

## **Předmluva k 1. vydání**

**(tištěná verze, VŠCHT, Praha 1992, ISBN 80-7080-167-0)**

Skripta *Termodynamika materiálů* vznikla na základě přednášek stejnojmenného předmětu, který je v této podobě od r.1991 přednášen na Fakultě chemické technologie VŠCHT v Praze a je zařazen v učebních plánech studijních oborů *Materiálové inženýrství* a *Chemická technologie kovových a speciálních anorganických materiálů*. Jedná se o kurz pokročilý (navazuje na partie z chemické termodynamiky přednášené v rámci základního kurzu fyzikální chemie) a specializovaný (zaměřený na aplikace chemické termodynamiky v oblasti anorganických materiálů). Aplikovaná chemická termodynamika, zejména termodynamika pevné fáze, má v materiálově zaměřených oborech pevné místo a vedle přenosových jevů a kinetiky heterogenních procesů tak představuje jeden ze základních pilířů materiálového inženýrství.

Obsahově jsou skripta zaměřena zejména na termodynamické vlastnosti pevných látek a tuhých roztoků a fázové a chemické rovnováhy v heterogenních systémech. V konkrétních případech jsou zpracovány vybrané systémy kovových prvků, oxidů i polovodičových sloučenin. Tato problematika, v tomto pojetí a v tomto rozsahu, nebyla dosud v českém ani slovenském jazyce zpracována. Při tvorbě textu jsme vycházeli zejména ze zahraničních monografií, které jsou v řadě případů deklarovány jako vysokoškolské učebnice. Jedná se především o knihy D. R. Gaskell: *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, Y. K. Rao: *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes* a C. H. P.Lupis: *Chemical Thermodynamics of Materials*. Pro zájemce o hlubší poznání této problematiky je v závěru skript zařazen seznam další literatury, kde jsou vedle knižních publikací uvedeny vybrané vysokoškolské učební texty z různých VŠ v Československu, ve kterých jsou některé partie z této problematiky zpracovány.

Věříme, že tato skripta, budou pro studenty užitečnou učební pomůckou. Nechtěli bychom však, aby se při studiu termodynamiky materiálů stala jediným zdrojem informací, neboť student pak ztrácí schopnost čerpat při studiu daného problému z více různých pramenů, což je ve vědecké a výzkumné práci naprosto běžná a nezbytná praxe.

Praha 1992  
Autoři

## Předmluva k 2. vydání (elektronická verze, Praha 2007)

Elektronická verze skript *Termodynamika materiálů* vznikla jako součást integrovaného systému *Termodynamika materiálů na webu* (<http://www.vscht.cz/ipl/termodyn/uvod.htm>), který slouží jako elektronická učební pomůcka k přednáškám a cvičením z předmětů *Aplikovaná chemická termodynamika* (N126018), který je zařazen v bakalářském studijním programu Aplikovaná chemie a materiály, studijní obor Chemie a technologie materiálů a *Termodynamika materiálů* (N126004) v magisterském studijním programu Chemie materiálů a materiálové inženýrství. Systém je postupně vytvářen a po dokončení se bude skládat z těchto základních součástí:

- Skripta *Termodynamika materiálů* (formát pdf ke stažení)
- Skripta *Termodynamika materiálů* (interaktivní html formát)
- Powerpointové prezentace přednášek
- Interaktivní modul pro výpočetní cvičení
- Tabulky termodynamických dat nezbytných pro řešení příkladů
- Další literatura týkající se této problematiky (včetně tištěných zdrojů termodynamických dat)
- Internetové odkazy

Ve skriptech byly opraveny věcné i formální chyby z prvního vydání a provedeny drobné úpravy a doplnění textu včetně řady podrobněji vysvětlujících poznámek a odkazů na původní literaturu. Jelikož existují samostatná skripta pro cvičení (Leitner J., Voňka P.: *Termodynamika materiálů - příklady*, VŠCHT, Praha 1997, ISBN 80-7080-283-9), byly vynechány některé početní příklady. V řadě případů byly pozměněny symboly tak, aby odpovídaly současnému doporučení IUPAC (*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd Ed., Blackwell Science, Oxford 1993) a korespondovaly se symboly užívanými ve skriptech z Fyzikální chemie (Novák J. a kol.: *Fyzikální chemie - bakalářský kurz*, skripta VŠCHT, Praha 2005). Pro snazší orientaci byl v úvodu zařazen seznam obrázků a tabulek. Další změnou je přechod ke standardnímu tlaku  $p^{\circ} = 100 \text{ kPa}$ , který je v současné době již výhradně používán.

Vzhledem k omezenému rozsahu předmětu *Termodynamika materiálů* i tohoto textu, nebyly některé partie chemické termodynamiky významné v oblasti materiálů zahrnuty. Jedná se zejména o termodynamický popis fázových rozhraní (povrchové a mezifázové napětí, vliv velikosti makroskopických částic na rovnováhy v heterogenních systémech - zvýšení tenze par, snížení teploty tání aj., Gibbsova adsorpční izoterma) a termodynamický popis krystalických látek na mikroskopické úrovni (odchylky od stechiometrie, příměsi v krystalech, rovnovážná koncentrace bodových poruch atd.). Tato problematika je na různé úrovni zpracována v řadě učebnic a monografií, z nichž některé jsou uvedeny v přehledu doporučené literatury zařazeném v závěru skript.

