

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

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

podmínky:

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

\Rightarrow

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

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

Gibbsův fázový zákon

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	$f(k - 1)$	
chem. potenciály		$(f - 1)k$
celkem	$f(k + 1)$	$(f - 1)(k + 2)$

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

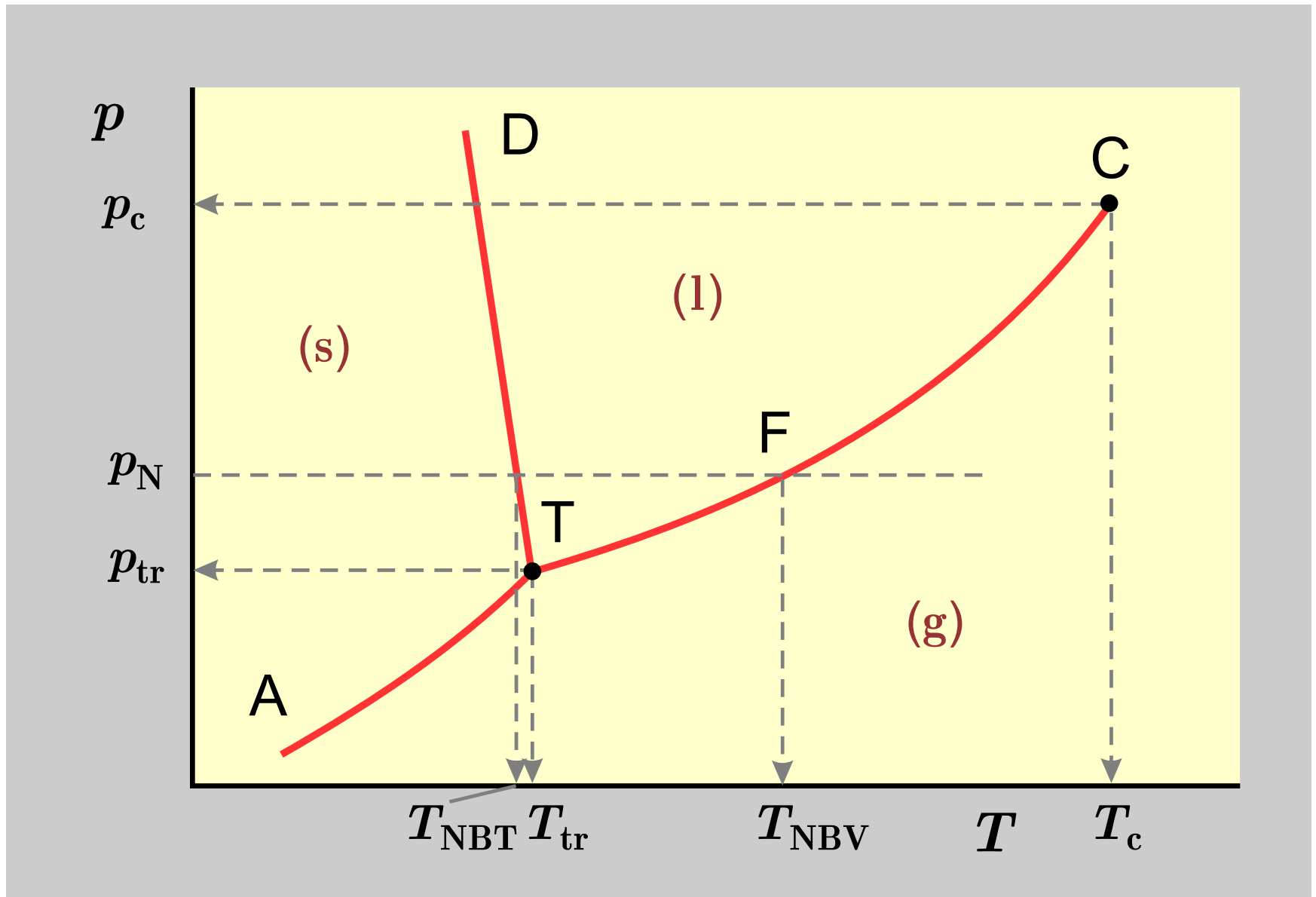
obecněji:

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

kde C je počet dalších vazných podmínek.

