

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

● Malá změna

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

neboli

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

● Derivace inverzní funkce $x = x(y)$:

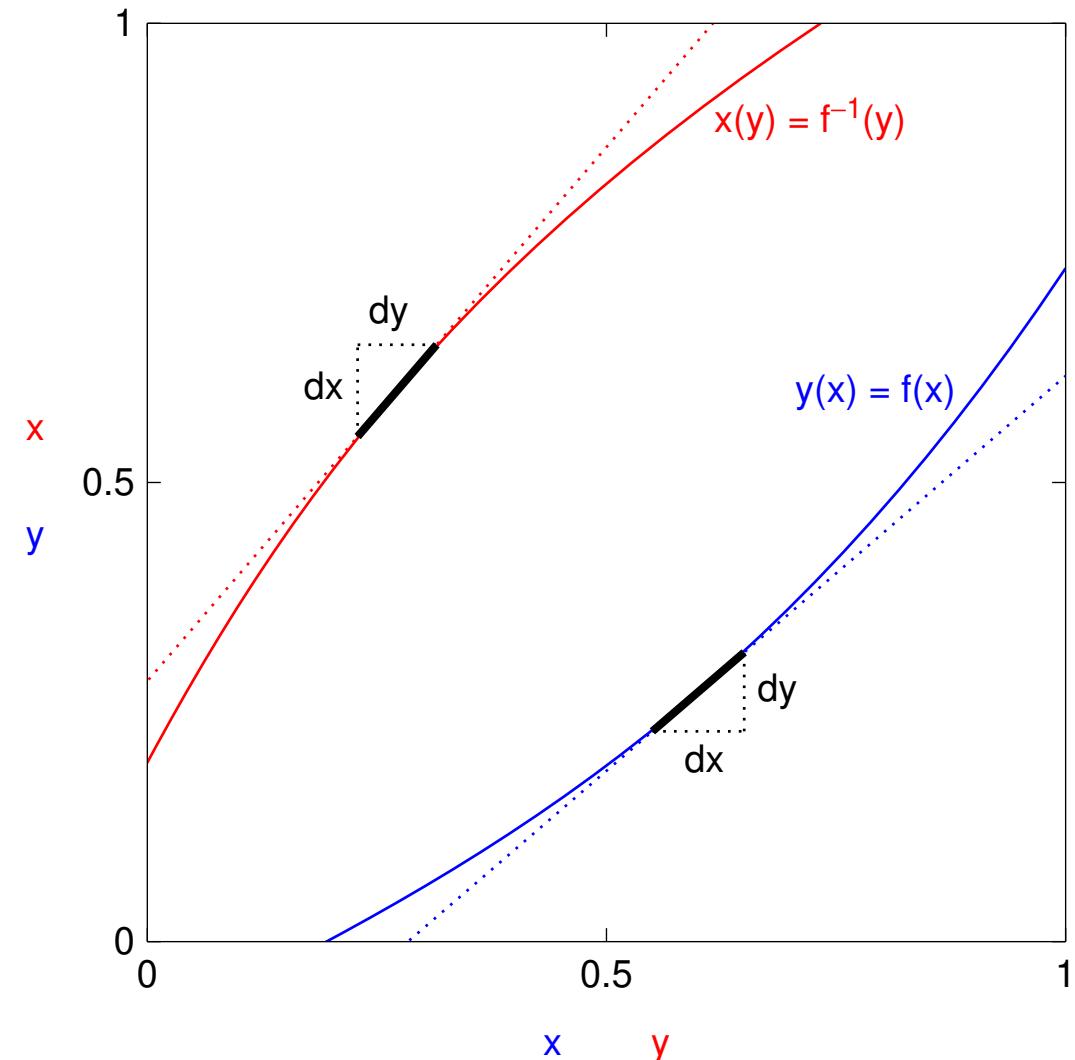
$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\frac{dy}{dx}}$$

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

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

příklad v matematickém stylu:

$$f := x \in \mathbb{R} \rightarrow \begin{cases} x^2 & \text{pro } x > 0 \\ 0 & \text{pro } x \leq 0 \end{cases}$$



Funkce dvou proměnných $z = z(x, y)$. Definujeme $y(x)$ tak, že $z(x, y(x)) = 0$ (stručně $z(x, y) = 0$).

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

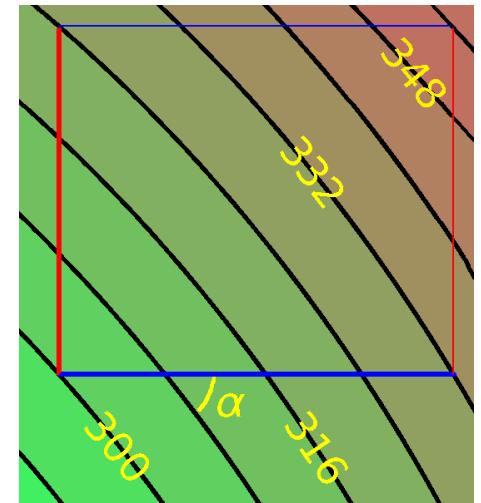
neboli (Eulerovo řetězové pravidlo, „rovnice 90% termodynamiky“):

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

Příklad. Xaver a Yvetta si hráli 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)?

$$-53^\circ = 127^\circ$$

Řešení. $\tan \alpha = -\frac{32/100}{24/100} \Rightarrow \alpha = -53^\circ + k180^\circ$



Ideální plyn:

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

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

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

Směs – ideální plyn:

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

Obecně:

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

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

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

Pro kondenzovanou fázi je vhodné použít derivace, které jsou zhruba konstantou v jistém oboru \rightarrow

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

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

Rozměr: K^{-1}

Ideální plyn: $\alpha_p = 1/T$ → → → → → →

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

- 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, $V = l^3$:

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

látka	t [°C]	α_p [K^{-1}]
voda	4	0
voda	25	2.6×10^{-4}
voda	100	7.1×10^{-4}
ethanol	20	7.5×10^{-4}
ocel	20	3×10^{-5}
diamant	20	3×10^{-6}

- Koeficient objemové izotermické stlačitelnosti (*isothermal compressibility*)

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

$$= \frac{1}{m/V} \left(\frac{\partial(m/V)}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{1/V} \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Rozměr: Pa⁻¹, bar⁻¹, MPa⁻¹, ...

Ideální plyn: $\kappa_T = 1/p$

- Modul objemové izotermické pružnosti (*bulk modulus*), též K_T , K , B

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

Rozměr: Pa, bar, GPa, ...

Ideální plyn: $B_T = p$ → → → →
ocel: 160 GPa, voda: 2.2 GPa, MeOH: 0.82 GPa

$$B_T = -V / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p} / \left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p} / \left(-\frac{1}{p^2} \right) = p$$

- Koeficient izochorické rozpínivosti (méně používaný)

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

Všechny tyto koeficienty (α_p , κ_T , B_T , ...) jsou intenzivní veličiny

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{\rho^2} = \int_0^h \frac{g}{B_T} dh$$

$$\left[-\frac{1}{\rho} \right]_{\rho_0}^{\rho} = \frac{g}{B_T} h$$

a) Láhev o objemu 1 litr byla naplněna přesně po okraj chloridem uhličitým v temném a studeném skládku (15 °C). Kolik CCl₄ přeteklo v laboratoři (25 °C) po vyrovnání teplot? Roztažnost skla zanedbejte.