Praha 2006

Autoři

# Obsah

<b>Předmluva k 1. vydání .....</b>	<b>..... 1</b>
<b>Předmluva k 2. vydání .....</b>	<b>..... 2</b>
<b>Obsah .....</b>	<b>..... 3</b>
<b>Seznam symbolů a zkratk .....</b>	<b>..... 5</b>
<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>..... 9</b>
<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>..... 12</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>..... 13</b>
<b>1. Základní pojmy a principy .....</b>	<b>..... 15</b>
1.1 Základní principy klasické termodynamiky .....	..... 16
1.2 Základní termodynamické funkce a jejich závislost na stavových proměnných $p$ , $V$ a $T$ .....	..... 17
1.3 Otevřený systém, parciální molární veličiny .....	..... 20
1.4 Chemický potenciál, aktivita .....	..... 24
1.5 Podmínky termodynamické rovnováhy .....	..... 25
1.6 Gibbsovo fázové pravidlo .....	..... 31
<b>2. Stavové chování a termodynamické vlastnosti čistých látek .....</b>	<b>..... 35</b>
2.1 Stavové chování čistých látek .....	..... 35
2.1.1 Stavové chování plynných látek .....	..... 37
2.1.2 Stavové chování kapalných látek .....	..... 39
2.1.3 Stavové chování pevných látek .....	..... 40
2.2 Termodynamické vlastnosti čistých látek .....	..... 41
2.2.1 Tepelné kapacity .....	..... 42
2.2.2 Entalpie .....	..... 49
2.2.3 Entropie .....	..... 55
2.2.4 Gibbsova energie .....	..... 59
2.2.5 Příklady .....	..... 64
<b>3. Fázové rovnováhy v jednosložkových systémech .....</b>	<b>..... 69</b>
3.1 Fázové diagramy jednosložkových systémů .....	..... 69
3.2 Kvantitativní popis fázových rovnováh v jednosložkových systémech .....	..... 76
<b>4. Termodynamické vlastnosti vícesložkových fází .....</b>	<b>..... 83</b>
4.1 Složení vícesložkových fází .....	..... 84
4.2 Směšovací veličiny .....	..... 84
4.3 Model ideálního roztoku .....	..... 89
4.4 Dodatkové veličiny .....	..... 97
4.5 Model regulárního roztoku .....	..... 104
4.5.1 Empirická formulace .....	..... 105
4.5.2 Podmínky termodynamické stability regulárních roztoků .....	..... 111
4.5.3 Odvození modelu regulárního roztoku na základě mřížkové teorie .....	..... 117
4.6 Další vztahy pro vyjádření dodatkové Gibbsovy energie na složení binárních roztoků .....	..... 122

4.7. Termodynamické vlastnosti ternárních a vícesložkových roztoků odhadované z binárních příspěvků .....	126
4.8. Model asociujícího roztoku .....	131
4.9. Podmřížkový model pevných roztoků a tavenin .....	137
4.10. Velmi zředěné roztoky .....	144
4.10.1. Henryho zákon .....	144
4.10.2. Alternativní volba standardních stavů .....	147
4.10.3. Vyjádření závislosti aktivitních koeficientů na složení zředěných roztoků pomocí Wágnerovských interakčních koeficientů .....	152
4.10.4. Vodné roztoky elektrolytů .....	159
<b>5. Fázové a chemické rovnováhy ve vícesložkových systémech .....</b>	<b>165</b>
5.1. Homogenní plynné systémy .....	165
5.2. Heterogenní systémy - jednosložkové kondenzované fáze .....	172
5.2.1. Reakce bez účasti plynné fáze .....	172
5.2.2. Rozkladné reakce pevných látek .....	178
5.2.3. Oxidace kovů - Ellinghamovy diagramy .....	182
5.2.4. Stabilita pevných látek v plynných atmosférách – Kelloggovy diagramy .....	191
5.2.5. Transportní reakce .....	198
5.3. Heterogenní systémy - vícesložkové kondenzované fáze .....	201
5.3.1. Rovnováhy v binárních kondenzovaných systémech .....	201
5.3.1.1. $T$ - $x$ diagramy binárních kondenzovaných systémů ....	201
5.3.1.2. $G$ - $x$ diagramy binárních kondenzovaných systémů ....	219
5.3.1.3. Výpočet rovnovážného složení binárních kondenzovaných systémů ....	223
5.3.1.4. Rovnovážné distribuční koeficienty ....	229
5.3.2. Rovnováhy v ternárních kondenzovaných systémech .....	232
5.3.2.1. Grafické vyjadřování složení v ternárních systémech ....	232
5.3.2.2. Fázové diagramy ternárních kondenzovaných systémů ....	233
5.3.2.3. Výpočet rovnovážného složení ternárních a vícesložkových kondenzovaných systémů ....	239
5.3.3. Rozpuštěnost plynů ve vodných roztocích a taveninách .....	239
5.4. Výpočet rovnovážného složení v mnohasložkových a vícefázových systémech .....	244
<b>6. Termodynamická data anorganických látek .....</b>	<b>251</b>
6.1. Tabeleární sbírky dat .....	253
6.2. Počítačové databáze .....	256
<b>7. Doporučená literatura .....</b>	<b>257</b>
<b>8. Dodatek .....</b>	<b>259</b>
8.1. Základní matematický aparát .....	259
8.2. Příklady použití Gibbsovy-Duhemovy rovnice .....	271
8.3. Přepočební vztahy mezi standardními chemickými potenciály, aktivitami a aktivitními koeficienty pro různé standardní stavy .....	276

## Seznam symbolů a zkratk

V následujícím seznamu jsou uvedeny hlavní symboly užívané v těchto skriptech spolu se základními jednotkami v soustavě SI (v řadě případů jsou v textu užívány rovněž jednotky odvozené, např. kJ, MPa aj.). Na závěr je přehledně shrnuto označování termodynamických veličin příslušejících jednotlivým látkám a různým chemickým a fyzikálním procesům.

