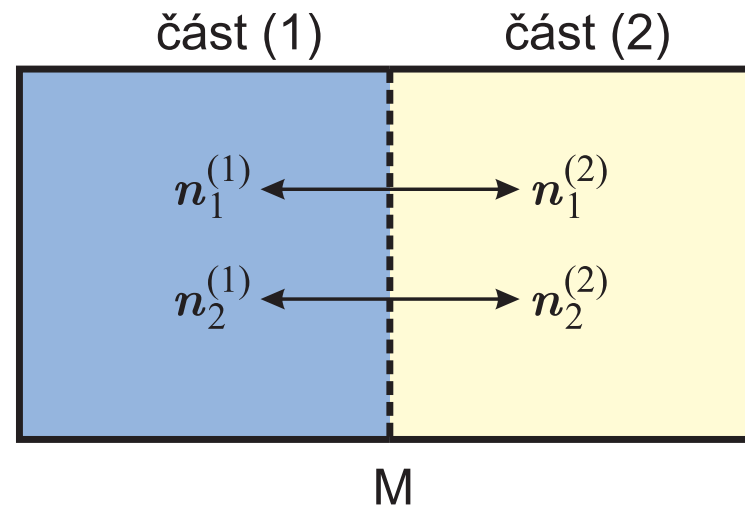


Intenzivní podmínky rovnováhy



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

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

podmínky:

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

⇒

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

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

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 λ_i :

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

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

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

Počet stupňů volnosti

$$v = \text{celkový počet intenzivních údajů} - \text{počet vazných podmínek}$$

potřebných pro určení stavu systému plynoucích z rovnováhy

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

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

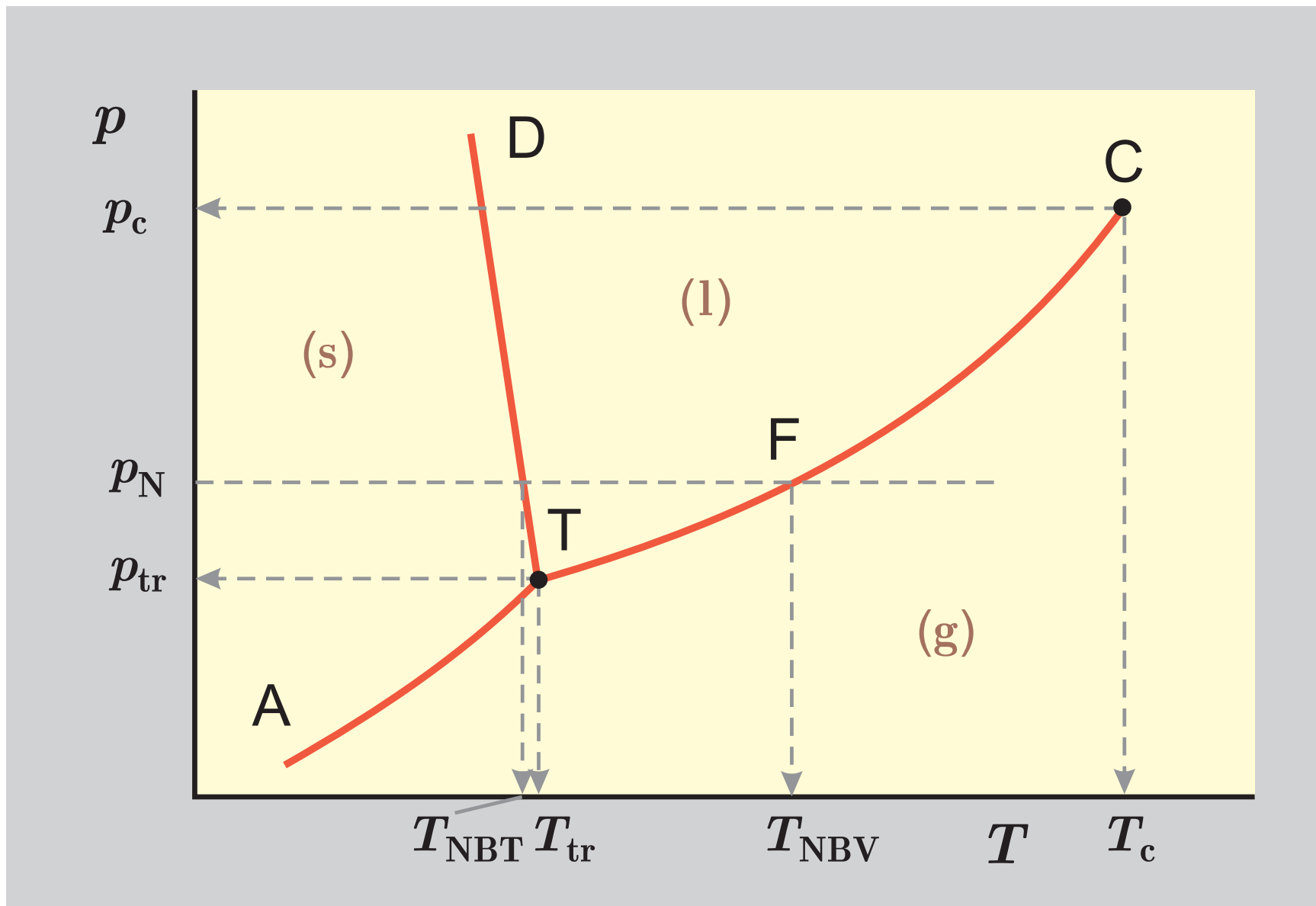
obecněji:

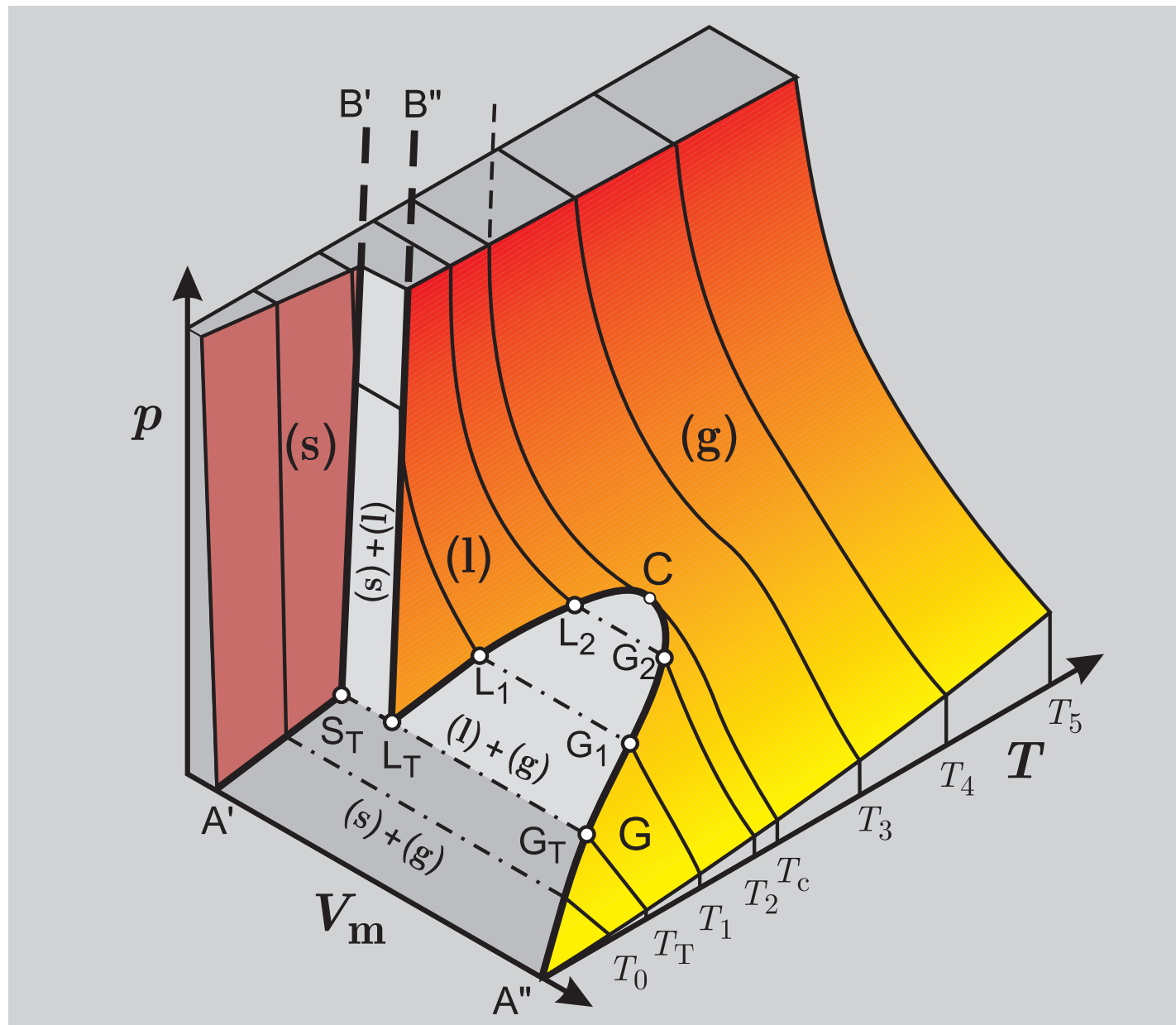
$$v = k - f + 2 - C$$

kde C je počet dalších vazných podmínek.

p - T fázový diagram jednosložkového systému