12.2 cm³

b) Láhev byla těsně zazátkovaná. Jaký by byl přetlak (oproti atmosférickému tlaku), kdyby láhev nepraskla?

11.8 MPa

c) Řešte stejné příklady pro oxid uhličitý.

35 cm³, 3.5 kPa

Data [[DOI: 10.1006/jcht.1997.0200](https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0200)] pro CCl₄: $\alpha_p = 0.00122 \text{ K}^{-1}$, $B_T = 0.968 \text{ GPa}$
Atmosférický tlak je 100 kPa.

$$\Delta V/V = \alpha_p \Delta T = 0.0122$$

a) $\Delta V = 0.0122V = 12.2 \text{ cm}^3$

b) $B_T = -V \frac{\Delta p}{\Delta V} \Rightarrow \Delta P = \overset{\text{změna!}}{-} \frac{\Delta V}{V} \times B_T = 11.8 \text{ MPa}$

c)

$$V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta V = V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = 35 \text{ cm}^3$$

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta p = p_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = 3.5 \text{ kPa}$$

Compressibility factor

Používaný pro plyny – vyjadřuje odchylku od ideálního chování, obv. ozn. z nebo Z

$$z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Rozměr: 1

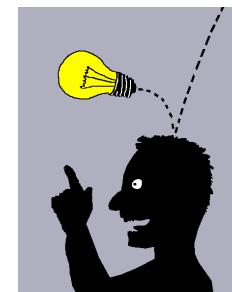
Ideální plyn: $z = 1$

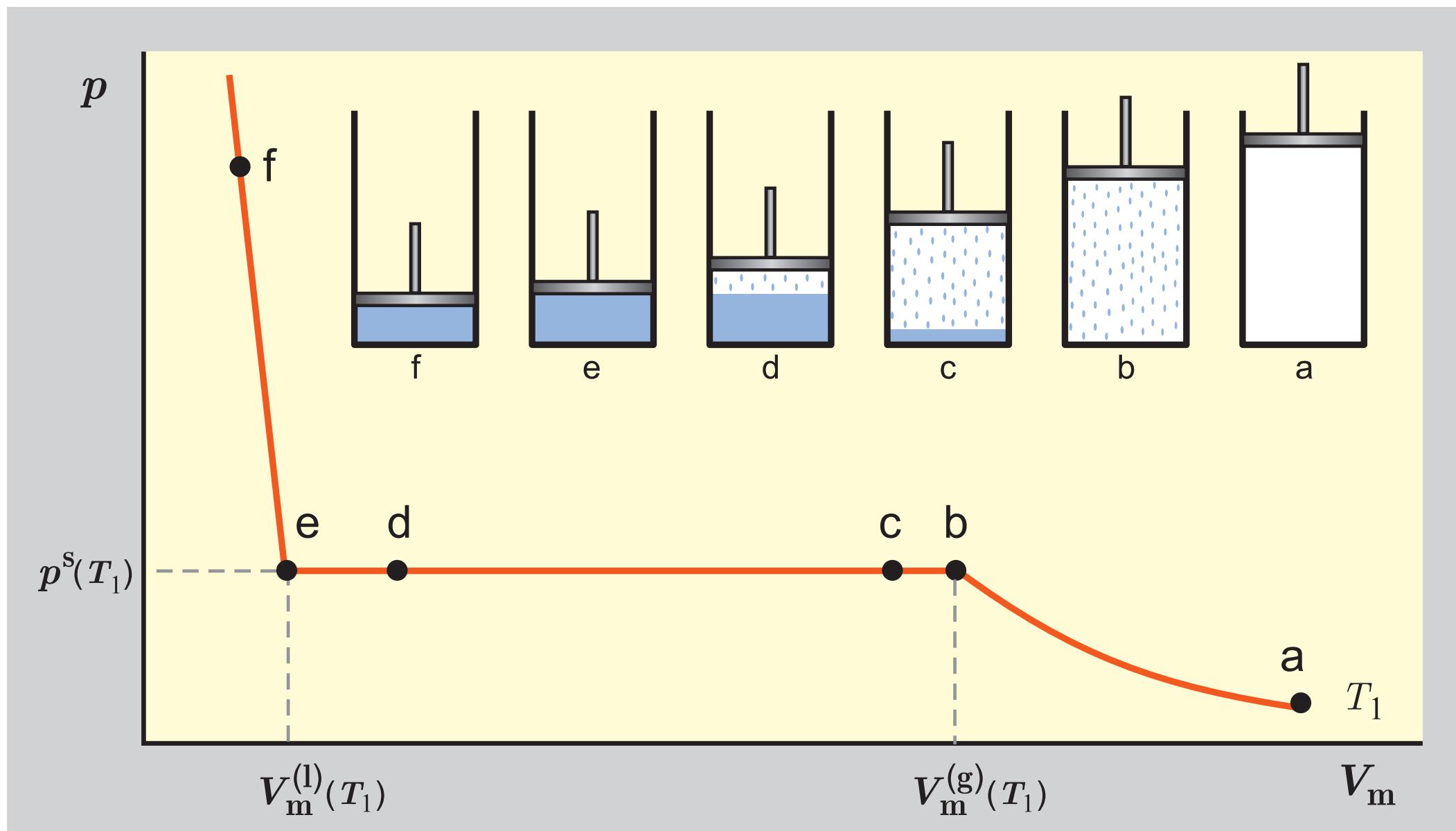
Příklad. Za teploty 100°C je podle IAPWS tlak syté vodní páry 0.10142 MPa a hustota 0.59817 kg m^{-3} . Vypočtete kompresibilitní faktor.

Řešení.