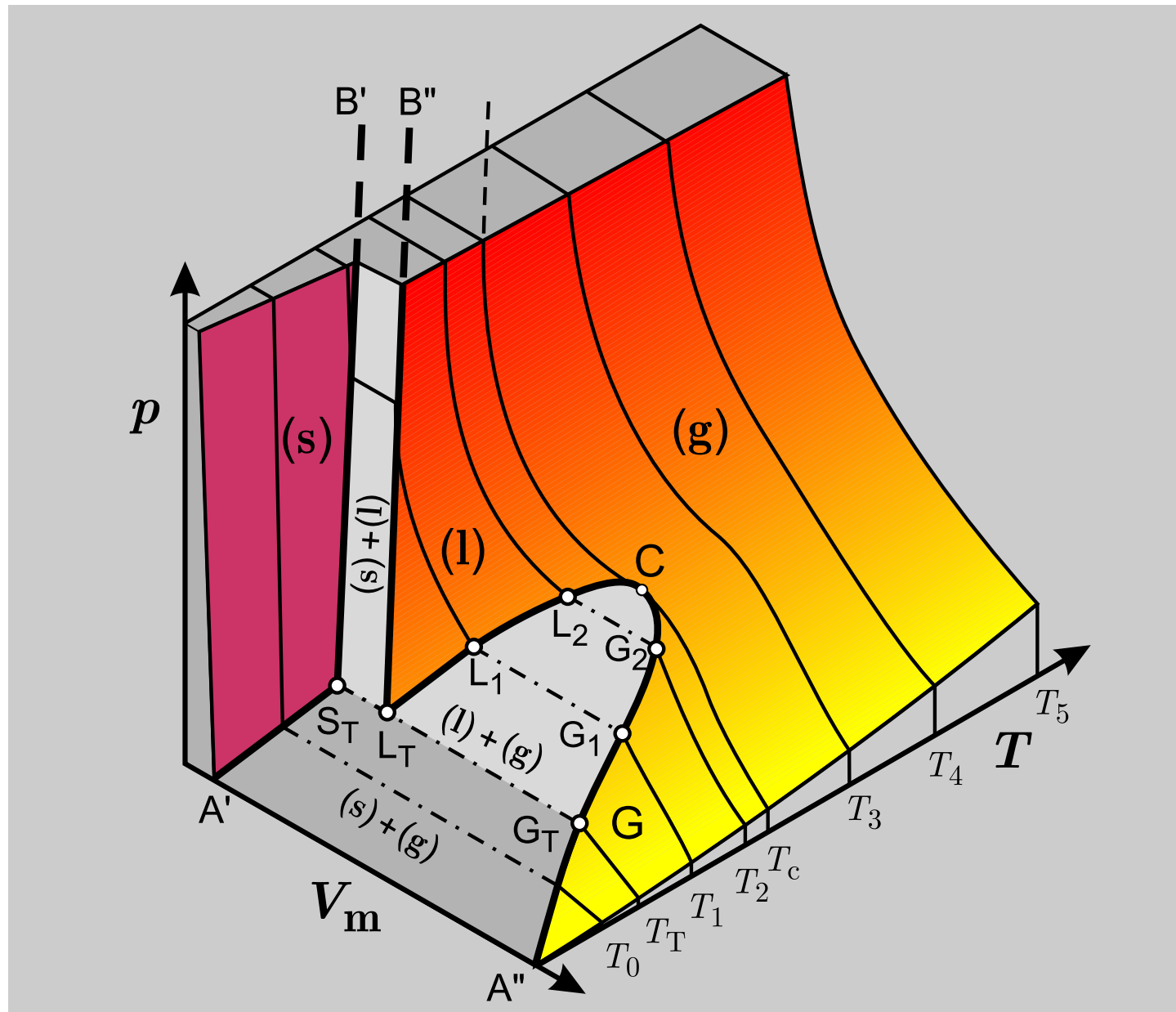
p - T fázový diagram jednosložkového systému

4
06



$p-T-V$ fázový diagram jednosložkového systému

5
06



V rovnováze:

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

Pro změny podél křivky fázové rovnováhy:

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

$$-S_m^{(1)}dT + V_m^{(1)}dp = -S_m^{(2)}dT + V_m^{(2)}dp$$

$$\left(S_m^{(2)} - S_m^{(1)}\right) dT = \left(V_m^{(2)} - V_m^{(1)}\right) dp$$

$$\Delta_{\text{fáz}} S_m dT = \Delta_{\text{fáz}} V_m dp$$

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

Předpoklady: jakýkoliv vratný fázový přechod

Clapeyronova rovnice pro kondenzované fáze

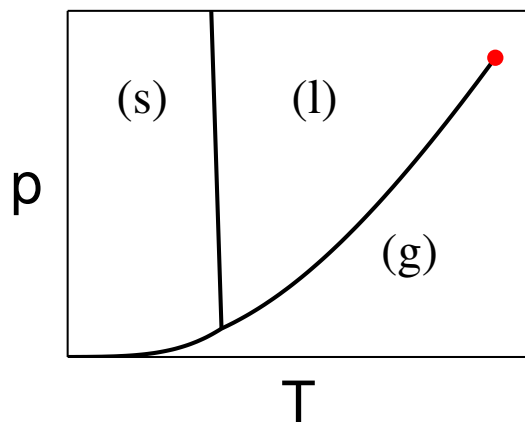
7
06

Pro (s)–(l) [fáz=tání], (s₁)–(s₂) [fáz=mod]

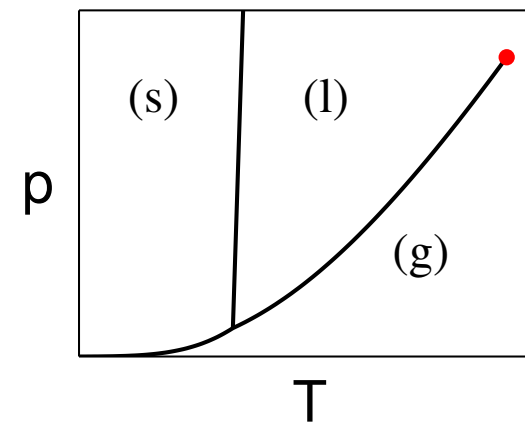
za předpokladu, že $\Delta_{\text{fáz}}H_m/\Delta_{\text{fáz}}V_m$ nezávisí na teplotě

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

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 brusař 70 kg? ($\Delta_{\text{tání}}H_m(\text{led}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\rho(\text{led}) = 0.917 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(\text{voda}) = 1 \text{ g cm}^{-3}$)

[−0.5 °C]

Clausiova-Clapeyronova rovnice

8
06

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

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

- ebulliometrická metoda – $p^s = \text{konst}$, měří se T (běžné tlaky)
 - statické metoda – $V, T = \text{konst}$, měří se p^s (vyšší tlaky)
 - saturační metoda – v nosném plyn u (nižší tlaky)
-

Příklad: Jaký bude tlak nasycené páry při 80 °C?