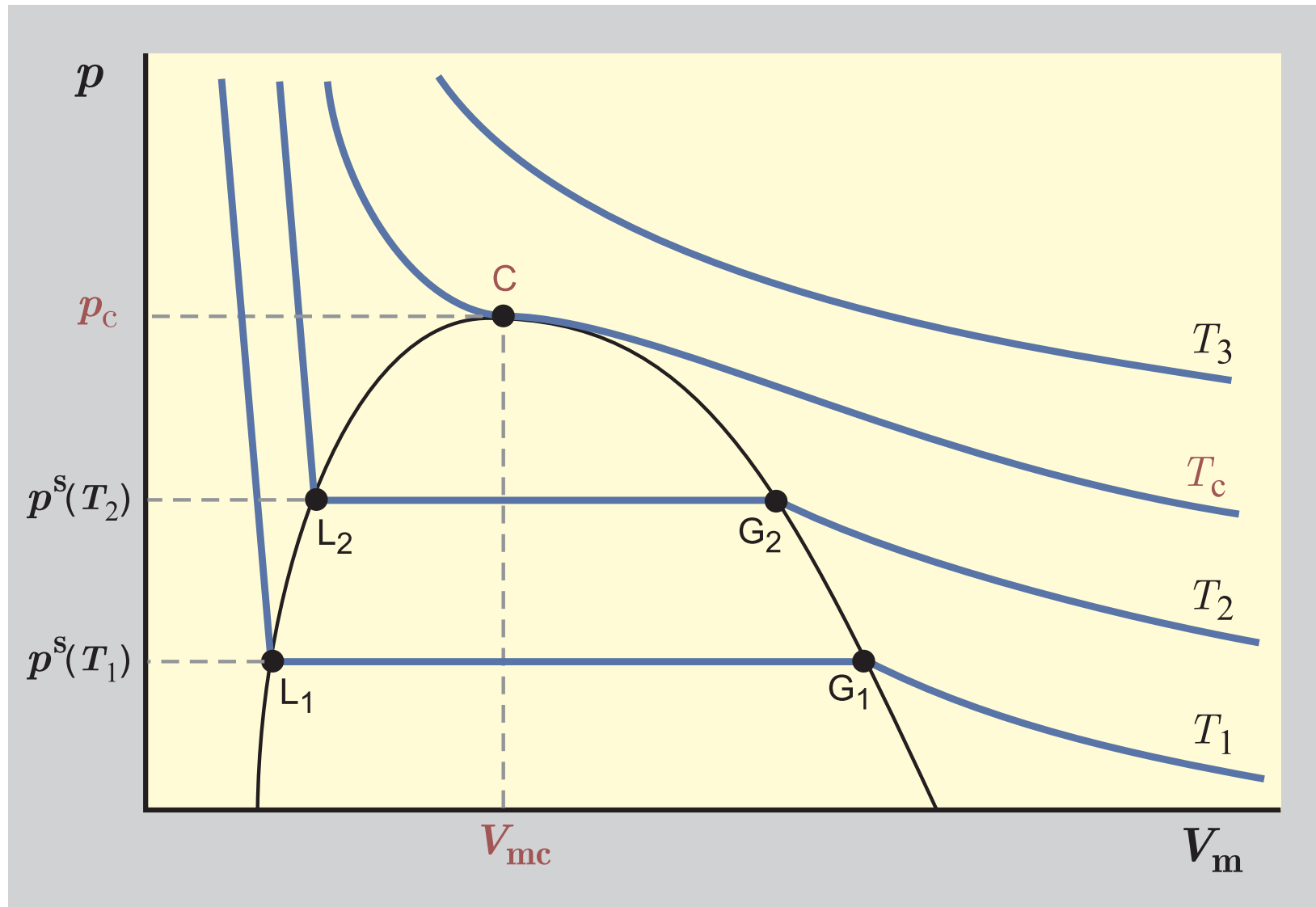
s.4
B06



$p-T-V$ fázový diagram jednosložkového systému

Izotermy – reálný plyn

Nelze zanedbat působení molekul.



