

Matematické osvězení – funkce jedné proměnné1/22
AB02

$$\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R} \quad f(x) / \quad f=f(x) / \quad y=y(x)$$

Malá změna

$$y(x+dx) = y(x) + \frac{dy}{dx} dx$$

neboli

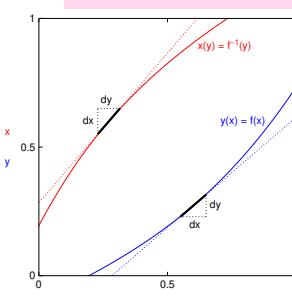
$$dy = \frac{dy}{dx} dx$$

Derivace inverzní funkce $x = x(y)$:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\frac{dy}{dx}}$$

 $f = f(x, y, z, \dots)$, parcální derivace:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z,\dots}$$

příklad v matematickém stylu:
 $f := x \in \mathbb{R} \rightarrow \begin{cases} x^2 & \text{pro } x > 0 \\ 0 & \text{pro } x \leq 0 \end{cases}$ **Příklad**Modul objemové pružnosti vody je $B_T = 2.15 \text{ GPa}$. Kolik váží litr mořské vody na dně Mariánského příkopu (11 km)? Hustota mořské vody za normálního tlaku je $\rho_0 = 1024 \text{ kg m}^{-3}$. Předpokládejte konstantní teplotu.**Řešení s inženýrskou přesností**

$$\Delta p = \rho g h = 11000 \text{ m} \times 1024 \text{ kg m}^{-3} \times 9.81 \text{ m s}^{-2} = 1.105 \times 10^8 \text{ Pa}$$

$$B_T = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \approx \rho \frac{\Delta p}{\Delta \rho}$$

$$\Delta \rho = \rho \frac{\Delta p}{B_T} = 1024 \text{ kg m}^{-3} \times \frac{1.105 \times 10^8 \text{ Pa}}{2.15 \times 10^9 \text{ Pa}} = 53 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\rho = \rho_0 + \Delta \rho = 1024 \text{ kg m}^{-3} + 53 \text{ kg m}^{-3} = 1077 \text{ kg m}^{-3}$$

$$B_T \Delta \rho = \rho^2 g dh$$

$$\int_0^h \frac{d\rho}{\rho^2} = \int_0^h \frac{g}{B_T} dh$$

$$\left[\frac{1}{\rho} \right]_0^h = \frac{g}{B_T} h$$

„Přesné“ řešení za předpokladu $B_T = \text{const}$

$$B_T dh = \rho dp, \quad dp = \rho g dh$$

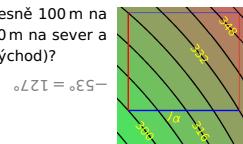
$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} - \frac{gh}{B_T} = 1079 \text{ kg m}^{-3}$$

Matematické osvězení – derivace implicitní funkce2/22
AB02Funkce dvou proměnných $z = z(x, y)$. Definujeme $y(x)$ tak, že $z(x, y(x)) = 0$ (stručně $z(x, y) = 0$).

$$dz = z(x+dx, y+dy) - z(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}$$

neboli (Eulerovo fetězové pravidlo, „rovnice 90% termodynamiky“):

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$$

Příklad. Xaver a Yvetta si hrály na horách s GPS. Xaver ušel přesně 100 m na východ (měřeno vodorovně) a vystoupal o 32 m. Yvetta ušla 100 m na sever a vystoupala 24 m. Jaký úhel svírá vrstevnice s osou x (tj. západ-východ)?**Řešení.** $\tan \alpha = -\frac{32/100}{24/100} \Rightarrow \alpha = -53^\circ + k180^\circ$ **Stavová rovnice obecně**3/22
AB02

Ideální plyn:

$$pV = nRT \quad \text{nebo} \quad pV_m - RT = 0 \quad \text{nebo} \quad p = \frac{RT}{V_m}$$

Obecně (do nádoby daného objemu v termostatu dámme homogenní tekutinu a měříme tlak):

$$f(p, T, V, n) = 0 \quad \text{nebo} \quad f(p, T, V_m) = 0 \quad \text{nebo} \quad p = p(T, V_m)$$

Směs – ideální plyn:

$$p = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i = \frac{RT}{V_m} \sum_{i=1}^k x_i$$

Obecně:

$$f(p, T, V, n_i) = 0 \quad \text{nebo} \quad f(p, T, V_m, x_i) = 0 \quad \text{nebo} \quad p = p(T, V_m, x_i)$$

angl. equation of state, zkratky EOS, EoS; přesněji též „termická stavová rovnice“

Zobecení: $(p, V) \rightarrow$ (intenzita magnetického pole, magnetizace) ...