Pokládáme za velmi důležité upozornit čtenáře a uživatele tohoto textu, že přes zřejmé snahy komise IUPAC pro veličiny, jednotky a symboly ve fyzikální chemii (viz I. Mills et al.: *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Science, 1993 [ISBN 0632035838]) o sjednocení termodynamické symboliky lze v různých knihách i odborných časopisech nalézt různé symboly pro tytéž veličiny. Jako příklad zde uvádíme různé symboly užívané pro molární dodatkovou Gibbsovu energii:

$G^E$ ,  ${}^E G_m$ ,  $\Delta G^E$ ,  $G^{XS}$ ,  $\Delta G_{\text{mix}}^{XS}$ ,  $\Delta_{\text{mix}}^{\text{exc}} G_m$  aj.

$a$	konstanta Redlichovy-Kwongovy rovnice ( $\text{m}^3 \text{Pa K}^{1/2} \text{mol}^{-2}$ )
$a_i$	aktivita $i$ -té složky
$a_{ij}$	konstituční koeficient
(aq)	zředěný vodný roztok
$A$	povrch ( $\text{m}^2$ )
$A_{\text{NL}}$	Nernstova-Lindemanova konstanta ( $\text{mol J}^{-1}$ )
$b$	konstanta Redlichovy-Kwongovy rovnice ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$B$	druhý viriální koeficient ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )
$B$	objemový modul pružnosti (Pa), $B = 1/\beta$
$B_j$	látkové množství $j$ -tého chemického prvku
$c_p$	specifická tepelná kapacita za stálého tlaku ( $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ )
$c_V$	specifická tepelná kapacita za stálého objemu ( $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ )
$C_{pm}$	tepelná kapacita za stálého tlaku ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$C_{Vm}$	tepelná kapacita za stálého objemu ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$C$	počet nezávislých složek v systému
$e$	interakční parametr prvního řádu (Henryho standardní stav a složení v hmotnostních procentech)
$E$	napětí (V)
$F$	Faradayova konstanta ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ )
$F$	počet fází systému
$F$	Helmholtzova energie (J)
(g)	plynný stav
$G$	Gibbsova energie (J)
$H$	hodnota matice konstitučních koeficientů
$H$	Henryho konstanta (Pa)
$H$	entalpie (J)
(ig)	ideální plyn
$k$	Boltzmanova konstanta ( $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$k_0$	rovnovážný distribuční koeficient
$K$	rovnovážná konstanta
(l)	kapalný stav
$L$	konstanta Redlichovy-Kisterovy rovnice ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$m$	hmotnost (kg)
$m_i$	molalita $i$ -té složky ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$M$	počet chemických prvků, které tvoří látku systému
$n$	látkové množství (mol)

$N$	počet složek (chemických látek) systému
$N$	počet částic
$N_A$	Avogadrova konstanta ( $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$p$	tlak (Pa)
$p^0$	tenze nasycených par (Pa)
$P$	počet parametrů Margulesovy rovnice (4.6-5) resp. Redlichovy-Kisterovy rovnice (4.6-6)
$P_{ij}$	počet párů $i$ - $j$
$q$	teplo (J)
$q$	elektrický náboj (C)
$r$	interakční parametr druhého řádu (Henryho standardní stav a složení v hmotnostních procentech)
$R$	univerzální plynová konstanta ( $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
$R$	počet nezávislých chemických reakcí
(s)	pevný stav
$S$	entropie ( $\text{J K}^{-1}$ )
$t$	teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T$	teplota (K)
$T_C$	Curieova teplota (K)
$T_N$	Néelova teplota (K)
$U$	vnitřní energie (J)
$\nu$	počet stupňů volnosti
$V$	objem ( $\text{m}^3$ )
$w_i$	hmotnostní procento $i$ -té složky
$w$	práce (J)
$W$	počet rozlišitelných uspořádání systému
$x_i$	molární zlomek $i$ -té složky
$z$	koordinační číslo
$z$	náboj iontu
$Z$	obecné označení termodynamické veličiny
$\alpha$	počet dodatečných vazných podmínek
$\alpha$	koeficient izobarické teplotní objemové roztažnosti ( $\text{K}^{-1}$ )
$\beta$	koeficient izotermní objemové stlačitelnosti ( $\text{Pa}^{-1}$ )
$\gamma_i, \gamma_i^R$	aktivitní koeficient $i$ -té složky (Raoultův standardní stav)
$\gamma_i^\infty$	limitní aktivitní koeficient $i$ -té složky (Raoultův standardní stav)
$\gamma_i^{H(x)}$	aktivitní koeficient $i$ -té složky (Henryho standardní stav a složení v molárních zlomcích)
$\gamma_i^{H(w)}$	aktivitní koeficient $i$ -té složky (Henryho standardní stav a složení v hmotnostních procentech)
$\gamma_i^{H(m)}$	aktivitní koeficient $i$ -té složky (Henryho standardní stav a složení v molalitách)
$\gamma_{el}$	koeficient teplotní závislosti $C_{el}$ ( $\text{J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ )
$\varepsilon$	interakční parametr prvního řádu (Raoultův nebo Henryho standardní stav a složení v molárních zlomcích)
$\varepsilon_{ij}$	vazebná energie páru atomů $i$ - $j$ (J)
$\theta_D$	Debeyova teplota (K)
$\lambda_j$	Lagrangeův multiplikátor $j$ -tého prvku
$\mu_i$	chemický potenciál $i$ -té složky ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\zeta$	rozsah chemické reakce (mol)
$\rho$	hustota ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$\rho$	interakční parametr druhého řádu (Raoultův nebo Henryho standardní stav a složení v molárních zlomcích)
$\sigma$	povrchové napětí ( $\text{J m}^{-2}$ )
$\tau$	proměnná definovaná vztahem $\tau = T/T_C$
$\nu_i$	stechiometrický koeficient $i$ -té složky
$\Omega_{i-j}$	interakční parametr ( $\text{J mol}^{-1}$ )

