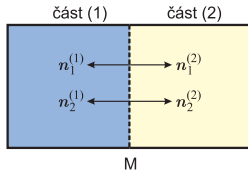


### Intenzivní podmínky rovnováhy

[plotmix.sh] s.1 B06  
8. října 2008



$$p^{(1)} = p^{(2)} \quad T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = 0$$

podmínky:

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} = n_1 = \text{konst} \quad n_2^{(1)} + n_2^{(2)} = n_2 = \text{konst}$$

⇒

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$$

### Intenzivní podmínky rovnováhy

s.2 B06

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(f)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(f)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} \\ &\vdots \\ \mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)} \end{aligned}$$

Obecné odvození (jen pro matematicky obzvlášť zdatné jedince):

$$dG = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^f \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} = 0 \quad \text{za podmínky} \quad \sum_{j=1}^f n_i^{(j)} = n_i = \text{konst}, \quad i = 1, k$$

Odečteme zderivované vazné podmínky násobené Lagrangeovými multiplikátory  $\lambda_i$ :

$$dG = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^f \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} - \sum_{i=1}^k \lambda_i \sum_{j=1}^f \frac{\partial}{\partial n_i^{(j)}} \left( \sum_{i=1}^k n_i^{(j)} \right) dn_i^{(j)}$$

$$dG = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^f \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} - \sum_{i=1}^k \lambda_i \sum_{j=1}^f dn_i^{(j)} = \sum_{j=1}^f \sum_{i=1}^k (\mu_i^{(j)} - \lambda_i) dn_i^{(j)} = 0$$

$dn_i^{(j)}$  jsou nezávislé ⇒  $\mu_i^{(j)} = \lambda_i$ , q.e.d.

### Gibbsův fázový zákon

s.3 B06

Počet stupňů volnosti

$$v = \text{celkový počet intenzivních údajů potřebných pro určení stavu systému} - \text{počet vazných podmínek plynoucích z rovnováhy}$$

	proměnné	podmínky
teploty	$f$	$(f-1)$
tlaky	$f$	$(f-1)$
složení	$f(k-1)$	$(f-1)k$
chem. potenciály		$(f-1)k$
celkem	$f(k+1)$	$(f-1)(k+2)$

$$v = f(k+1) - (f-1)(k+2) = k - f + 2$$

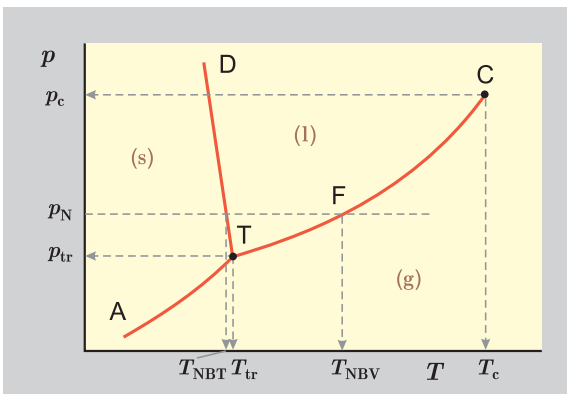
obecněji:

$$v = k - f + 2 - C$$

kde  $C$  je počet dalších vazných podmínek.

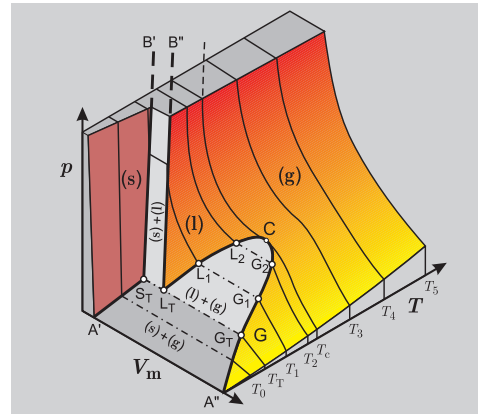
### $p$ - $T$ fázový diagram jednosložkového systému

s.4 B06



### $p$ - $T$ - $V$ fázový diagram jednosložkového systému

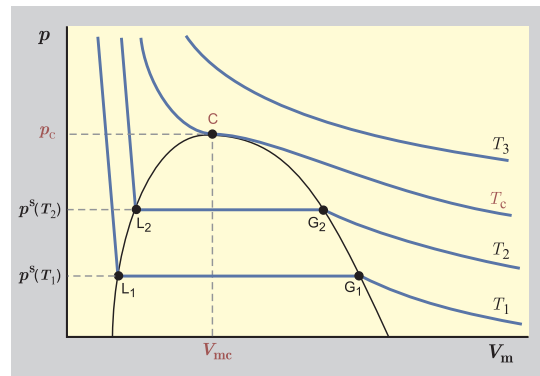
[cd show; pvt.sh] s.5 B06



### Izotermy – reálný plyn

[cd show; pvt.sh] s.6 B06

Nelze zanedbat působení molekul.