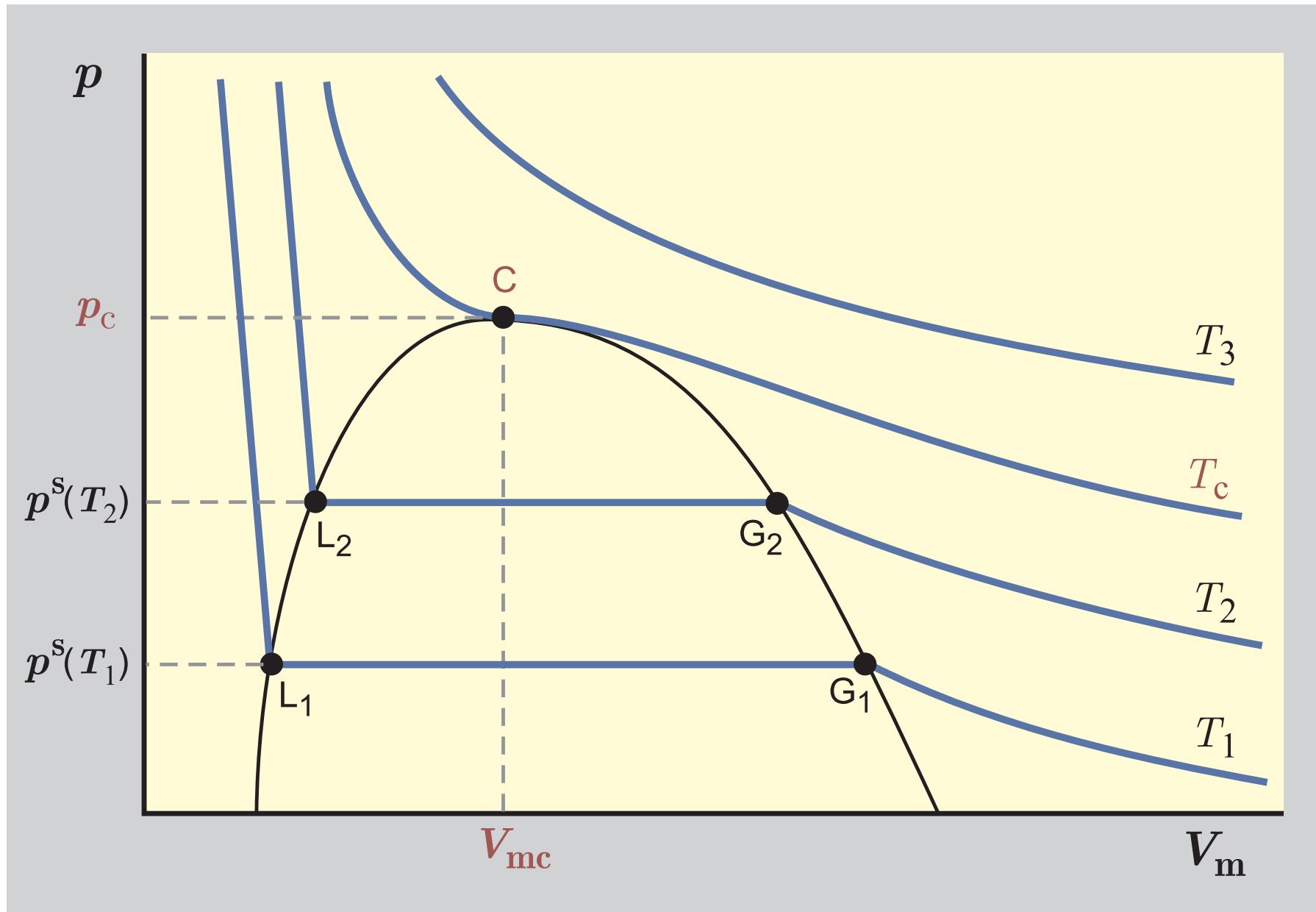
$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pM}{RT\rho} = \frac{101420\text{ Pa} \times 0.01801528\text{ kg mol}^{-1}}{8.3145\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 373.15\text{ K} \times 0.59817\text{ kg m}^{-3}} = 0.9845$$

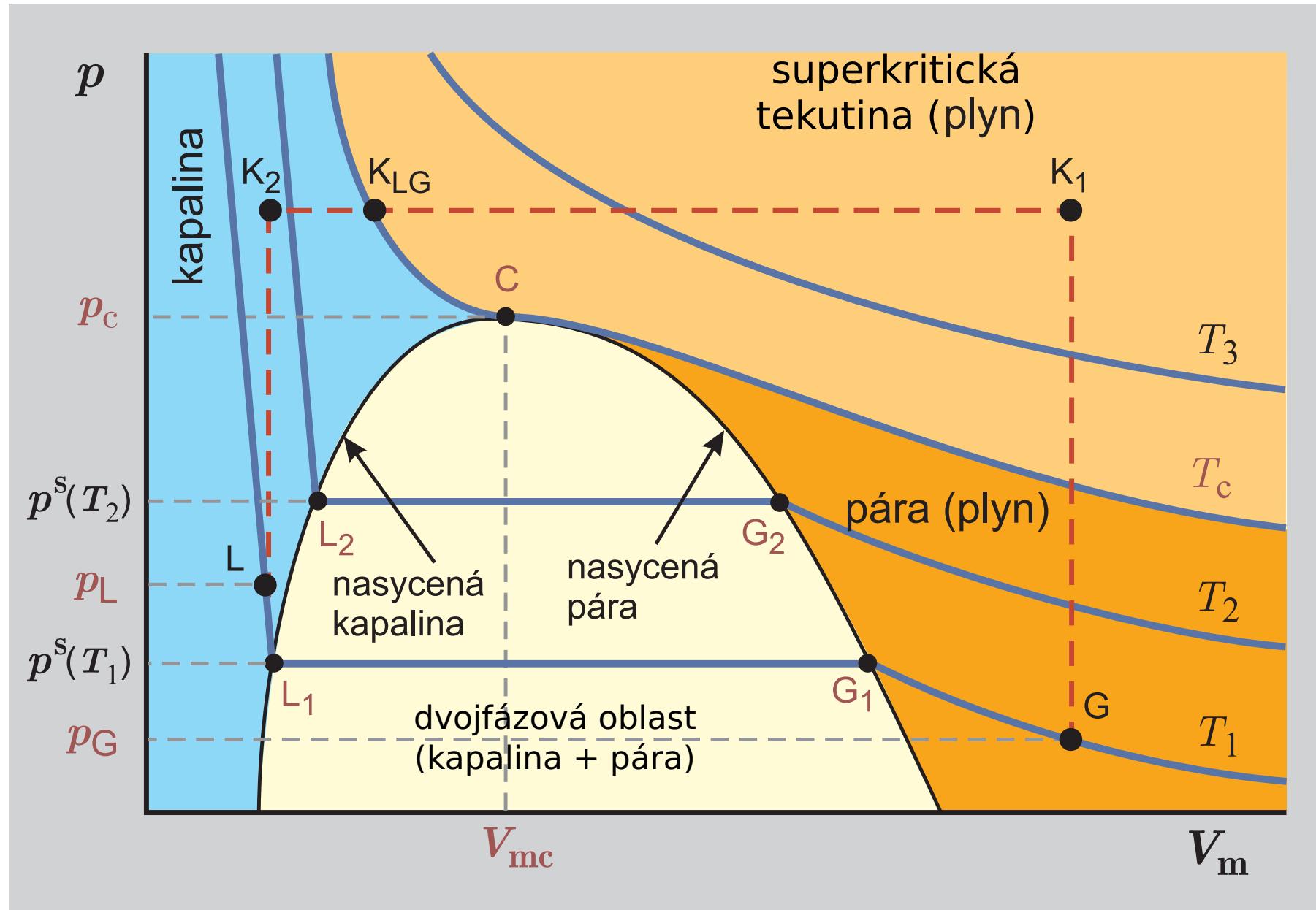
Platí $z < 1$, protože za této teploty převládají přitažlivé síly