Horní indexy

eq	rovnovážný
ext	vnější
E	dodatkový nebo eutektický nebo eutektoidní
F	tání
$H^{(x)}$	Henryho standardní stav (složení vyjádřeno v molárních zlomcích)
$H^{(w)}$	Henryho standardní stav (složení vyjádřeno v hmotnostních procentech)
$H^{(m)}$	Henryho standardní stav (složení vyjádřeno v molalitách)
M	směšovací
$M_{,id}$	směšovací ideální
P	peritektický nebo peritektoidní
ref	referenční
R	Raoultův standardní stav
o	obecný standardní stav nebo počáteční stav

Dolní indexy

ad	adiabatický
dil	dilatační
el	elektronický
eq	rovnovážný
f	slučovací
fus	tání
id	ideální
konf	konfigurační
c	vztahující se ke kritickému bodu
m	molární
mag	magnetický
poč	počáteční
r	reakční
ref	referenční
st	stechiometrická tavenina
sub	sublimace
tr	transformace v pevném stavu
vap	výparný
vib	vibrační

Označování termodynamických veličin ( $Z = V, C_V, C_p, U, H, S, F, G$ )

$Z$	termodynamická veličina
$Z_m$	molární veličina (integrální)
$Z_m(i)$	molární veličina $i$ -té látky
$\bar{Z}_i$ nebo $\bar{Z}(i)$	parciální molární veličina $i$ -té látky
$\Delta_{tr}Z_m(i)$	změna molární veličiny při transformaci $i$ -té látky v pevném stavu
$\Delta_{fus}Z_m(i)$	změna molární veličiny při tání $i$ -té látky

$\Delta_{\text{vap}}Z_m(i)$	změna molární veličiny při vypařování $i$ -té látky
$\Delta_{\text{sub}}Z_m(i)$	změna molární veličiny při sublimaci $i$ -té látky
$\Delta_r Z$	změna veličiny při chemické reakci
$\Delta_f Z(i)$	slučovací veličina $i$ -té látky
$\Delta Z^M$	směšovací veličina
$\Delta Z_m^M$	molární směšovací veličina (integrální)
$\Delta \bar{Z}_i^M$ nebo $\Delta \bar{Z}^M(i)$	parciální molární směšovací veličina
$\Delta Z^E$	dodatková veličina
$\Delta Z_m^E$	molární dodatková veličina (integrální)
$\Delta \bar{Z}_i^E$ nebo $\Delta \bar{Z}^E(i)$	parciální molární dodatková veličina

Poznámky:

1. Obecné označení standardního stavu (horní index  $^\circ$ ) budeme užívat v případech, kdy není nezbytně nutné standardní stav přesně specifikovat nebo tam, kde jsou standardní stavy uvažovaných látek voleny odlišně, např.  $\Delta_r G^\circ$  pro reakci  $\text{Ni(l)} + [\text{O}]_{\text{Ni}} = \text{NiO(s)}$ .
2. Aby nemohlo dojít k nedorozumění, jsou v některých případech k výše uvedeným symbolům připojeny další údaje, např.  $Z_m(i, \alpha, T, p)$  – molární veličina  $i$ -té látky ve fázi  $\alpha$  při teplotě  $T$  a tlaku  $p$  nebo  $\Delta_r Z^\circ(i, \alpha \rightarrow \beta, T)$  – změna standardní veličiny při fázové přeměně  $i$ -té látky z fáze  $\alpha$  na fázi  $\beta$  při teplotě  $T$  a standardním tlaku  $p^\circ$ .



