• utorok 15.12. od 9:50 ústna písomka – materiál iba od 7. týždňa semestra (1)

• skúškové termíny sú už v AIS-e, môžete sa prihlasovať

7.12.2020

• minimalizovanie G vzhľadom k r $dG \leq -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN$

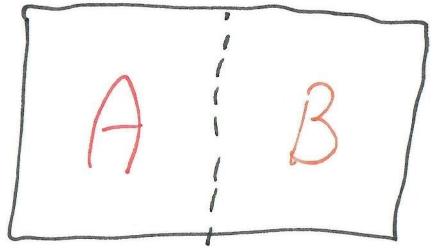
ak T, p, r konšt $\Rightarrow dG \leq 0$

↳ v chemických reakciách $dN \neq 0$? ← pripomenutie z minula

• $dN=0$ platí aj v chemických reakciách, lebo to zmena celkového počtu častíc v systéme prichádzajúca z okolia

↳ $dN \neq 0$ iba ak pridávam nové častice reaktantov alebo produktov

• všeobecne môžem rozdeliť systém na podsystémy



• už sme hovorili, že
→ energetická rovnováha $T_A = T_B = T$
→ mechanická rovnováha $p_A = p_B = p$
→ chemická –||– $\mu_A = \mu_B = \mu$
(častíc)

• termodynamické potenciály sú extenzívne veličiny, takže $S = S_A + S_B$, $G = G_A + G_B$

• veličiny T, p, μ sú intenzívne – práve rovnováha medzi A a B je daná dynamikou na rozhraní podsystémov A:B ⇒ A|A|A|A|B

- platí aj pre viac podsystémov $A_1, \dots, A_n$
- podsystémy môžu byť rôzne časti systému ale aj rôzne zložky systému, ktoré nie sú nutne priestorovo oddelené

FÁZOVÉ PRECHODY

→ všeobecne : majme v systéme dve zložky A, B ← napr. dve rôzne skupenstvá tej istej látky

(rozdiel medzi typikami systémov A a B je v ich termodynamických potenciáloch: $G_A(p,T)$, $G_B(p,T)$ môže byť veľmi rôzne)

↳ systém je charakterizovaný $\left.\begin{array}{l} p = p_A = p_B \\ T = T_A = T_B \end{array}\right\}$ dané okolím zvonku

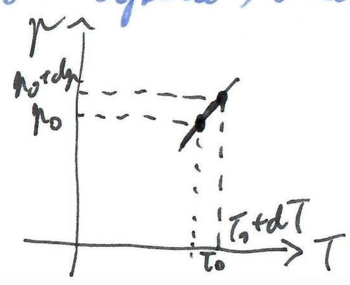
(rovnaké, lebo tieto veličiny určujú rovnováhu podsystémov)

↳ je fixovaný celkový počet častíc N, ale N_A a N_B sú voľné a fixované podmienkou $\mu_A = \mu_B$, platí $N = N_A + N_B$

- nevieme určiť N_A a N_B – tri rôzne možnosti
  1) celý systém v A
  2) – II – v B
  3) koexistencia A a B ← kedy?

Clausius – Clapeyron – ova rovnica

↳ ako vyzerá koexistencia pri rôznych podmienkach (bude ešte neskôr poznámka)



pri $p_0 T_0$ je koexistencia; ak ale nám meniť $p_0 + dp$ a $T_0 + dT$ aby bola koexistencia?

$$\mu_A(T_0, p_0) = \mu_B(T_0, p_0)$$

$$\mu_A(T_0 + dT, p_0 + dp) = \mu_B(T_0 + dT, p_0 + dp) \quad (*)$$

• spomenimo si, že $G(T,p,N) = N\mu(T,p) \Rightarrow \mu_A = \frac{G_A}{N_A} = g_A \;;\; \mu_B = \frac{G_B}{N_B} = g_B$

↑ Gibbsov potencijal na jednu česticu

(*) prepišemo na $\mu_A(T_0,p_0) + d\mu_A = \mu_B(T_0,p_0) + d\mu_B \Rightarrow d\mu_A - d\mu_B = 0$

$$\Downarrow$$

$$dg_A - dg_B = 0$$

• za promjenu g imamo izraz $dg = -s\,dT + v\,dp$

taktiež $dg_A = -s_A\,dT + v_A\,dp$ $\qquad s_A = \frac{S_A}{N_A} \;;\; v_A = \frac{V_A}{N_A}$

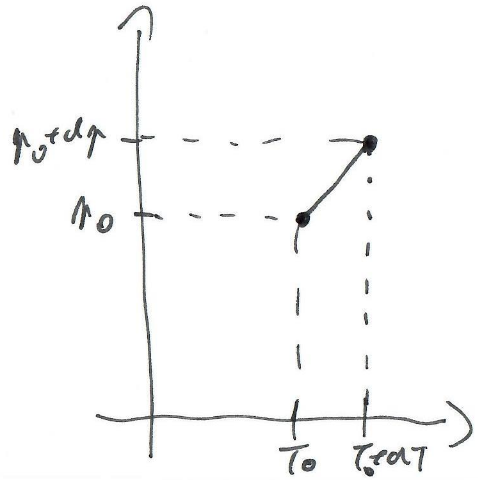
$dg_B = -s_B\,dT + v_B\,dp$

↓ nije obujam jedinice čestice ali obujam pripadajući na jednu česticu

$$\underbrace{dg_A - dg_B}_{0} = -(s_A - s_B)\,dT + (v_A - v_B)\,dp$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B}}$$ C.C. RAVNICA