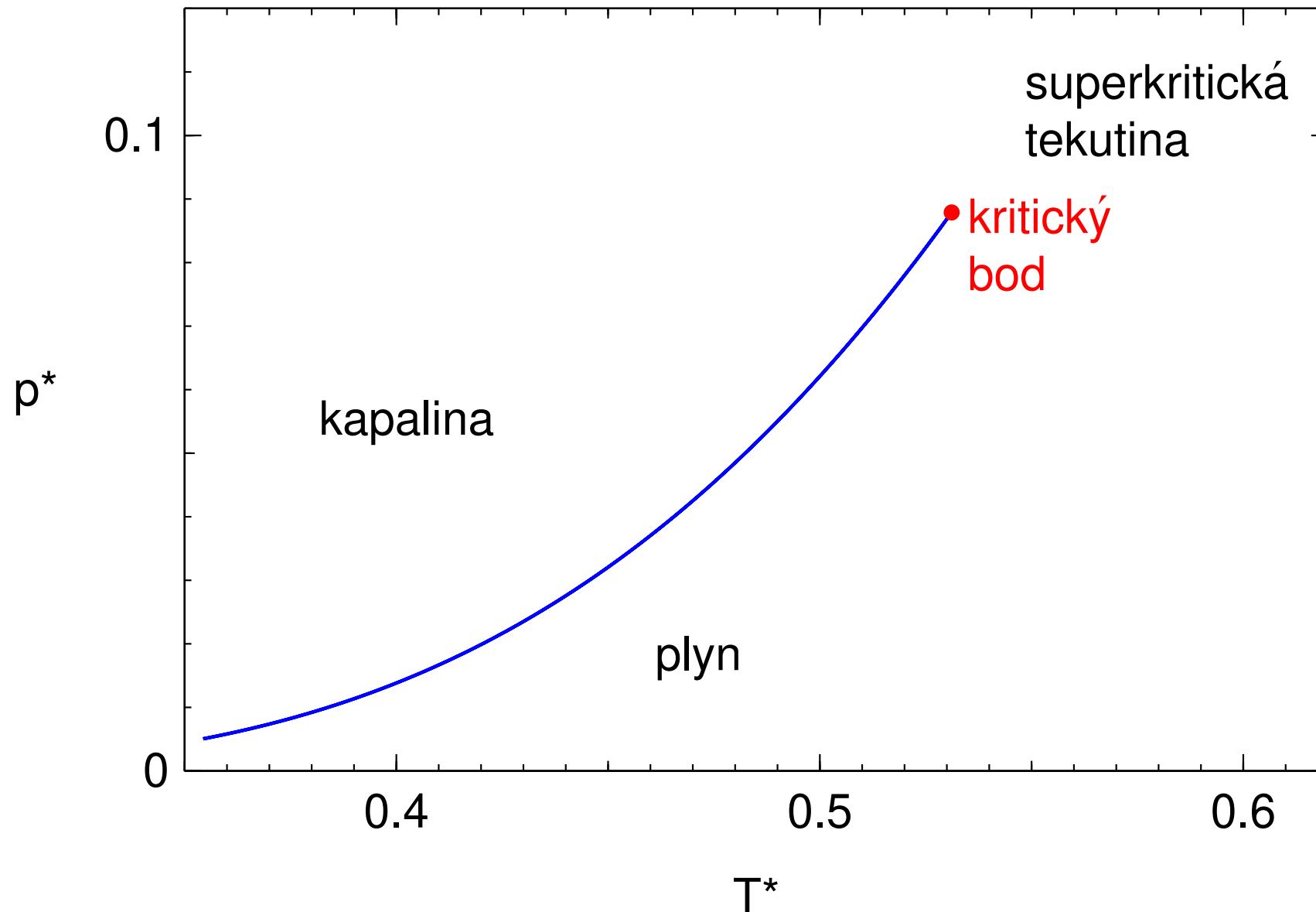




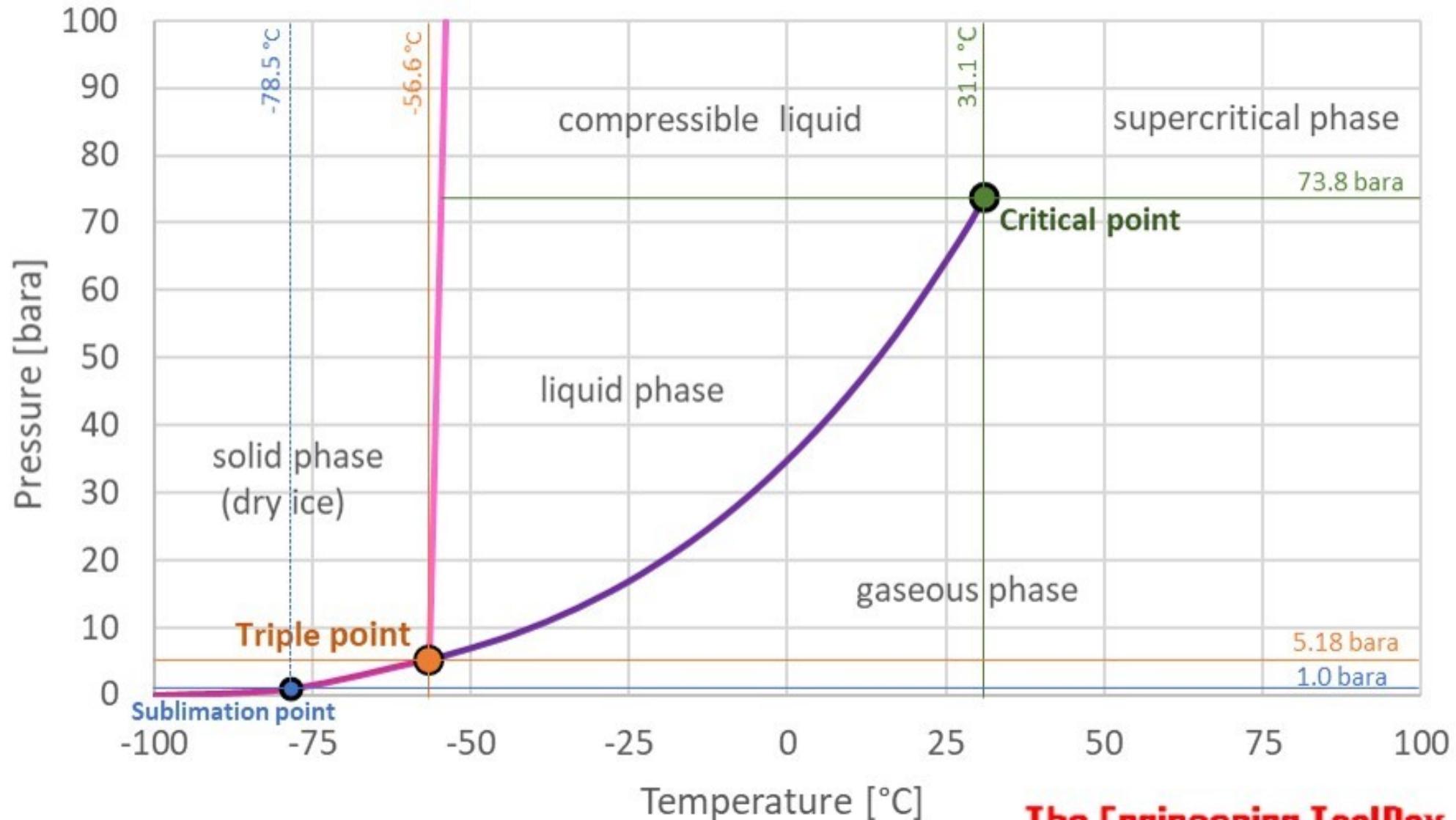
simulace: „useknutý“ LJ model argonu, $N = 3000$, $T = 120$ K a 160 K