### Van der Waalsova stavová rovnice

[cd show; vdw.sh] s.7 B06

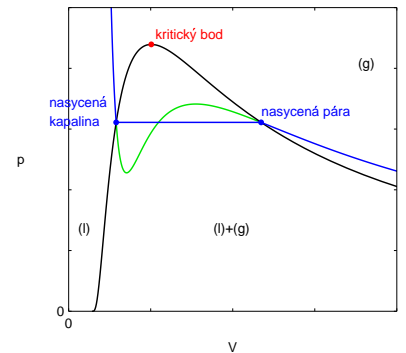
Mezimolekulové síly:

- přitažlivé (→  $a$ )
- odpudivé (→  $b$ )

$$pV_m = RT$$

↓

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$



### Clapeyronova rovnice

s.8 B06

Předpoklady:

- dvě fáze čisté látky v rovnováze např. (s)-(l), (l)-(g), (s)-(g), (s1)-(s2)
- vratný fázový přechod

V rovnováze:

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \text{čili} \quad G_m^{(1)} = G_m^{(2)}$$

Pro změny podél křivky fázové rovnováhy:

$$dG_m^{(1)} = dG_m^{(2)}$$

⇒

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{T \Delta_{\text{fáz}} V_m}$$

### Clapeyronova rovnice pro kondenzované fáze

s.9  
B06

Pro (s)-(l) [fáz=tání], (s<sub>1</sub>)-(s<sub>2</sub>) [fáz=mod]  
za předpokladu, že  $\Delta_{fáz}H_m/\Delta_{fáz}V_m$  nezávisí na teplotě

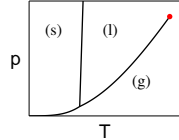
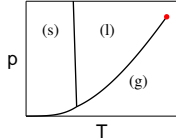
$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{fáz}H_m}{\Delta_{fáz}V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Malé  $\Delta T = T_2 - T_1$ :

$$\Delta p \approx \frac{\Delta_{fáz}H_m}{T_1 \Delta_{fáz}V_m} \Delta T$$

H<sub>2</sub>O, Ge, Bi, Ce, Ga, Pu:  $V_m^{(s)} > V_m^{(l)}$

obvykle:  $V_m^{(s)} < V_m^{(l)}$



**Příklad:** Při jaké teplotě taje led pod brusí o ploše 1 cm<sup>2</sup>, váží-li brusář 70 kg? Data:  $\Delta_{tání}H_m^{\circ}(\text{led}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\rho(\text{led}) = 0.917 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho(\text{voda}) = 1 \text{ g cm}^{-3}$ .

© S'0-

### Vztah mezi $G_m^{\circ}$ a $G_m^{\circ}$

s.13  
B06

$$G_m^{(l)}(T, p^s) = G_m^{(g)}(T, p^s) \quad (\text{rovnováha})$$

$$G_m^{(g)}(T, p^s) = G_m^{(g)}(T, p^{st}) + \int_{p^{st}}^{p^s} V_m dp \stackrel{\text{id.pl}}{=} G_m^{\circ} + RT \ln \frac{p^s}{p^{st}}$$

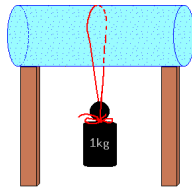
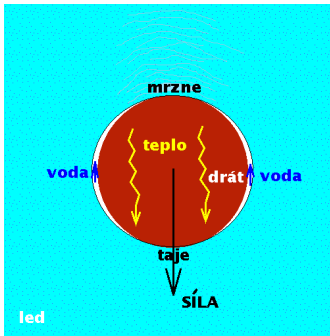
$$G_m^{(l)}(T, p^s) \approx G_m^{(l)}(T, p^{st}) = G_m^{\circ}$$

⇒

$$G_m^{\circ} - G_m^{\circ} = RT \ln \frac{p^s}{p^{st}}$$

### „Regelace“ ledu

[pokus] s.10  
B06



$$t = \frac{(adQ_{tání})^2 \rho_{led}}{\lambda mg T_{tání} (1/\rho_{led} - 1/\rho_{voda})}$$

$t$  = čas  
 $\lambda$  = tepelná vodivost drátu  
 $m$  = hmotnost závaží  
 $Q_{tání}$  = skup. teplo tání (na 1 hmotnosti)  
 $a$  = průměr ledu  
 $d$  = průměr drátu  
 $\rho$  = hustota  
 $g$  = tíhové zrychlení