## Seznam obrázků

- 1-1 Integrovaná a parciální molární veličiny v binárním systému (str. 23)
- 2-1 Tlaková závislost relativní změny molárního objemu vypočtená pro tři různé hodnoty koeficientu  $\beta$  podle rovnic (2.1-17) a (2.1-20) pro hodnotu  $n = 3$  (str. 41)
- 2-2 Teplotní závislost  $C_{pm}$  vybraných prvků v pevném stavu v oboru teplot 0 – 300 K (str. 43)
- 2-3 Závislost  $C_{pm}/T$  vs.  $T^2$  pro Fe v oblasti nízkých teplot a určení hodnot  $\gamma_{el}$  a  $\theta_D$  (str. 45)
- 2-4 Teplotní závislost  $C_{pm}$  feromagnetických prvků Co, Fe a Ni (str. 46)
- 2-5 Teplotní závislost  $C_{pm}$  a  $C_{Vm}$  Al (str. 47)
- 2-6 Teplotní závislost molární entalpie čisté látky v okolí teploty fázové přeměny I. řádu (str. 53)
- 2-7 Teplotní závislost standardní molární a standardní slučovací entalpie sloučeniny  $A_xB_y$  (str. 56)
- 2-8 Závislost standardní molární entalpie  $H_m^\circ$ , součinu teploty a standardní molární entropie  $T S_m^\circ$  a molární Gibbsovy energie  $G_m^\circ$  čistého hliníku na teplotě při tlaku  $p^\circ = 100$  kPa (str. 62)
- 3-1 Závislost molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku  $p/p^\circ = 1$  (a),  $10^{-2}$  (b),  $10^{-4}$  (c) a  $10^{-6}$  (d) (str. 70)
- 3-2 Schématický  $p$ - $T$  diagram zinku (str. 72)
- 3-3 Závislost termodynamických funkcí zinku v dvoufázovém systému (l)-(g) na podílu látkového množství Zn v plynné fázi při teplotě 1180 K (str. 73)
- 3-4 Schématický  $p$ - $T$  diagram vody (str. 74)
- 3-5 Schématický  $p$ - $T$  diagram  $SiO_2$  v oblasti nízkých (a) a velmi vysokých (b) tlaků (str. 76)
- 3-6 Závislost tenze nasycených par  $UF_6$  na teplotě (a) a schématický  $p$ - $T$  diagram (b) (str. 80)
- 4-1 Aktivita niku v binárních systémech kovových prvků v kapalném stavu při teplotě 1873 K (str. 90)
- 4-2 Schéma termodynamického cyklu pro odvození vztahu (4.3-6) (str. 91)
- 4-3 Závislost rovnovážného tlaku nasycených par nad ideálním roztokem Ni-Co na jeho složení při teplotě 1873 K (str. 92)
- 4-4 Parciální molární (a) a integrální molární (b) směšovací entropie ideálního binárního roztoku (str. 93)
- 4-5 Parciální molární (a) a integrální molární (b) směšovací Gibbsova energie ideálního binárního roztoku (str. 93)
- 4-6 Integrovaná molární termodynamické funkce ideálního binárního roztoku (str. 94)
- 4-7 Závislost rovnovážného tlaku nasycených par nad dvousložkovým reálným roztokem na jeho složení při pevné teplotě (str. 98)
- 4-8 Určení aktivity grafickou integrací Gibbsovy-Duhemovy rovnice (str. 101)
- 4-9 Určení aktivitního koeficientu grafickou integrací Gibbsovy-Duhemovy rovnice (str. 102)
- 4-10 Aktivity složek pevného roztoku  $NiAl_2O_4$ - $MgAl_2O_4$  při teplotě 1000 °C (str. 103)
- 4-11 Dodatková (směšovací) entalpie  $\Delta H_m^E$  a dodatková Gibbsova energie  $\Delta G_m^E$  binární taveniny Zn-Cd při teplotě 800 K (str. 105)
- 4-12 Závislost integrálních molárních směšovacích termodynamických funkcí  $\Delta H_m^M$ ,  $\Delta S_m^M$  a  $\Delta G_m^M$  binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty interakčního parametru  $\Omega$  při teplotě 1000 K (str. 108)
- 4-13 Závislost integrálních molárních směšovacích termodynamických funkcí  $\Delta H_m^M$ ,  $\Delta S_m^M$  a  $\Delta G_m^M$  binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty teploty (K) pro hodnotu interakčního parametru  $\Omega = 10$  kJ mol<sup>-1</sup> (str. 108)
- 4-14 Závislost aktivitního koeficientu (a) a aktivity (b) složky binárního regulárního roztoku na jeho složení pro různé hodnoty interakčního parametru  $\Omega$  při teplotě 1000 K (str. 109)
- 4-15 Závislost molární směšovací Gibbsovy energie (a) a molární Gibbsovy energie (b) dvousložkového roztoku na jeho složení - schéma rozpadu na dvě fáze (str. 112)
- 4-16 Závislost  $G_m$ , druhé derivace  $G_m$  podle složení a aktivity složky binárního regulárního roztoku na jeho složení při nadkritické a podkritické teplotě (str. 115)
- 4-17 Teplotní závislost nestabilní (I), metastabilní (II) a stabilní (III) oblasti existence dvousložkového roztoku A-B (str. 116)
- 4-18 Lokální fluktuace ve složení binárního roztoku A-B a jejich vliv na rozpad roztoku na dvě fáze v nestabilní (a) a metastabilní (b) oblasti existence roztoku (str. 117)