REÁLNY PLYN – V.d.W. ROVNICA

↳ stavová rovnica ideálneho plynu

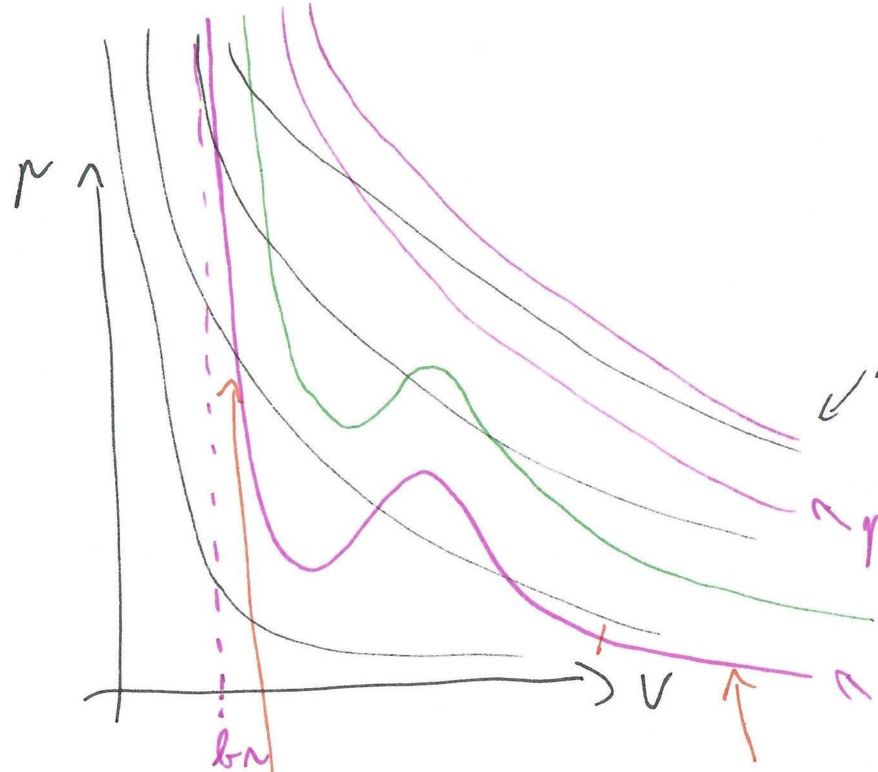
$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{NkT}{V} = \frac{kT}{v}$$

model neideálneho plynu

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

a → interakcia medzi časticami ↳ príťažlivá

b → konečný objem častíc



↙ izotermy ideálneho plynu

↖ pre veľké T izotermy VdW plynu podobné

↖ pre menšie T zvlnené izotermy

táto časť popisuje plynné skupenstvo

kvapalné skupenstvo

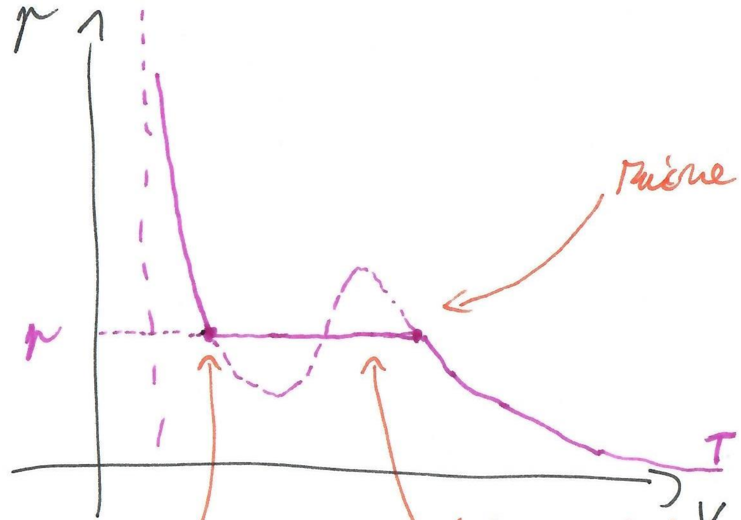
↑ $\frac{dp}{dV}$ veľmi veľké, ťažko sa stláča

$\frac{dp}{dV}$ je malé, ľahko sa stláča

stlačiteľnosť $\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T,N}$

• zvlnená časť izotermy je divná, pretože pre $\frac{dp}{dV} > 0$ dostávame fázu so zápornou stlačiteľnosťou ⇒ nestabilná fáza

• v zvlnenej časti treba izotermu niečím nahradiť



pri akom tlaku p má ísť rovná časť izotermy?

• pri akej teplote zmizne zvlnená časť izotermy? pre kritickú teplotu T_c sa minimum a maximum izotermy stretne ⇔ inflexný bod

$$\left.\frac{dp}{dV}\right|_{T_c} = \left.\frac{d^2p}{dV^2}\right|_{T_c} = 0$$

↳ toto nastáva pre špeciálne T_c, p_c, V_c ← kritický bod