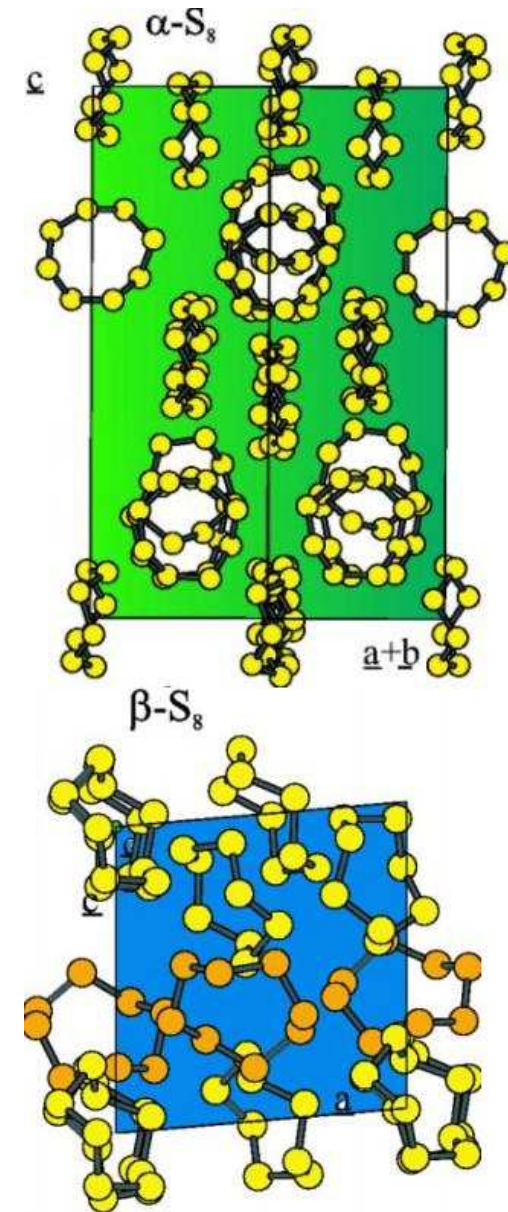
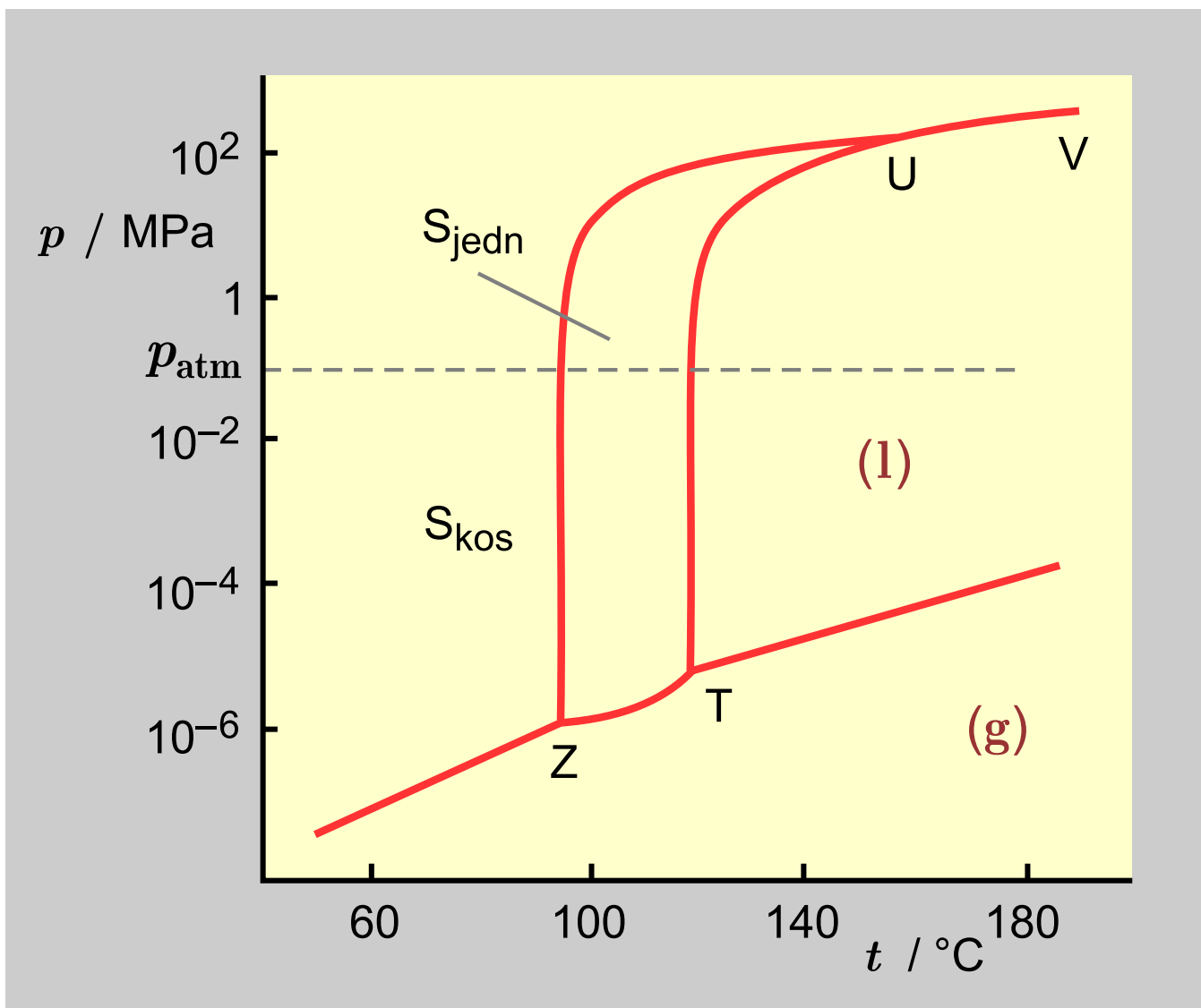
t [°C]	p^s [kPa]
100	101,3
90	70,1
80	?

Příklad: Při jaké teplotě se vaří voda na vrcholu Mont Everestu?
($p = 34 \text{ kPa}$)

Alotropie a polymorfismus

10
06

Mnoho krystalových struktur. Příklad: síra



Trošku složitější diagram – různé druhy ledů