Van der Waalsova stavová rovnice

Mezimolekulové síly:

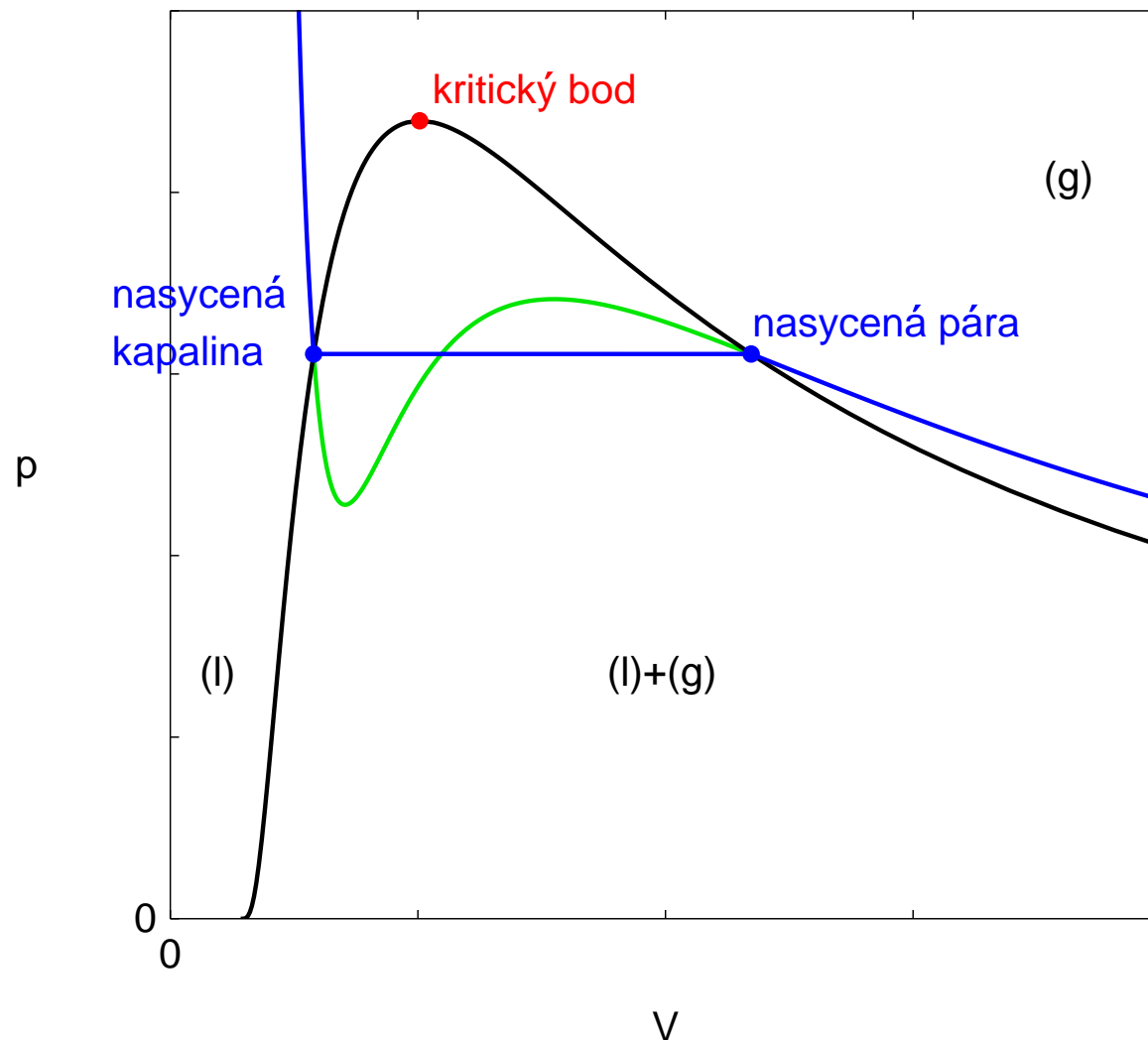
● přitažlivé ($\rightarrow a$)