- 4-19 Různá uspořádání atomů A a B: zcela pravidelné uspořádání (a), nahodilé uspořádání (b) a úplné odmišení (c) (str. 121)
- 4-20 Schématická závislost směšovací veličin binárního substitučního roztoku A-B na uspořádání atomů A a B v mřížce pro  $w > 0$  a  $w < 0$  (str. 121)
- 4-21 Integrální molární směšovací termodynamické funkce  $T \cdot \Delta S_m^E$  a  $\Delta G_m^E$  pro systém Pb-Sb v kapalném stavu při teplotě 900 K (str. 123)
- 4-22 Závislost  $\Delta G_m^E$  na složení binárního roztoku A-B podle Redlichovy-Kisterovy rovnice pro různé hodnoty parametru  $L^1$  při konstantní hodnotě  $L^0 = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  (str. 125)
- 4-23 Některé možnosti volby binárních bodů ( $x_i^*$ ,  $x_j^*$ ) v ternárním systému 1-2-3 Muggianu (a), Kohler (b), Colinet (c) (str. 128)
- 4-24 Složení ternární taveniny A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-AB pro zvolené hodnoty  $x_B$  splňující bilančními vztahy (4.8-4) a (4.8-5) (str. 132)
- 4-25 Složení ternární taveniny A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-AB pro zvolené hodnoty  $x_B$  splňující bilančními vztahy (4.8-4) a (4.8-5) a rovnovážnou podmínku (4.8-15) pro různé hodnoty rovnovážné konstanty  $K_{AB}$  (str. 134)
- 4-26 Závislost aktivitního koeficientu makrosložky A na složení roztoku pro různé hodnoty rovnovážné konstanty  $K_{AB}$  (str. 135)
- 4-27 Závislost aktivity makrosložky A na složení roztoku pro různé hodnoty rovnovážné konstanty  $K_{AB}$  (str. 136)
- 4-28 Struktura pevného roztoku (Mg,Ni)O (str. 137)
- 4-29 Závislosti aktivity složky  $A_a C_c$  na složení pevného roztoku  $(A,B)_a C_c$  pro různé hodnoty konstitučního koeficientu  $a$  vypočtené na základě podmřížkového modelu podle rovnice (4.9-10) (str. 140)
- 4-30 Závislost Raoultovy aktivity niklu a železa v kapalně slitině Ni-Fe na složení při teplotě 1873 K (str. 145)
- 4-31 Závislost aktivity niklu a manganu v kapalných slitinách Fe-Ni a Fe-Mn na složení těchto slitin při teplotě 1873 K (str. 147)
- 4-32 Závislost aktivitního koeficientu  $\gamma_2$  na složení binárního systému 1-2 v oblasti nízkých koncentrací složky 2 (schematicky) (str. 153)
- 4-33 Vliv třetího prvku X na hodnotu aktivitního koeficientu dusíku v kapalném roztoku Fe-N-X při teplotě 1873 K (str. 156)
- 4-34 Závislost středního aktivitního koeficientu  $\gamma_{\pm}$  uni-uni valentního elektrolytu na iontové síle roztoku (str. 163)
- 5-1 Závislost Gibbsovy energie  $G^*$  systému tvořeného  $P_2(g)$  a  $P_4(g)$  na rozsahu reakce  $P_4(g) = 2P_2(g)$  při relativním tlaku  $p_{rel} = 1$  (a) a  $p_{rel} = 0,5$  a  $2$  (b) (str. 167)
- 5-2 Závislost Gibbsovy energie  $G^*$  systému tvořeného pevnými oxidy  $Al_2O_3$ ,  $CuO$  a  $CuAl_2O_4$  na rozsahu reakce  $Al_2O_3(s) + CuO(s) = CuAl_2O_4(s)$  (str. 173)
- 5-3 Grafický postup určení termodynamicky stabilních fází v binárním systému A-B (str. 174)
- 5-4 Izotermní diagram stability fází v systému  $MgO(M)$ - $SiO_2(S)$ - $ZrO_2(Z)$  při teplotě 298 K (a) a postup jeho konstrukce (b) (str. 175)
- 5-5 Izotermní diagram stability fází v systému  $BaO(B)$ - $SiO_2(S)$ - $ZrO_2(Z)$  při teplotě 1300 K (str. 178)
- 5-6 Závislost Gibbsovy energie  $G^*$  systému tvořeného pevnými látkami  $CaCO_3$  a  $CaO$  a plynným  $CO_2$  na rozsahu reakce  $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$  (str. 179)
- 5-7 Závislost rovnovážného tlaku  $CO_2$  v systému  $CaCO_3$ - $CaO$ - $CO_2$  na teplotě (str. 181)
- 5-8 Teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  vzniku pevného  $MgO$  (a) a  $FeO$  (b) (str. 183)
- 5-9 Ellinghamův diagram pro vybrané oxidy doplněný Richardsonovými nomografickými stupnicemi (str. 185)
- 5-10 Ellinghamův diagram – stupnice  $O_2$ ; její konstrukce (a) a použití (b) (str. 187)
- 5-11 Ellinghamův diagram – stupnice  $CO/CO_2$ ; její konstrukce (a) a použití (b) (str. 189)
- 5-12 Ellinghamův diagram – stupnice  $H_2/H_2O$ ; její konstrukce (a) a použití (b) (str. 190)
- 5-13 Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Zn-O-S při teplotě 1000 K (a) a postup jeho konstrukce (b) (str. 192)
- 5-14 Diagram stability fází systému Zn-O-S při relativním parciálním tlaku  $p(SO_2) = 10^{-22}$  (str. 195)
- 5-15 Izotermní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému Cu-O-S při teplotě 1000 K