Pro kondenzovanou fází je vhodné použít derivace, které jsou zhruba konstantou v jistém oboru →

Popis stavového chování tekutin: roztažnost4/22
AB02

Koeficient izobarické objemové teplotní roztažnosti (isobaric volumetric thermal expansion coefficient)

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

Rozměr: K^{-1} Ideální plyn: $\alpha_p = 1/T$

$$\alpha_p = \frac{1}{nRT/p} \left(\frac{\partial nRT/p}{\partial T} \right)_p = \frac{nR/p}{nRT/p} = \frac{1}{T}$$

Pro pevné látky se používá koeficient izobarické teplotní délkové (lineární) roztažnosti

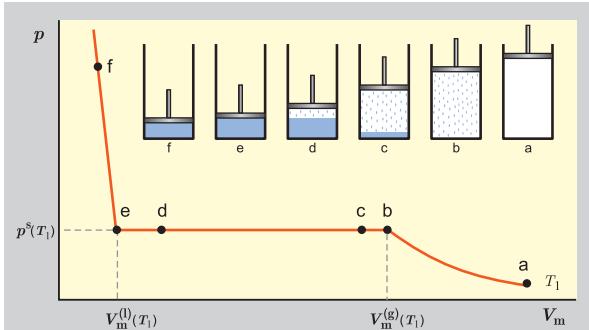
$$\alpha_p^{1D} = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$$

Platí

$$\alpha_p = 3\alpha_p^{1D}$$

Odvodíme pro krychli, $V = l^3$:

$$\alpha_p = \frac{1}{l^3} \left(\frac{\partial l^3}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{l^3} \times 3l^2 \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = 3\alpha_p^{1D}$$

Reálná tekutina: izotermia[simul/ArVLE/showsh] 9/22
AB02simulace: „useknutý“ LJ model argonu, $N = 3000$, $T = 120 \text{ K}$ a 160 K **Stlačitelnost (kompresibilita) a modul pružnosti**5/22
AB02

Koeficient objemové izotermické stlačitelnosti (isothermal compressibility)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{m/V} \left(\frac{\partial (m/V)}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Rozměr: Pa^{-1} , bar^{-1} , MPa^{-1} , ...Ideální plyn: $\kappa_T = 1/p$ **Modul objemové izotermické pružnosti (bulk modulus), též K_T , K , B**

$$B_T = \frac{1}{\kappa_T} = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$$

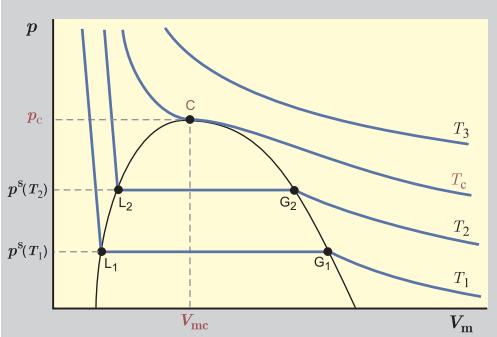
Rozměr: Pa, bar, GPa, ...

Ideální plyn: $B_T = p$

ocel: 160 GPa, voda: 2.2 GPa, MeOH: 0.82 GPa

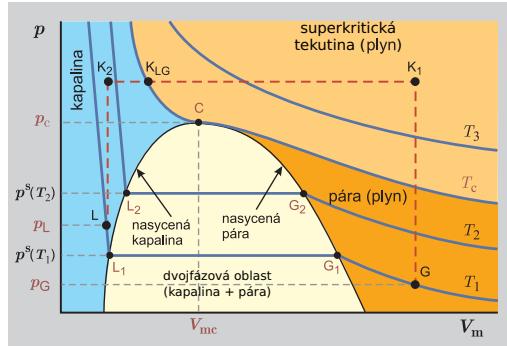
Koeficient izochorické rozpínavosti (méně používaný)

$$\beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = B_T \alpha_p$$

Všechny tyto koeficienty (α_p , κ_T , B_T , ...) jsou intenzivní veličiny**Reálná tekutina: izotermu**[nsk/plot3d.sh] 10/22
AB02