● odpudivé ($\rightarrow b$)

$$pV_m = RT$$

↓

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



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

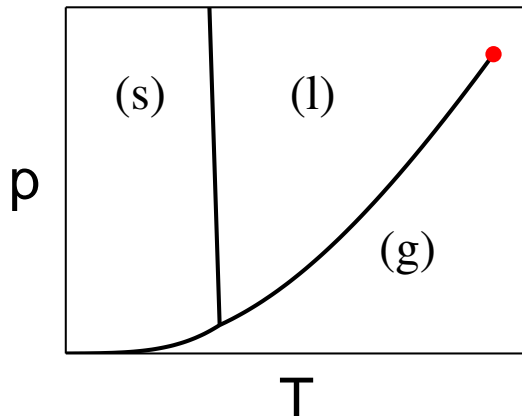
Pro (s)–(l) [fáz=tání], (s₁)–(s₂) [fáz=mod]
za předpokladu, že $\Delta_{\text{fáz}}H_m/\Delta_{\text{fáz}}V_m$ nezávisí na teplotě

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

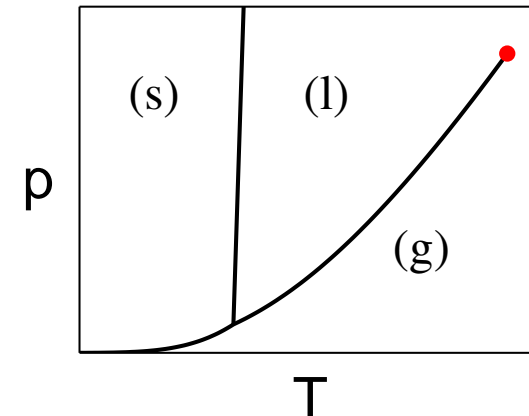
Malé $\Delta T = T_2 - T_1$:

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

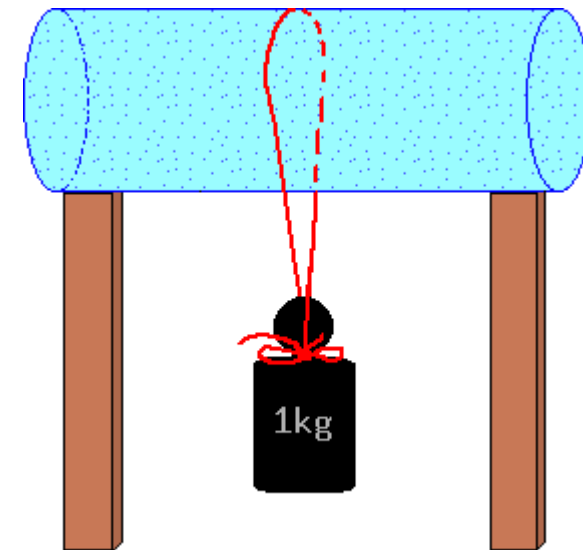
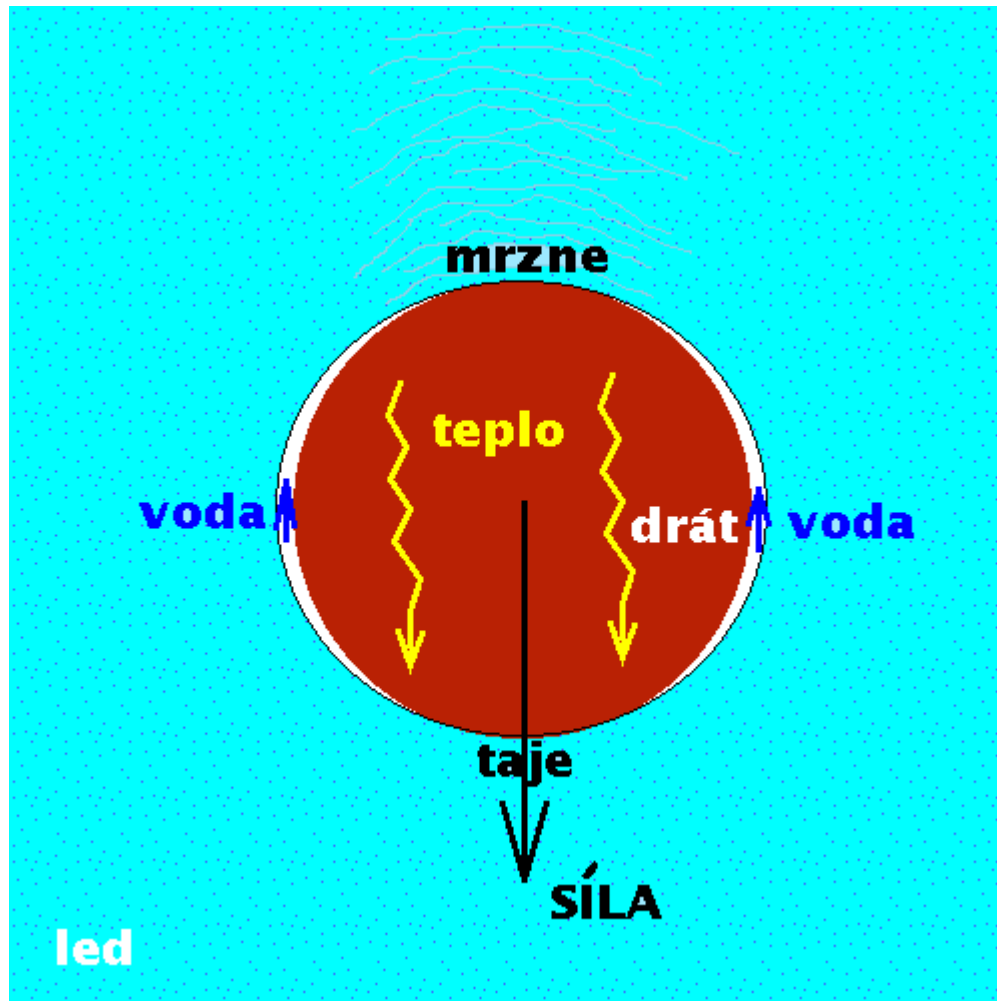
H₂O, Ge, Bi, Ce, Ga, Pu: $V_m^{(s)} > V_m^{(l)}$