- (str. 196)
- 5-16 Izoternní diagram stability fází (Kelloggův diagram) systému U-Cl-O při teplotě 1000 K zkonstruovaný pomocí programu *Predom-Web*; (a) vstupní menu pro zadání systému a parametrů výpočtu, (b) výsledný diagram (str. 197)
- 5-17 Izobarický fázový diagram systému Ge-Si (str. 203)
- 5-18 Izobarický fázový diagram systému Cs-Rb (str. 204)
- 5-19 Izobarický fázový diagram systému Bi-Sb (str. 205)
- 5-20 Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu (str. 206)
- 5-21 Izobarický fázový diagram systému Ag-Cu, chladnutí taveniny daného složení (str. 207)
- 5-22 Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt (str. 208)
- 5-23 Izobarický fázový diagram systému Ag-Pt, chladnutí taveniny daného složení (str. 209)
- 5-24 Izobarický fázový diagram systému Al-In (str. 211)
- 5-25 Izobarický fázový diagram systému V-Zr (str. 213)
- 5-26 Izobarický fázový diagram systému Pb-Zr (str. 213)
- 5-27 Izobarický fázový diagram systému Nb-Zr (str. 214)
- 5-28 Izobarický fázový diagram systému B-Mo (str. 216)
- 5-29 Izobarický fázový diagram systému Ag-Mg (str. 217)
- 5-30 Izobarický fázový diagram systému Nb-Ni (str. 217)
- 5-31  $G$ - $x$  a  $T$ - $x$  diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalně i pevné fázi (str. 220)
- 5-32 Vliv hodnot interakčních parametrů v kapalně ( $\Omega^{(l)}$ ) a pevné ( $\Omega^{(s)}$ ) fázi na průběh křivek *likvidu* a *solidu* ve fázovém diagramu binárního systému A-B (str. 221)
- 5-33  $G$ - $x$  a  $T$ - $x$  diagramy binárního systému A-B s úplnou mísitelností v kapalně fázi a omezenou mísitelností v pevné fázi (str. 222)
- 5-34 Fázový diagram systému LiCl-LiF (str. 225)
- 5-35 Řešení rovnovážné podmínky (I) pro různé hodnoty  $\Omega/RT$  (str. 227)
- 5-36 Fázový diagram systému Mg-Si (str. 228)
- 5-37 Křivky *likvidu* a *solidu* v binárním systému A-B pro  $k_{\text{eq,B}} > 1$  (a) a  $k_{\text{eq,B}} < 1$  (a) (str. 229)
- 5-38 Grafické vyjádření složení tříložkového systému pomocí rovnostranného trojúhelníka (str. 232)
- 5-39 Izoternní řezy fázového diagramu jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (str. 235)
- 5-40 Polytermální diagram jednoduchého eutektického ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně fázi, zcela nemísitelné v pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (str. 236)
- 5-41 Izoternní řezy fázového diagramu ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (str. 237)
- 5-42 Polytermální diagram ternárního systému A-B-C, jehož složky jsou dokonale mísitelné v kapalně i pevné fázi a nevytváří mezi sebou sloučeniny (křivky *solidu* jsou čárkované, křivky *likvidu* plné) (str. 238)
- 5-43 Izoternní řezy ternárních fázových diagramů rozpouštědlo (r) + dvě rozpuštěné látky ( $S_1$  a  $S_2$ ) (str. 239)
- 5-44 Rozpustnost  $H_2$ ,  $O_2$  a  $N_2$  ve vodě při teplotě 298 K v závislosti na tlaku (čárkované přímky představují závislost splňující Henryho zákon) (str. 240)
- 5-45 Rozpustnost dusíku v roztaveném Fe při teplotě 1873 K (str. 241)
- 5-46 Vypočtené závislosti zbytkové koncentrace kyslíku na obsahu hliníku v ternární tavenině Fe-O-Al při teplotě 1873 K za předpokladu ideálního a reálného chování taveniny (str. 243)

## Seznam tabulek

- 1-I Spojené formulace I. a II. věty termodynamické a Maxwellovy relace pro základní termodynamické funkce  $U$ ,  $H$ ,  $F$  a  $G$  (str. 18)
- 1-II Důležité parciální derivace termodynamických funkcí podle stavových proměnných  $V$ ,  $p$  a  $T$  (str. 19)
- 2-I Hustota  $\rho$ , molární objem  $V_m$ , koeficient izobarické teplotní objemové roztažnosti  $\alpha$  a izotermní stačitelnosti  $\beta$  pro vybrané látky v plynném, kapalném a pevném stavu při teplotě 298,15 K a tlaku 100 kPa (str. 36)
- 2-II Kritická teplota  $T_c$ , kritický tlak  $p_c$ , druhý viriální koeficient  $B$  při teplotě 300 K a konstanty  $a$  a  $b$  Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice pro vybrané látky (str. 38)
- 2-III Debyeova teplota  $\theta_D$ , konstanta  $\gamma_{el}$  elektronového příspěvku tepelné kapacity a příspěvky tepelné kapacity  $C_{vib}$  a  $C_{el}$  při teplotě 10 K pro vybrané prvky (str. 44)
- 2-IV Curieova teplota  $T_C$  resp. Néelova teplota  $T_N$  vybraných feromagnetických resp. antiferomagnetických pevných látek (str. 45)
- 2-V Hodnoty Nernstovy-Lindemannovy konstanty  $A_{NL}$  a rozdíl  $C_{pm} - C_{Vm}$  při teplotě 300 K pro vybrané prvky (str. 48)
- 2-VI Změny molární tepelné kapacity za stálého tlaku a molárního objemu doprovázející některé fázové přeměny I. řádu při atmosférickém tlaku (str. 54)
- 4-I Některé způsoby vyjadřování složení vícesložkových fází (str. 84)
- 4-II Parciální molární termodynamické veličiny složek vícesložkových fází (str. 104)
- 4-III Vztahy pro směšovací entalpii a dodatkovou entropii binárního roztoku A-B pro model jednoduchého roztoku a jeho limitní případy (str. 123)
- 4-IV Vztahy pro výpočet binárních bodů ( $x_i^*$ ,  $x_j^*$ ) z ternárních molárních zlomků ( $x_i$ ,  $x_j$ ) a pro výpočet příspěvku k dodatkové Gibbsově energii ternáru  $i$ - $j$ - $k$  na základě dvoukonstantové Redlichovy-Kisterovy rovnice (4.7-6) (str. 129)
- 4-V Hodnoty interakčního parametru  $\Omega$  a kritické teploty pro vybrané pseudobinární pevné roztoky (str. 138)
- 4-VI Pevný roztok  $(A_{1-y}B_y)(C_{1-z}D_z)$  – základní bilanční vztahy (str. 141)
- 4-VII Limitní aktivitní koeficienty vybraných prvků v binárních taveninách Fe- $i$ (l) při teplotě 1873 K a změny standardní Gibbsovy energie příslušející přechodům mezi různými standardními stavy pro rozpuštěné prvky (str. 151)
- 4-VIII Hodnoty interakčních koeficientů 1. řádu ve vybraných binárních systémech Fe- $i$  při teplotě 1873 K (str. 158)
- 4-IX Střední aktivitní koeficienty vybraných elektrolytů (str. 162)
- 5-I Vliv reakčních podmínek na hodnotu rovnovážné konstanty a rovnovážné složení reagujícího ideálního plynného systému (standardní stav čistá plynná látka při teplotě  $T$  a tlaku  $p^\circ = 100$  kPa) (str. 171)
- 5-II Postup výpočtu fázového diagramu ternárního systému MgO(M)-SiO<sub>2</sub>(S)-ZrO<sub>2</sub>(Z) nestechiometrickým postupem (str. 177)
- 5-III Rozkladné teploty vybraných anorganických sloučenin (str. 181)
- 5-IV Výsledky termodynamického rozboru Van Arkelova procesu rafinace titanu (str. 200)
- 5-V Invariantní rovnováhy v binárních systémech (str. 215)
- 5-VI Limitní hodnoty rovnovážných distribučních koeficientů ve vybraných binárních systémech (str. 231)
- 5-VII Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č. 1 (str. 248)
- 5-VIII Výsledky výpočtů rovnovážného složení systému C-H-O postupem č. 2 (str. 248)
- 5-IX Výpočet rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N při teplotě 1048 K a atmosférickém tlaku - uvažované látky, počáteční a rovnovážné složení (str. 249)
- 5-X Postupné aproximace fázového složení při jednotlivých kolech výpočtu rovnovážného složení systému Fe-O-C-H-Ca-N (str. 250)