### Experimentální stanovení $p^s$

s.14  
B06

- ebulliometrická metoda –  $p = \text{konst}$ , měří se  $T$  (běžné tlaky)
- statické metoda –  $V, T = \text{konst}$ , měří se  $p$  (vyšší tlaky)
- saturační metoda – v nosném plynu (nižší tlaky)
- Knudsenova metoda – efuze do vakua (velmi malé tlaky)

### Stanovení $p^s$ z Gibbsovy energie

Velmi malé tlaky, rozkládající se látky aj.

$$p^s = p^{st} \exp \frac{G_m^{\circ} - G_m^{\circ}}{RT}$$

- kapalina:  $G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ}$   
 $H^{\circ}$  z kalorimetrie  
 $S^{\circ}$  z III. věty (integrací  $C_p/T$  od nízkých teplot)
- plyn (je ideální – stačí jedna molekula):  $G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ}$   
a výpočtem (kvantová teorie + statistická termodynamika)

### Clausiova-Clapeyronova rovnice

s.11  
B06

Pro (l)-(g) [fáz=výp] a (s)-(g) [fáz=subl] za předpokladů:

- $V_m^{(l,s)} \ll V_m^{(g)}$  (ne velké tlaky)
- (g) je ideální plyn (daleko od kritického bodu)

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{výp}H_m}{RT^2}$$

tlak nasycených par

Další předpoklad:  $\Delta_{výp}H_m$  nezávisí na teplotě

⇒

$$\ln \frac{p^s(T_2)}{p^s(T_1)} = -\frac{\Delta_{výp}H_m}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

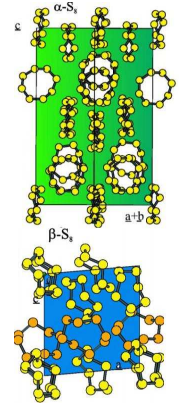
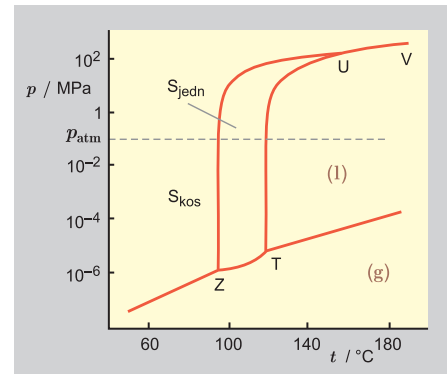
neboli

$$\ln p^s = A - \frac{\Delta_{výp}H_m}{RT} = A - \frac{B}{T}$$

### Allotropie a polymorfismus

s.15  
B06

Mnoho krystalových struktur. Příklad: síra



### Antoineova rovnice

s.12  
B06

Přibližná rovnice pro (l)-(g)

$$\ln p^s = A - \frac{B}{T + C}$$

Konstanty jsou nastaveny na běžné tlaky  $p^s \in (10 \text{ kPa}, 150 \text{ kPa})$ .

**Příklad:** Vypočtete tlak nasycených par vody při 25 °C.

- z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice ( $\Delta_{výp}H_m^{\circ} = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ )
- z Antoineovy rovnice [log, kPa, °C]:  
 $A=7.19621, B=1730.63, C=233.426$

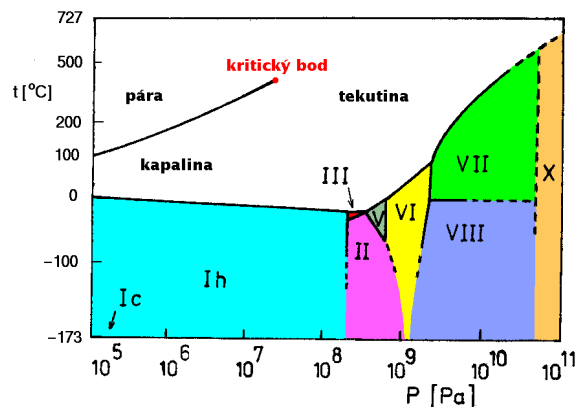
(a) 3.75 kPa, (b) 3.158 kPa (přesně: 3.168 kPa)

### Stanovení výparné entalpie

$$Z p^s(T): \Delta_{výp}H_m = RT^2 \frac{d \ln p^s}{dT}$$

### Trošku složitější diagram – různé druhy ledu

s.16  
B06



Ještě jednou: C

modifikace C	$\Delta_s G_m^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ (25 °C, na 1 atom C)
grafit	0
diamant	2.8
fulleren C <sub>60</sub>	38.8
fulleren C <sub>70</sub>	
nanotrubičky	
saze	