

1. Základní pojmy a principy

Některé pojmy, které budeme v následujícím textu hojně užívat, jsou často chápány spíše intuitivně, v některých knihách nejsou jednoznačně definovány a pokud ano, pak se jejich významový obsah liší. Protože chceme předejít možným nedorozuměním vyplývajícím z této mnohotvárnosti, uvedeme dále jejich přesné vymezení, kterého se zde budeme striktně držet. Pro snazší orientaci je rovněž uveden anglický ekvivalent (ne doslovný překlad)¹.

Látka je chemické individuum (prvek nebo sloučeninu) lišící se od ostatních látek sumárním nebo strukturálním vzorcem. Příkladem dvou různých látek může být pentan a 2-methylbutan, zatímco rutil a anatas jsou dvě různé polymorfní formy (strukturní modifikace) téže látky – oxidu titaničitého TiO_2 . Této definici odpovídá anglický termín *substance*.²

Složka je látka v určitém skupenství či strukturální modifikaci. Pevný, kapalný a plynný křemík jsou tři různé složky, ale stále stejná látka. Termín látka je tak obecnější než termín složka, avšak v případě homogenních systémů jsou termíny látka a složka rovnocenné. Anglickým ekvivalentem jsou termíny *species* nebo *chemical species*.

Nezávislá složka je termín užívaný ve spojení s Gibbovým fázovým pravidlem. Jelikož při použití tohoto pravidla je důležitý počet nezávislých složek a ne jejich přesná identita, není slovní definice termínu nezávislá složka nezbytná. Je ale možné striktně stanovit základní vlastnosti, které množina „libovolně vybraných“ nezávislých složek musí splňovat (podrobněji viz část 1.6.). Anglickým ekvivalentem jsou termíny *constituent* nebo *independent component* nebo pouze *component*. V případě označení jednosložkový systém, dvousložkový systém atd. jsou implicitně uvažovány nezávislé složky, které daný systém tvoří.

Fáze je část systému, ve které jsou jeho vlastnosti konstantní nebo se mění spojitě. Od jiných fází je oddělena fázovým rozhraním, na kterém se vlastnosti systému mění skokem. Fáze může být jednosložková, pokud je tvořena jednou látkou (např. pevný Al_2O_3), či vícesložková, pokud je tvořena homogenní směsí (roztokem) alespoň dvou různých látek (např. tavenina Si-Ge).

Fázová přeměna je děj, jehož se účastní jedna nebo více látek, které přecházejí z jednoho skupenství či strukturální modifikace do jiného. Z hlediska Ehrnfestovy klasifikace (viz část 2.2.2.) se jedná o fázovou přeměnu I. řádu, kterou je např. vypařování, tání nebo fázová transformace v pevném stavu.

Chemická reakce je děj, jehož se účastní více látek, u kterých dochází k zániku původních a vytváření nových chemických vazeb. Ačkoliv fázové přeměny a chemické reakce jsou odlišně vymezeny (liší se počtem zúčastněných látek), z hlediska termodynamického popisu jejich průběhu není třeba tento rozdíl uvažovat.

¹ Vysvětlení dalších pojmů viz Malijevský A. a kol.: Breviář z fyzikální chemie, Skripta VŠCHT, Praha 2000 nebo <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/brevuvod.html>

² Někdy bývá pojem látka chápán obecněji a látky se pak dělí na čisté (chemická individua) a směsné (heterogenní a homogenní směsi).

1.1. Základní principy klasické termodynamiky

Klasická termodynamika se zabývá rovnovážnými soustavami, přičemž jejich stav popisuje v termínech makroskopických, měřitelných veličin - teplota T , tlak p , objem V , látkové množství n aj. Jejím základem jsou čtyři axiomatically formulované postuláty zvané termodynamické věty, z nichž jsou matematickou cestou odvozeny všechny další vztahy.

Nultá věta termodynamická zavádí teplotu jako intenzivní stavovou proměnnou, která má ve všech systémech s tepelně vodivými stěnami, jež jsou spolu v rovnováze, stejnou hodnotu.

