10^{-3}\ \text{J} = \underline{11{,}145\ \text{mJ}}$$

Teplo

$$Q^s = -T\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_A\cdot\Delta A = -297{,}15\cdot 0{,}015\cdot 10^{-3}\cdot 0{,}304 = -1{,}355\cdot 10^{-3}\ \text{J} = \underline{-1{,}355\ \text{mJ}}$$

kde $\left(\dfrac{\partial g}{\partial T}\right)_A = \left(\dfrac{\partial g}{\partial t}\right)_A = 0{,}015\cdot 10^{-3}\ \text{mJ K}^{-1}$

Celková mezifázová energie

$$s = Q^s + W^s = -1{,}355 + 11{,}145 = \underline{9{,}79\ \text{mJ}}$$