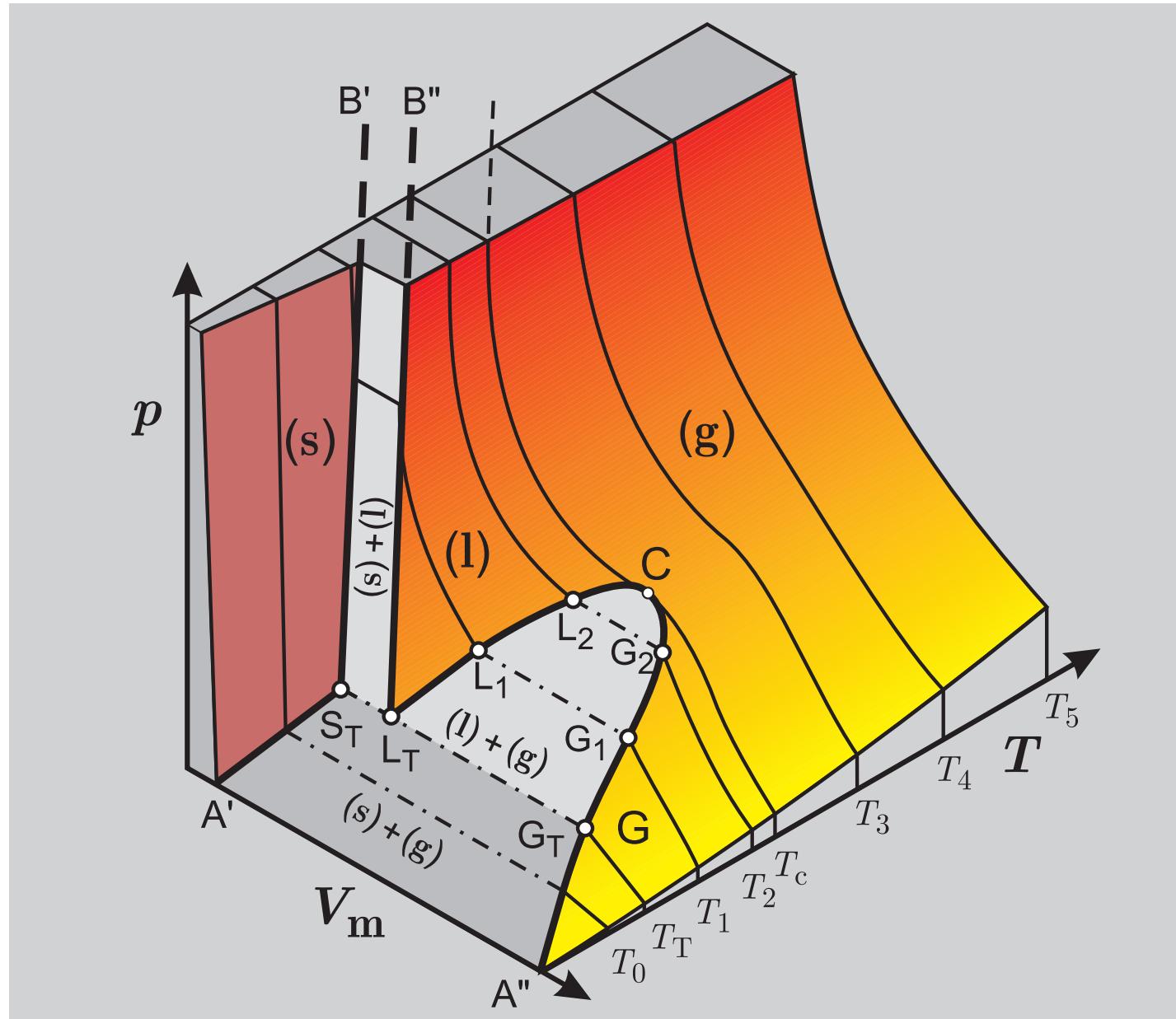






Carbon dioxide phase diagram





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	$V_{m,c}/cm^3 mol^{-1}$	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

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

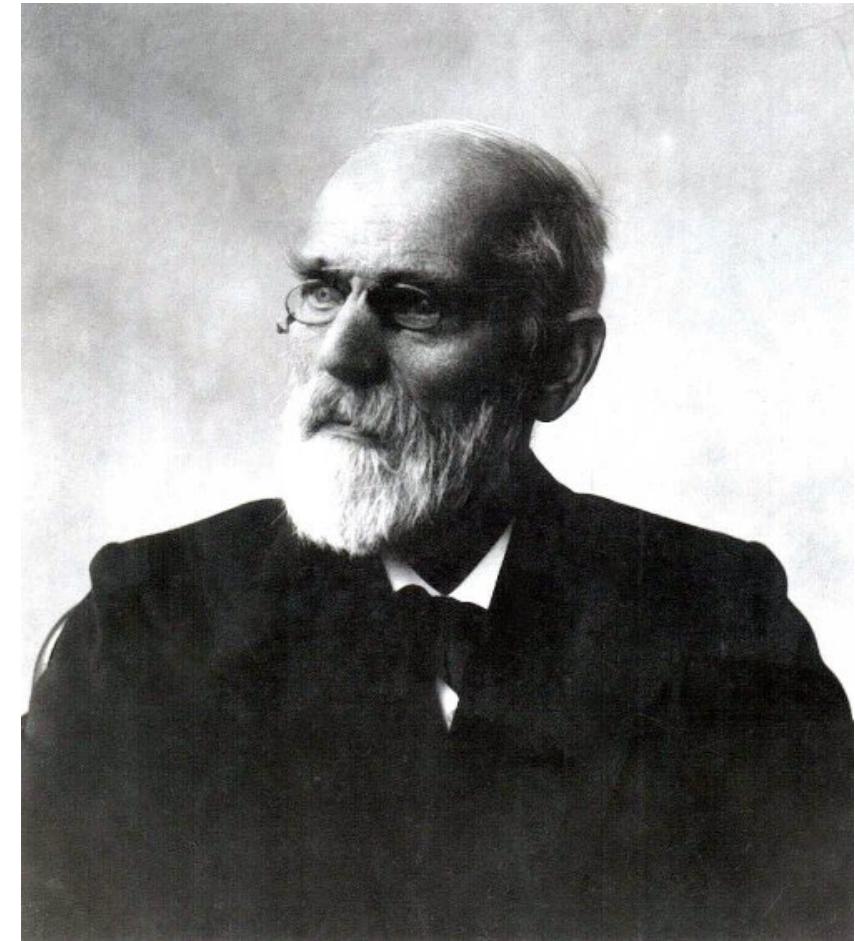
Redukovaná teplota: $T_r = \frac{T}{T_c}$