První věta termodynamická je speciální formulací obecného zákona zachování energie v uzavřeném systému (tj. systému, který nevyměňuje hmotu se svým okolím), který může konat a přijímat práci a se svým okolím vyměňovat teplo. Tato věta definuje stavovou funkci zvanou vnitřní energie U , která je vlastností daného stavu systému a spojuje jí s veličinami práce w a teplo q , které představují dva z možných způsobů, jak vnitřní energii systému změnit. V diferenciální formě lze první větu termodynamickou zapsat ve tvaru

$$dU = \delta q + \delta w \quad (1.1-1)$$

Z integrace rovnice (1.1-1) pro změnu vnitřní energie při přechodu systému z počátečního stavu (1) do konečného stavu (2) plyne

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w \quad (1.1-2)$$

Ve výše uvedených vztazích je užito běžné znaménkové konvence: teplo do systému dodané či práce systémem přijatá mají kladné znaménko a naopak teplo systémem vydané a práce systémem vykonaná mají záporné znaménko.

Práce, kterou systém může konat nebo naopak od okolí přijímat může být různé povahy. Jedná-li se o práci objemovou, při které dochází ke změně objemu systému, platí vztah

$$\delta w = -p^{\text{ext}} dV \quad (1.1-3)$$

kde p^{ext} je vnější tlak. Pouze pro vratný děj lze ztotožnit tento vnější tlak s tlakem systému p . V případě práce povrchové, při které dochází ke změně velikosti povrchu systému A , platí vztah

$$\delta w = \sigma dA \quad (1.1-4)$$

kde σ je povrchové napětí. Pro práci elektrickou, při které dochází k přenosu náboje Q potenciálovým rozdílem E platí vztah

$$\delta w = EdQ \quad (1.1-5)$$

Druhou větou termodynamickou je axiomatically zavedena stavová funkce zvaná entropie S , pro jejíž diferenciál platí

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (1.1-6)$$

Ve vztahu (1.1-6) platí rovnost pro vratné děje, nerovnost pro děje nevratné (samovolné). Pro změnu entropie doprovázející izotermní vratný děj získáme integrací rovnice (1.1-6) vztah

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q}{T} \quad [T, \text{ vratný děj}] \quad (1.1-7)$$

Stejně jako vnitřní energie, tak i entropie charakterizuje určitý stav systému. Vnitřní energie představuje potenciální energii souboru částic, které daný systém tvoří a dále energii kinetickou související s pohybem těchto částic. V rámci klasické termodynamiky neumíme absolutní hodnotu vnitřní energie určit. Entropie je mírou neuspořádanosti stavu systému; čím je systém uspořádanější, tím je jeho entropie nižší. Podle třetí věty termodynamické je entropie každé ideálně krystalické a dokonale čisté látky rovna nule při teplotě 0 K.

1.2. Základní termodynamické funkce a jejich závislost na stavových proměnných p , V a T

První a druhou větou termodynamickou jsou definovány dvě základní termodynamické funkce - vnitřní energie a entropie. Je-li uzavřený systém schopný konat pouze objemovou práci, pak teplo vyměněné s okolím při izochorickém ději je rovno změně vnitřní energie systému a platí

$$\Delta U = q \quad [V] \quad (1.2-1)$$

Z praktického hlediska je vhodné zavést další termodynamickou funkci - entalpii H definovanou vztahem

$$H = U + pV \quad (1.2-2)$$

jejíž význam je analogický. Je-li uzavřený systém schopen konat pouze objemovou práci, pak teplo vyměněné s okolím při izobarickém ději ($p^{\text{ext}} = p = \text{konst.}$) je rovno změně entalpie systému a platí

$$\Delta H = q \quad [p] \quad (1.2-3)$$

Tepelné kapacity za konstantního objemu C_V a konstantního tlaku C_p jsou definovány jako parciální derivace vnitřní energie a entalpie podle teploty

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.2-4)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.2-5)$$

Pro vyjádření podmínek termodynamické rovnováhy jsou vhodné další dvě termodynamické funkce, a to Helmholtzova energie F a Gibbsova energie G definované vztahy

$$F = U - TS \quad (1.2-6)$$

$$G = H - TS \quad (1.2-7)$$

Změna Helmholtzovy energie představuje maximální užitečnou práci (práci jinou než objemovou), kterou může uzavřený systém vykonat při vratném izotermním a izochorickém ději. Změna Gibbsovy energie představuje maximální užitečnou práci, kterou může uzavřený systém vykonat při vratném izotermním a izobarickém ději.