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



Příklad: Při jaké teplotě taje led pod bruslí o ploše 1 cm², váží-li bruslař 70 kg? Data: $\Delta_{\text{tání}}H_m^\ominus(\text{led}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\rho(\text{led}) = 0.917 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{voda}) = 1 \text{ g cm}^{-3}$.



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

t = čas

λ = tepelná vodivost drátu

m = hmotnost závaží

$Q_{\text{tání}}$ = skup. teplo tání
(na 1 hmotnosti)

a = průměr ledu

d = průměr drátu

ρ = hustota

g = tíhové zrychlení

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)

tlak nasycených par
↙

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

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

⇒

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

neboli

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

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.

- a) z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice ($\Delta_{\text{výp}}H^\ominus = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$)
- b) 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

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

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

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

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

\Rightarrow

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

- 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

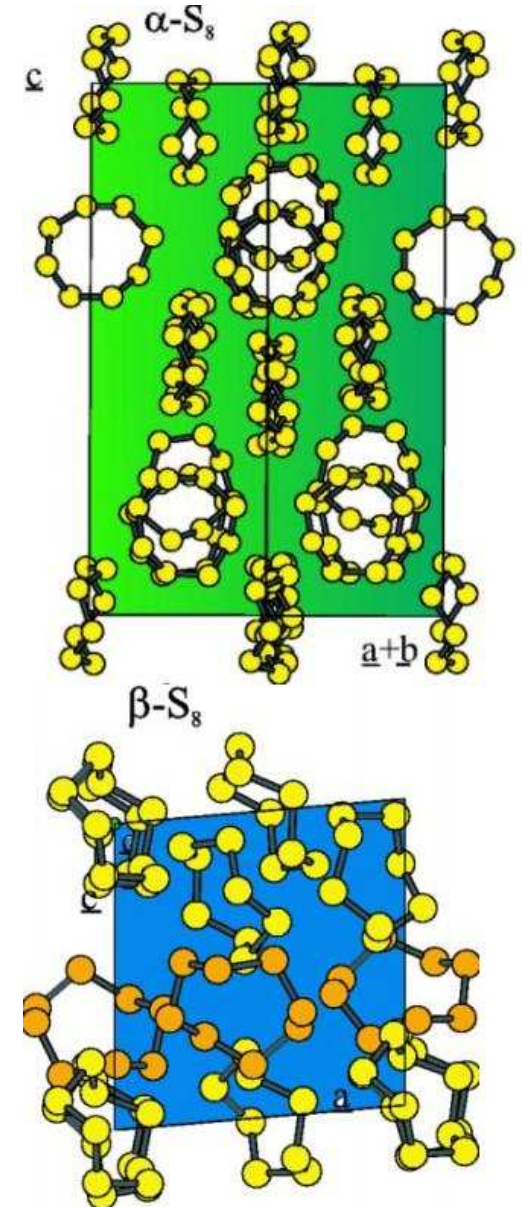
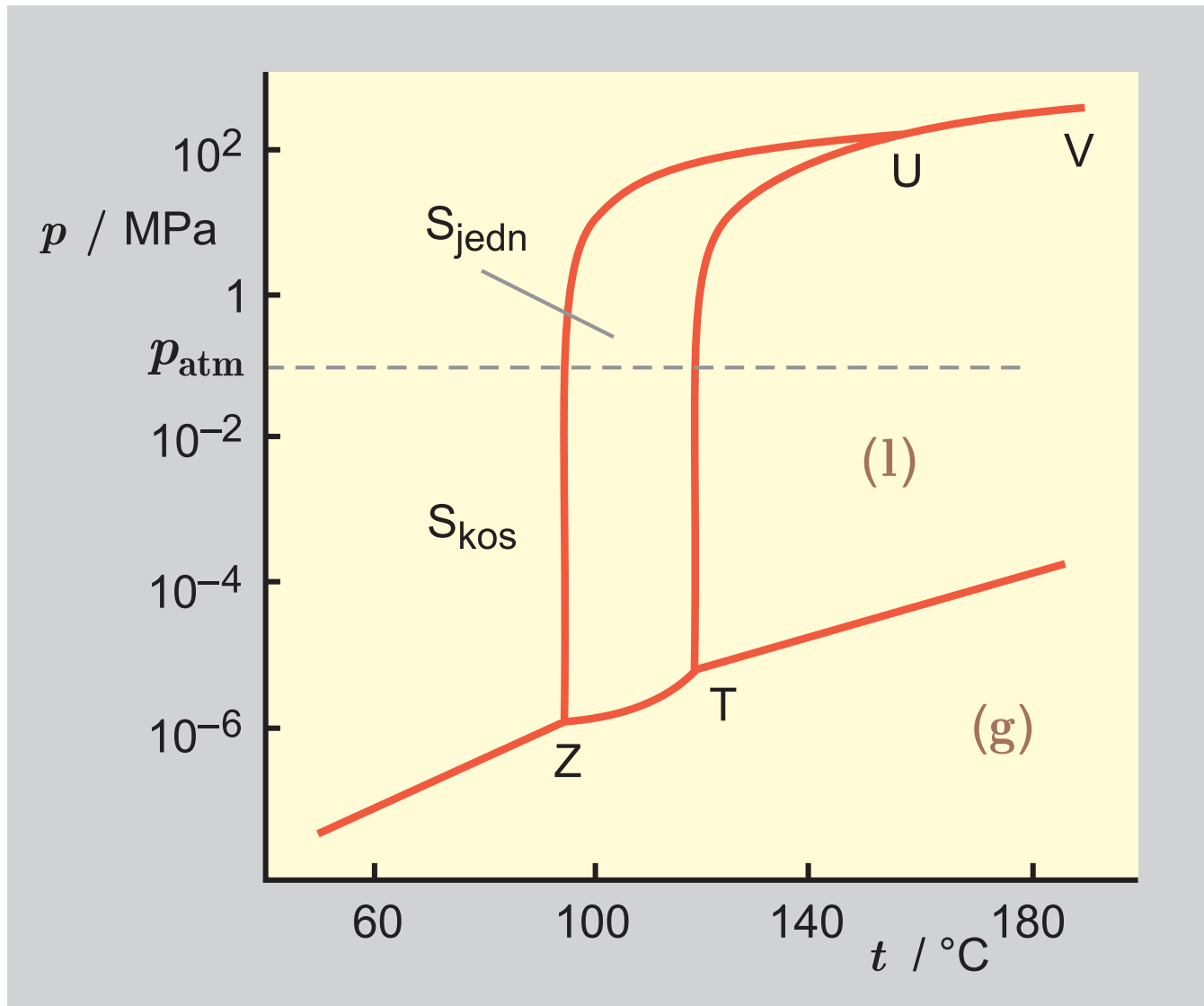
Velmi malé tlaky, rozkládající se látky aj.

