

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

Delením tejto rovnice diferenciálom teploty dostávame:

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Keď je však zmena objemu dV , spôsobená zmenou teploty dT , vyrovnaná zmenou tlaku dp , vtedy $dV = 0$ a $\left(\frac{dp}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$. Teda

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$$

alebo

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (1)$$

Pre sústavu látok môžeme zaviesť jej koeficient objemovej rozťažnosti α , koeficient rozpínavosti β a koeficient stlačiteľnosti κ vzorcami

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2)$$

takže dostaneme:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \beta p, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\kappa V$$

Z rovnice (1) potom vyplýva, že tieto koeficienty spĺňujú vzťah $-\frac{\kappa V \beta p}{\alpha V} = -1$, alebo

$$\alpha = \kappa \beta p \quad (3)$$

12.2. Parciálne molárne veličiny. Zloženie homogénnej sústavy látok je úplne určené množstvami n_1, n_2, \dots, n_k sústavu skladajúcich látok. Keď sa však sústava skladá z k zložiek (komponent), na určenie percentuálneho zloženia sústavy stačí $(k - 1)$ číselných údajov, napríklad $(k - 1)$ pomerov množstva druhej až k -tej zložky k množstvu prvej zložky, teda čísla $\frac{n_2}{n_1}, \frac{n_3}{n_1}, \dots, \frac{n_k}{n_1}$.

Pri tomto spôsobe určenia zloženia sústavy má jedna zo zložiek prednosť pred ostatnými.

Množstvo zložky sústavy môžeme udať napríklad jej hmotnosťou, tiažou alebo objemom, ktorý by zložka sama osebe zaujímal pri určitom tlaku a teplote, a pod. Ale ak sústavu považujeme za zloženú z prvkov a zlúčenín, môžeme množstvá jednotlivých zložiek sústavy skladajúcich udať počtami grammolekúl. Čísla n_1, n_2, \dots, n_k značia potom počty grammolekúl a zlomky

$$v_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}, \quad v_2 = \frac{n_2}{\sum n_i}, \quad \dots, \quad v_k = \frac{n_k}{\sum n_i}$$

nazývame *molárnymi zlomkami*. Ich súčet je zrejmé

$$\sum v_i = \frac{\sum n_i}{\sum n_i} = 1$$

Molárny zlomok ktorejkoľvek zložky je teda už určený hodnotami molárných zlomkov zložiek ostatných.

Z definície extenzívnych a intenzívnych vlastností látok vyplýva, že keď zväčšíme množstvá všetkých zložiek homogénnej sústavy za stálej teploty a tlaku v rovnakom pomere napríklad t -krát, *zväčšia sa t -krát všetky extenzívne vlastnosti* sústavy, no *vlastnosti intenzívne ostanú nezmenené*.

Parciálnymi molárnymi veličinami v homogénnej sústave látok (budeme ich označovať malými písmenami) nazývame parciálne derivácie extenzívnych vlastností sústavy podľa množstiev jednotlivých zložiek, vyjadrených napríklad v grammolekulách, za konštantného množstva zložiek ostatných, konštantnej teploty a konštantného tlaku. Parciálny molárny objem i -tej zložky sústavy je napríklad

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_k}$$

Parciálne molárne veličiny sú intenzívne vlastnosti sústavy. Dokážeme to takto: Pre extenzívnu vlastnosť sústavy, označme ju G , platí, že

$$G(tn_1, tn_2, \dots, tn_k) = tG(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Derivovaním tejto rovnice podľa množstva i -tej zložky dostávame rovnicu

$$\frac{\partial G(tn_1, tn_2, \dots, tn_k)}{\partial (tn_i)} \quad t = t \quad \frac{\partial G(n_1, n_2, \dots, n_k)}{\partial n_i}$$

alebo

$$g_i(tn_1, tn_2, \dots, tn_k) = g_i(n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1)$$

čo však značí, že veličina $g_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$ je skutočne intenzívna.

Keď v homogénnej sústave látok zväčšíme za stálej teploty a tlaku množstvá jednotlivých zložiek o malé hodnoty, množstvo i -tej zložky o hodnotu dn_i , zmení sa tým jej extenzívna vlastnosť o hodnotu

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_k} dn_k$$

Sústavu, ktorá jednotlivé svoje zložky obsahuje v množstvách n_i , môžeme zostaviť napríklad tak, že v nej množstvá jednotlivých zložiek zväčšujeme od nuly až po konečnú hodnotu, pričom udržujeme pomer množstiev jednotlivých zložiek na hodnotách konštantných, daných konečným zložením sústavy. V tom prípade sú parciálne molárne veličiny hodnoty konštantné a $dn_i = n_i dt$. Potom

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_k} dn_k = (g_1 n_1 + g_2 n_2 + \dots + g_k n_k) dt$$

z čoho integráciou vyplýva:

$$G = \int_{t=0}^{t=1} dG = g_1 n_1 + g_2 n_2 + \dots + g_k n_k = \sum g_i n_i \quad (2)$$

Keď v sústave látok za stáleho tlaku a teploty zmeníme množstvá jednotlivých zložiek o malé hodnoty, ale ľubovoľne, zmení sa tým jej extenzívna vlastnosť G o hodnotu

$$dG = g_1 dn_1 + g_2 dn_2 + \dots + g_k dn_k$$

Diferencovaním rovnice $G = n_1 g_1 + n_2 g_2 + \dots + n_k g_k$ dostávame:

$$dG = n_1 dg_1 + g_1 dn_1 + n_2 dg_2 + g_2 dn_2 + \dots + n_k dg_k + g_k dn_k$$

Keď sme však v sústave menili len jej zloženie za stáleho tlaku a teploty, súčet párnych členov pravej strany tejto rovnice podľa predošlej rovnice je tiež dG . Zmeny parciálnych molárnych veličín v takomto prípade splňujú teda dôležitú rovnicu

$$n_1 dg_1 + n_2 dg_2 + \dots + n_k dg_k = 0 \quad (3)$$

alebo po rozdelení rovnice $\sum n_i$ rovnicu

$$v_1 dg_1 + v_2 dg_2 + \dots + v_k dg_k = 0 \quad (4)$$