Reálná tekutina: p - V - T diagram

11/22
AB02



Teorém korespondujících stavů (dvoukonstantový)

16/22
AB02

$$\text{Redukovaná teplota: } T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$\text{Redukovaný tlak: } p_r = \frac{p}{p_c}$$

$$\text{Redukovaný objem (Nelson, Obert): } V_r = \frac{V_m p_c}{R T_c} \quad \text{Toto } V_r \neq \frac{V_m}{V_{m,c}}$$

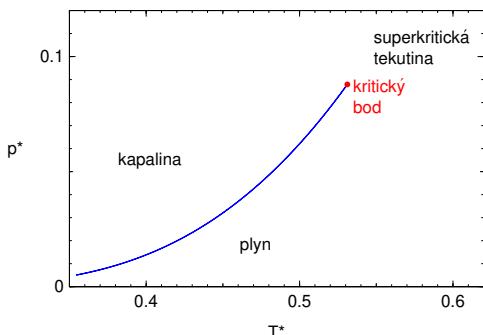
Mají-li dvě látky, atž už v plynném nebo v kapalném skupenství, stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak, mají i stejný redukovaný objem (a kompresibilitní faktor).



Dobře funguje jen pro příbuzné látky.

Reálná tekutina: p - T diagram

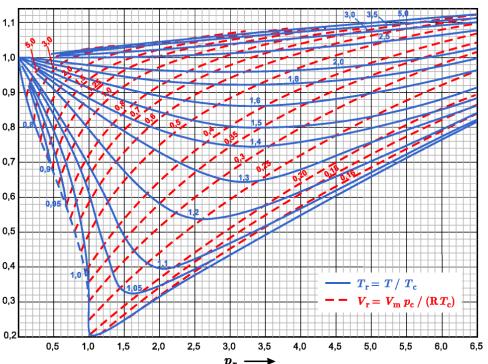
[nsk/plot3d.sh] 12/22
AB02



Generalizovaný diagram Nelsona a Oberta

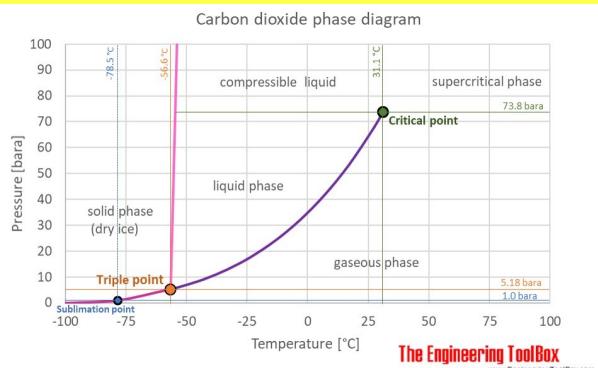
17/22
AB02

vhodný pro nepolární plyny



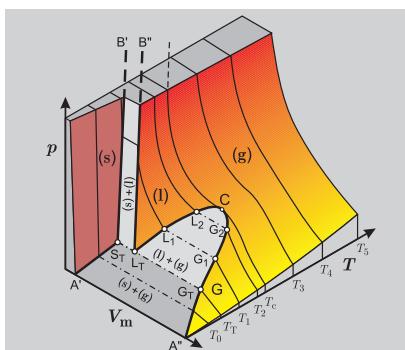
Oxid uhličitý: úplný p - T diagram

13/22
AB02



Reálná látka: p - V - T diagram

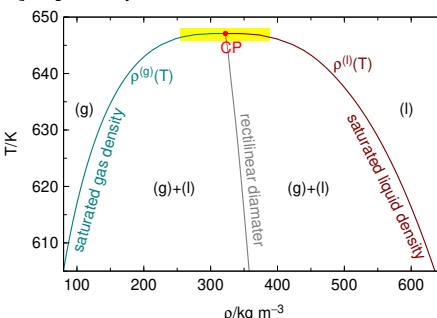
14/22
AB02



Kritický bod = „bod, kde nelze rozlišit kapalinu a páru“

19/22
AB02

T - ρ diagram vody blízko kritického bodu (CP):



Kritický exponent β je **univerzální** pro každý kritický bod (směs kapalin, Curieův bod přechodu paramagnet-ferromagnet za nulového pole, ...).