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

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

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

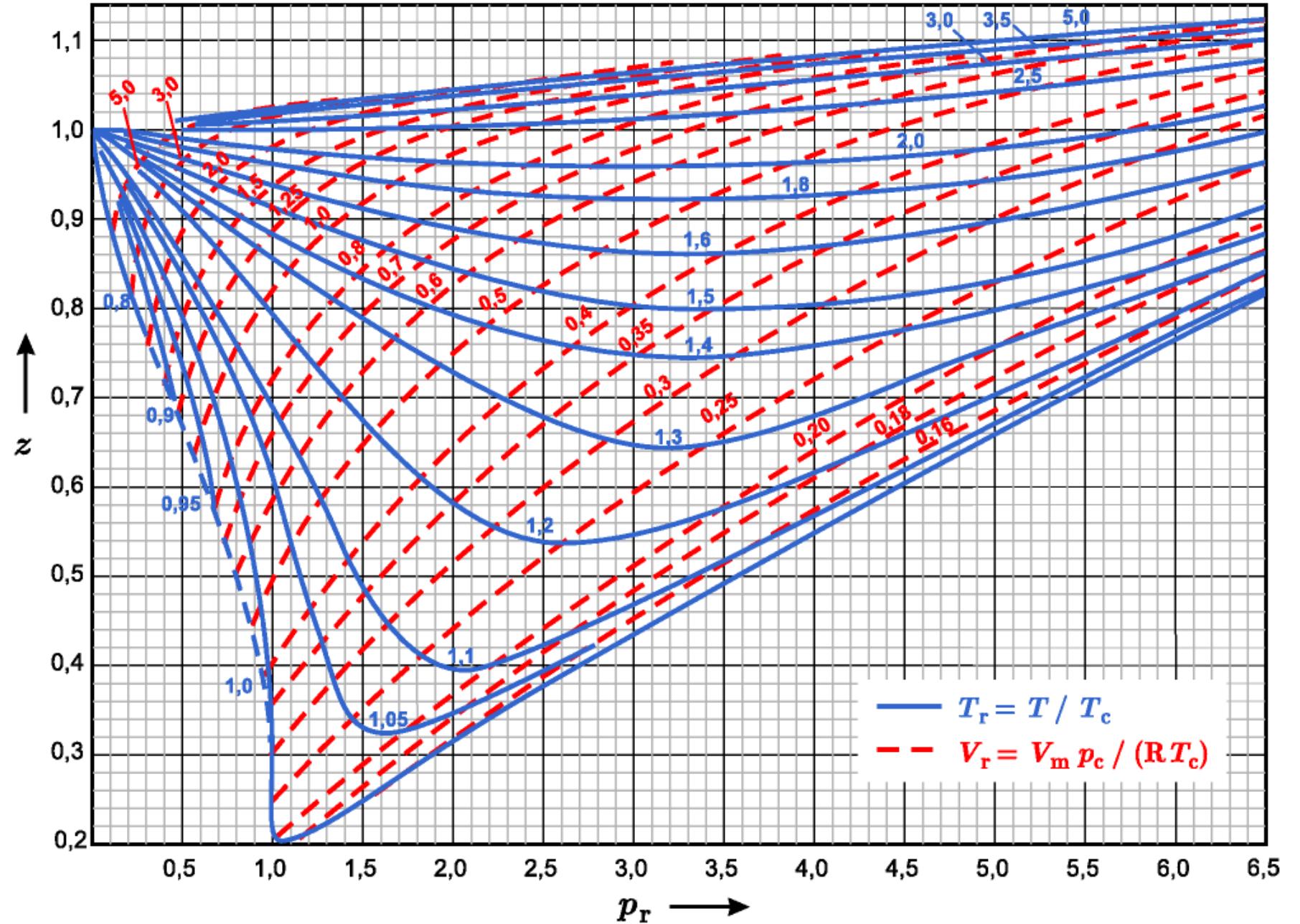
Dobře funguje jen pro příbuzné látky.



Johannes Diderik van der Waals

Generalizovaný diagram Nelsona a Oberta

vhodný pro
nepolární plyny



Jaká je hustota plynného suchého CO₂ ve vrtu, je-li teplota 92 °C a tlak 11 MPa?

Data: $T_c = 304.2$ K, $p_c = 7.38$ MPa.

Řešení.

$$T_r = \frac{92 \text{ °C}}{304.2 \text{ K}} = \frac{365.15 \text{ K}}{304.2 \text{ K}} = 1.2$$

$$p_r = \frac{11 \text{ MPa}}{7.38 \text{ MPa}} = 1.49$$

diagram: $z = 0.678 \Rightarrow$

$$V_m = \frac{zRT}{p} = 187 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

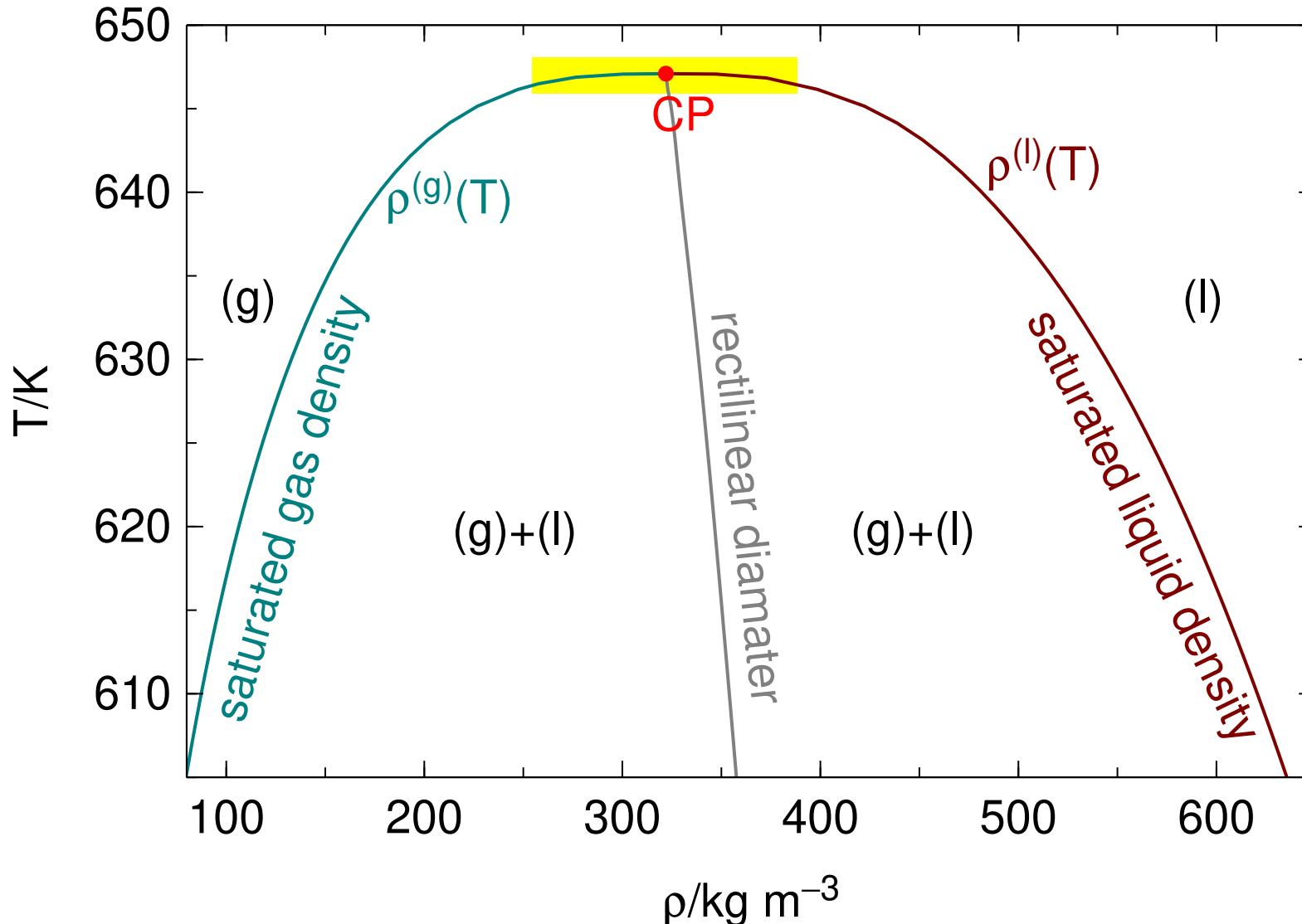
$$\rho = M/V_m = \underline{235 \text{ kg m}^{-3}}$$

Redlichova–Kwongova rovnice:

$$z = 0.6733, V_m = \frac{zRT}{p} = 186 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \rho = 237 \text{ kg m}^{-3}$$