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

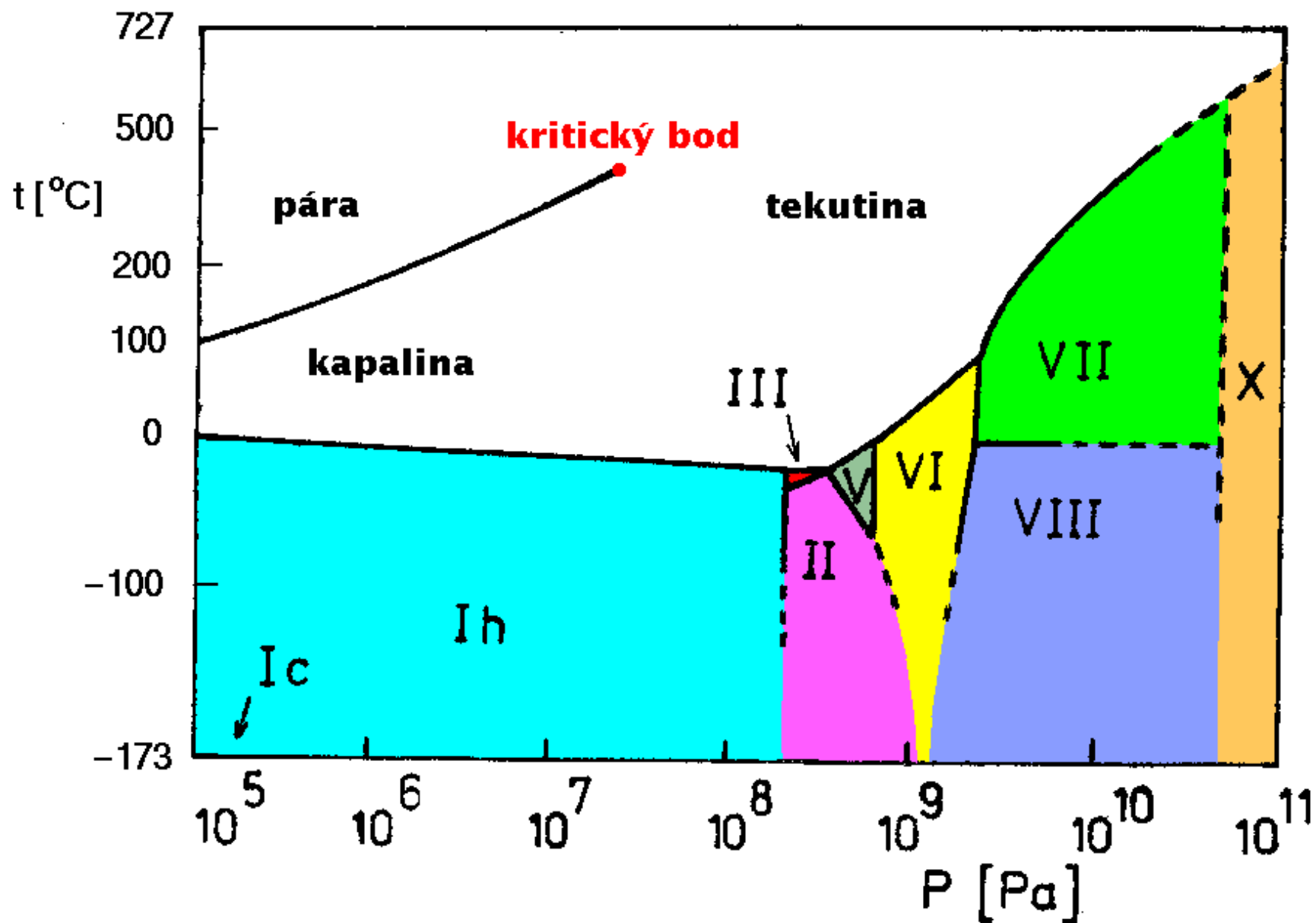
- kapalina: $G^\bullet = H^\bullet - TS^\bullet$
 H^\bullet z kalorimetrie
 S^\bullet z III. věty (integrací C_p/T od nízkých teplot)
- plyn (je ideální – stačí jedna molekula): $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$
a výpočtem (kvantová teorie + statistická termodynamika)

Alotropie a polymorfismus

Mnoho krystalových struktur. Příklad: síra



Trošku složitější diagram – různé druhy ledů



Ještě jednou: C

modifikace C	$\Delta_{sl}G_m^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	(25 °C, na 1 atom C)
grafit	0	
diamant	2.8	
fulleren C ₆₀	38.8	
fulleren C ₇₀		
nanotrubičky		
saze		