4D Isingův model: $\beta = 1/2$
3D Isingův model: $\beta = 0.326419(3)$
2D Isingův model: $\beta = 1/8$

Guggenheim (1945) empiricky:

$$\frac{\rho^{(l)}}{\rho_c} = 1 + a(1 - T_r) + b(1 - T_r)^{1/3}$$

látka	a	b
methan	0.670	1.787
dusič	0.771	1.766
n-butanol	0.999	1.783

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i260057a038>

$$\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \approx \text{const}(T - T_c)^\beta \text{ pro } T \nearrow T_c, \text{ kde } \beta \approx 1/3 \text{ je kritický exponent}$$

Kritický bod

15/22
AB02

Kritický bod pro čistou látku je dán hodnotami tlaku, teploty a (molárního) objemu, p_c , T_c a $V_{m,c}$. $V_{m,c}$ se hůře měří (větší chyba)!

látka	T_c/K	p_c/MPa	$V_{m,c}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	z_c
He	5.19	0.227	57.8	0.304
H ₂	33.0	1.294	65.5	0.309
Ar	150.8	4.87	75.0	0.291
N ₂	126.2	3.39	89.4	0.290
CO ₂	304.2	7.38	94.3	0.275
SF ₆	318.7	3.76	198	0.281
H ₂ O	647.10	22.06	56.0	0.230

$$\text{Kritický kompresibilitní faktor: } z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{R T_c}$$

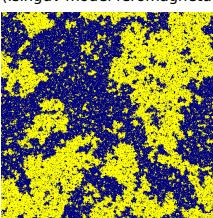
Kritický bod

[showvisi; simolant-N500 -PT=0.85,rho=0.3,bc=2] 20/22
AB02

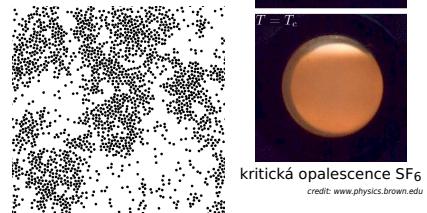
- Kritická fáze má **nekonečnou kompresibilitu** a obsahuje **fluktuace hustoty** (které mají univerzální statistické vlastnosti) a projevují se **kritickou opalescencí**.

Rovnováha se ustavuje pomalu (*critical slowing down*)

2D mrížkový plyn
(Isingův model feromagnetu):



2D molekuly:



$T < T_c$
 $T = T_c$
kritická opalescence SF₆
credit: www.physics.brown.edu

Vsvuka: klasifikace fázových přechodů

[pic/klas.sh] + 21/22
AB02

- 1. řádu (*first-order*), též 1. druhu: nespojitá 1. derivace G, F aj., tj. skok v entalpii, hustotě aj.; příklady: krystalizace, tání, var, sublimace
- (Ehrenfest) n -tého řádu: nespojitá n -tá derivace G, F
- spojité (*continuous*), též 2. řádu:
 - divergence 2. derivace: kritický bod kapalina–pára, Curieův bod lambda-přechod He, některé tekuté krystaly perkolace
 - všechny derivace spojité (Kosterlitz-Thouless, Nobelova cena 2016):
např.: $f(x) = \begin{cases} e^{-1/x} & \text{pro } x > 0 \\ 0 & \text{pro } x \leq 0 \end{cases}$: XY model, 2D s +/- excitacemi
 - ...

Zeskelnění (*glass transition*) = viskozita $> 10^{12}$ Pa s, **není fázový přechod**.

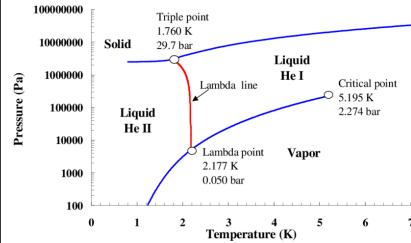
Vznik micel (v CMC) **není fázový přechod**.

Krystalizace micel (do laminární/fibrilární fáze) **je fázový přechod 1. druhu**.

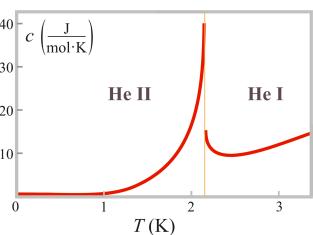
S jistotou nevíme, jakého typu je krystalizace tuhých disků (asi 1. druhu).

Helium 4

p-T diagram:



tepelná kapacita



credit: Christine Darve

credit: Mpfiz, CC0, via Wikimedia Commons