## Úvod

Základy termodynamiky jako samostatné vědní disciplíny byly položeny v první polovině minulého století. Při jejich konstituování však byly v řadě případů zohledněny experimentální výsledky i teoretické úvahy badatelů z dob dřívějších (R. Boyle, B. Thompson aj.). V r.1847 završil H. Helmholtz teoretické úvahy J.R. Mayera a experimentální výsledky J.P. Joulea (na jejichž základě stanovil Joule tzv. mechanický ekvivalent tepla) a formuloval a matematicky vyjádřil zákon zachování energie jako jeden ze základních zákonů, který lze aplikovat na všechny přírodní jevy. Pojem vnitřní energie zavedl a stavový charakter této veličiny vysvětlil o 4 roky později R. Clausius. Konečná formulace I. věty termodynamické jako základního axiomu termodynamiky je připisována W. Thomsonovi (1851).

II. věta termodynamická předcházela z hlediska historického vývoje větě I. Již v r.1824 formuloval S. Carnot na základě ideálního termodynamického cyklu teorém o účinnosti tepelného stroje. Ten později zobecnil Clausius a pokládal jej za druhý hlavní princip termodynamiky. Na základě tohoto principu Clausius rovněž zavedl novou termodynamickou stavovou veličinu a nezval jí entropie. Carnotův cyklus se později stal východiskem pro Nernstovy úvahy o nedosažitelnosti absolutní nuly zformulované jako Nernstův tepelný teorém (1906), který byl později nazván III.věta termodynamická.

Na počátku 18. století byl hlavním cílem termodynamiky popis vzájemné přeměny tepla a práce. Teprve později se objevily snahy využít termodynamického aparátu pro popis chemicky reagujících systémů. Tak se začala konstituovat chemická termodynamika, s jejímž vznikem jsou spojena jména M.C. Guldburga, P. Waaga, J.H. van't Hoffa (Nobelova cena za řešení problému chemické rovnováhy termodynamickou cestou v r.1901), H.L. Le Chateliera, K.F. Brauna, F.M. Raoult a zejména pak J.W. Gibbs a G.N. Lewis. Byly formulovány obecné podmínky termodynamické rovnováhy (Gibbs; 1875-1876), zavedeny parciální molární veličiny, chemický potenciál, fugacita a fugacitní koeficient (Lewis; 1901), aktivita a aktivitní koeficient (Lewis; 1907). V této prakticky nezměněné podobě se formální aparát klasické chemické termodynamiky zachoval až do současnosti.

Počátky rozvoje chemické termodynamiky v oblasti materiálů, zejména v metalurgii, spadají do čtyřicátých let tohoto století a velkého rozmachu doznávají především po II. světové válce. Z řady významných vědců, kteří se na řešení této problematiky podíleli jmenujme alespoň J. Chipmana, C. Wagnera, J.F. Elliota, G.K. Sigwortha, L.S. Darkena, R. Gurryho, H.J. Ellinghama, F.D. Richardsona, J.H.E. Jeffese, H.H. Kelloga, K.K. Kelleyho, C.B. Alcocka, C.H.P. Lupise a O. Kubaschewského. Rozvoj termodynamiky materiálů byl a je spojen zejména s rozvojem instrumentální techniky (experimentální stanovení stavového chování a termodynamických vlastností čistých látek i roztoků) a s rozvojem výpočetních metod a výpočetní techniky (kompilace a kritické hodnocení termodynamických dat, modelování termodynamických vlastností roztoků, optimalizace termodynamických dat a fázových diagramů, výpočty rovnovážného složení heterogenních systémů). Současné aplikace chemické termodynamiky v oblasti materiálů představují široké spektrum problémů spojených s přípravou a vlastnostmi kovových i nekovových materiálů pro nejrůznější použití (běžné konstrukční materiály, jaderná energetika, letectví a kosmický program, elektronika a optoelektronika, nové zdroje energie, lékařství aj.). Základům chemické termodynamiky a jejím aplikacím v oblasti materiálů jsou věnovány následující kapitoly těchto skript.