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

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



Kritický exponent β je **univerzální** pro každý kritický bod (směs kapalin, Curieův bod přechodu paramagnet-feromagnet 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
dusík	0.771	1.766
n-butan	0.999	1.783

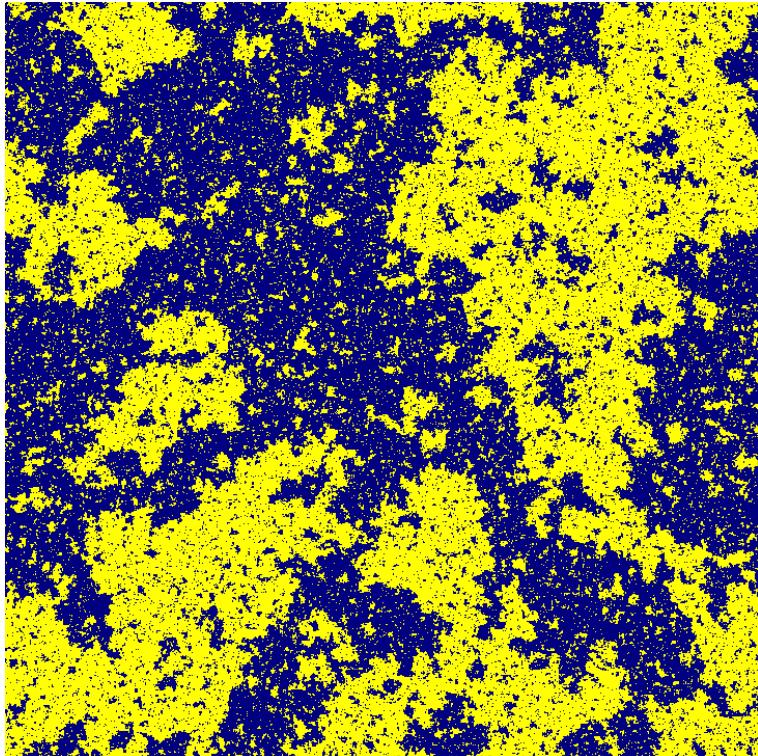
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i260057a038>

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

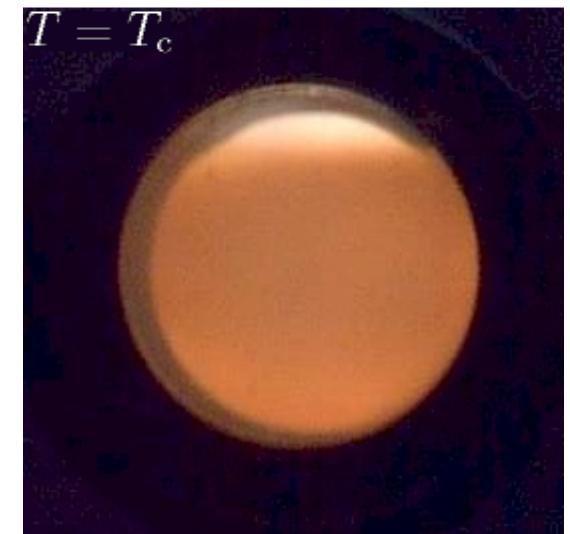
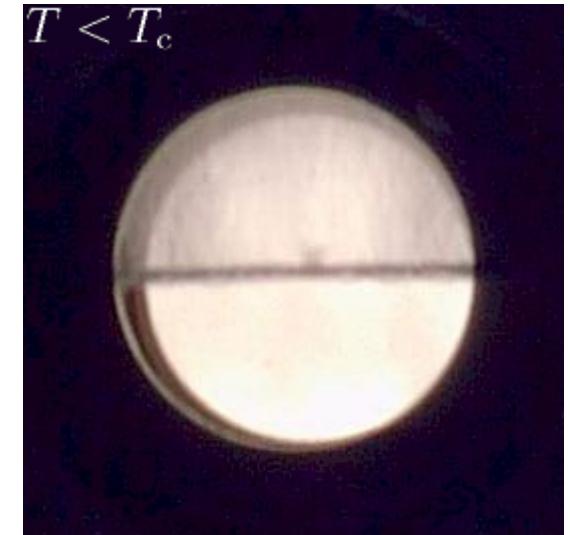
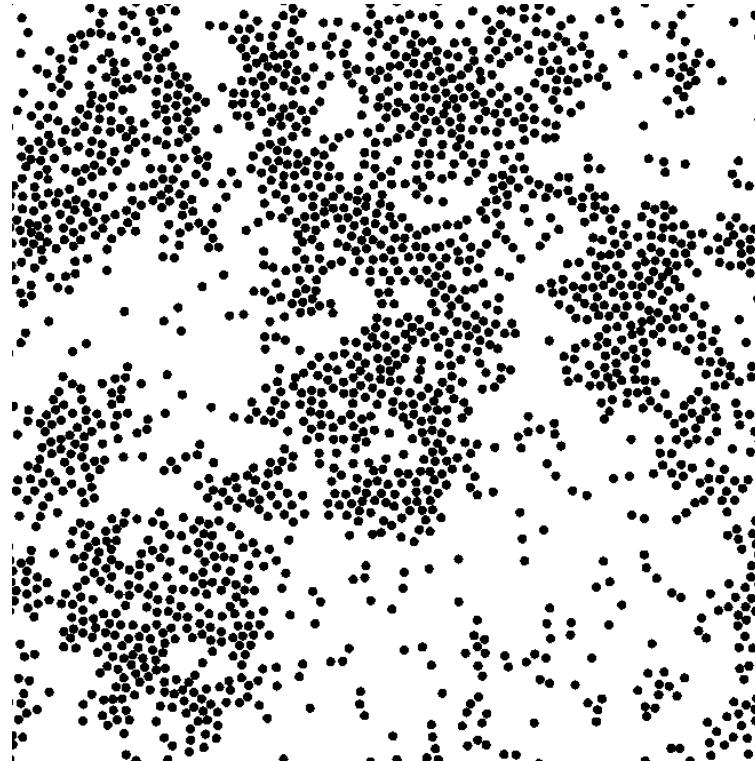
Kritický bod

- 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 mřížkový plyn
(Isingův model feromagnetu):



2D molekuly:



kritická opalescence SF₆

credit: www.physics.brown.edu

Vsuvka: klasifikace fázových přechodů

● 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

● spojitě (*continuous*), též 2. řádu:

– divergence 2. derivace: kritický bod kapalina–pára, Curieův bod
lambda-přechod He, některé tekuté krystaly
perkolace

– všechny derivace spojitě (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 →→→

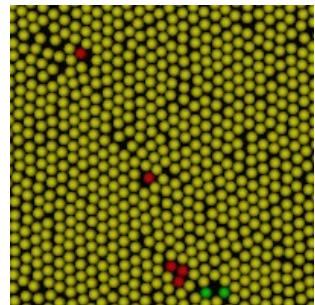
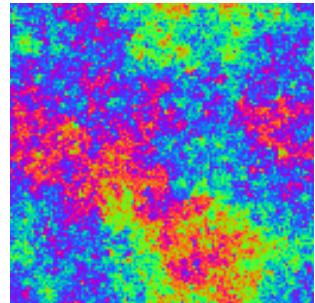
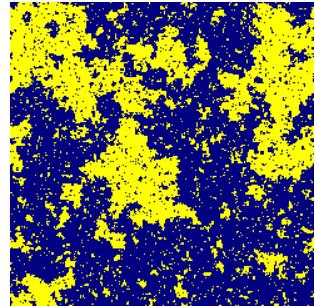
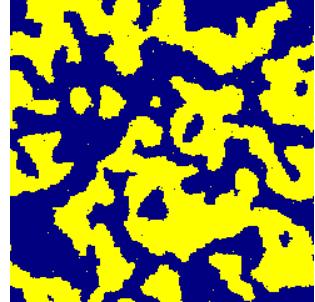
– ...

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

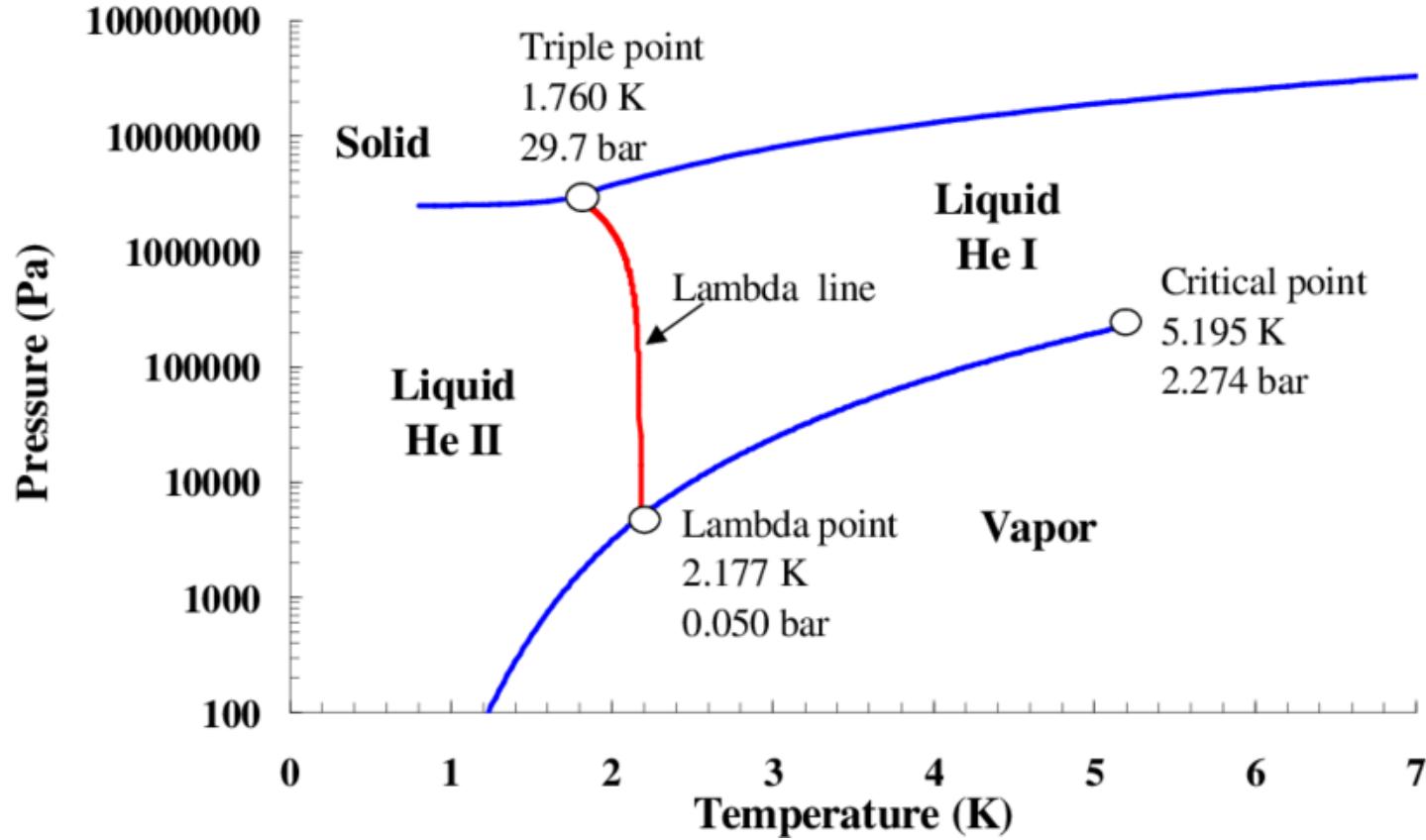
Vznik micel (v CMC) **není fázový přechod.**

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

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

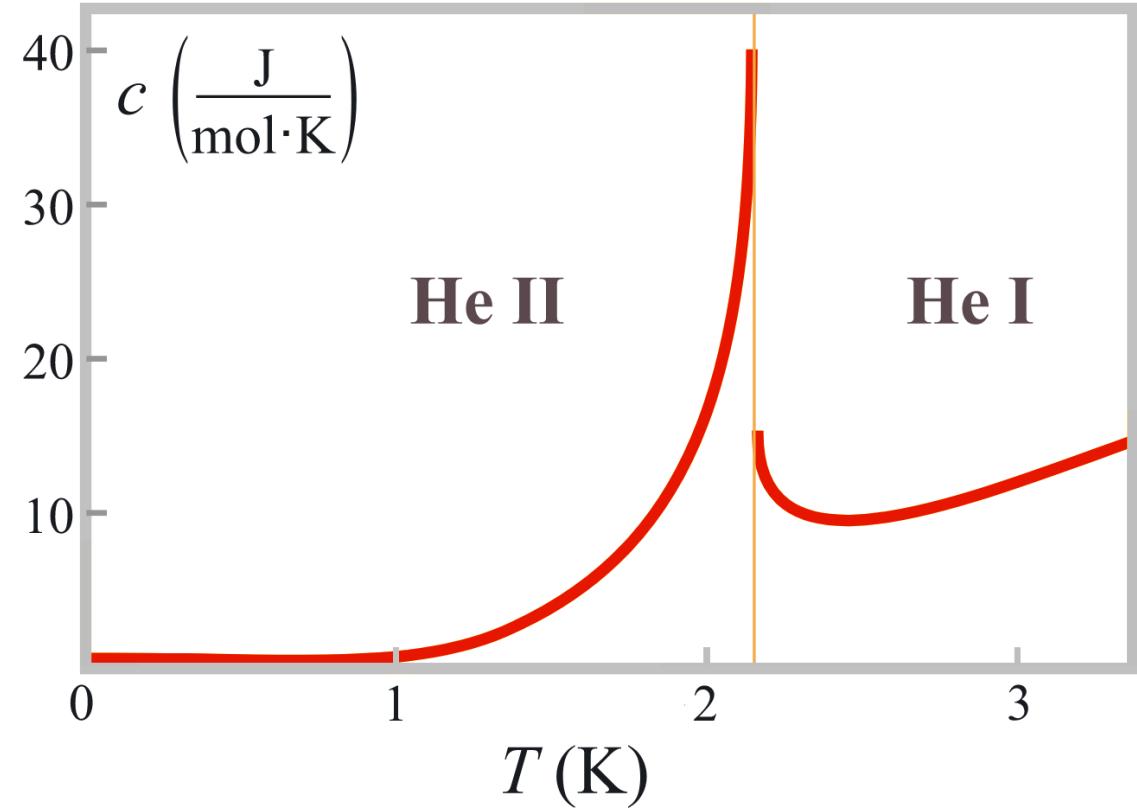


p - T diagram:



credit: Christine Darve

tepelná kapacita



credit: Mpfiz, CC0, via Wikimedia Commons