Na základě první a druhé věty termodynamické (1.1-1) a (1.1-6) a definičních vztahů pro termodynamické funkce H (1.2-2), F (1.2-6) a G (1.2-7) lze pro uzavřený systém, který koná pouze vratnou objemovou práci odvodit tzv. spojené formulace I. a II. věty termodynamické. Tyto užitečné diferenciální vztahy spolu s odvozenými Maxwellovými relacemi jsou pro termodynamické funkce U , H , F a G shrnuty v tab. 1-I.

Výše definované termodynamické funkce U , H , S , F a G jsou funkcemi stavovými a každému stavu systému lze jednoznačně přisoudit určitou hodnotu každé z uvedených funkcí. Stav jednosložkového homogenního uzavřeného systému budeme popisovat pomocí celkového látkového množství, které systém obsahuje, objemu, tlaku a teploty systému.

Tabulka 1-I

Spojené formulace I. a II. věty termodynamické a Maxwellovy relace pro základní termodynamické funkce U , H , F a G

Funkce	Spojené formulace	Maxwellovy relace
U	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
H	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
F	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
G	$dG = -SdT + Vdp$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Mezi uvedenými veličinami existuje vazná podmínka, kterou pro případ uzavřeného systému lze zapsat ve tvaru

$$f(n, T, V, p) = 0 \quad [n] \quad (1.2-8)$$

S ohledem na tuto podmínku, lze každou z výše uvedených termodynamických funkcí obecně označenou Z vyjádřit jako funkci libovolné trojice proměnných z proměnných n , V , p a T , např.

$$Z = Z(n, T, V) \quad (1.2-9a)$$

$$Z = Z(n, T, p) \quad (1.2-9b)$$

Jelikož se jedná o uzavřený systém kde n je konstantní, a tedy $dn = 0$, platí pro úplný diferenciál funkce Z definované vztahy (1.2-9)

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T dV \quad [n] \quad (1.2-10a)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T dp \quad [n] \quad (1.2-10b)$$

Vztahy pro parciální derivace jednotlivých termodynamických funkcí uzavřeného systému podle stavových proměnných p , V a T jsou uvedeny v tab. 1-II

Tabulka 1-II

Důležité parciální derivace termodynamických funkcí podle stavových proměnných V , p a T

$Z(x,y)$	$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$ nebo $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$
$U(T,V)$	C_V	$-p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	
$C_V(T,V)$		$T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$	
$H(T,p)$	C_p		$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
$C_p(T,p)$			$-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$
$S(T,V)$	$\frac{C_V}{T}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	
$S(T,p)$	$\frac{C_p}{T}$		$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
$F(T,V)$	$-S$	$-p$	
$G(T,p)$	$-S$		V

Na závěr této kapitoly si odvodíme ještě dva důležité vztahy, a to derivace podílu G/T podle T a $1/T$ při stálém tlaku. Platí

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} \quad (1.2-11)$$

Jelikož platí (viz tab. 1-II)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1.2-12)$$

můžeme rovnici (1.2-11) s přihlédnutím k definičnímu vztahu pro Gibbsovu energii (1.2-7) upravit

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (1.2-13)$$

Z této rovnice můžeme dále odvodit vztah

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial(1/T)}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p (-T^2) = H \quad (1.2-14)$$

Vztahy (1.2-13) a (1.2-14) se nazývají Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice.

1.3. Otevřený systém, parciální molární veličiny

Všechny dosud uvedené vztahy platí pro systémy uzavřené při jejich stálém složení. Nyní se budeme zabývat systémy, kde může docházet ke změnám látkových množství jednotlivých složek, které studovaný systém tvoří např. výměnou hmoty s okolím (otevřené systémy) nebo probíhající chemickou přeměnou systému. Uvažujme nejprve otevřený dvousložkový systém při stálé teplotě a tlaku. Platí-li pro některou vlastnost tohoto systému obecně označenou Z , že k násobná změna látkových množství obou složek za stálé teploty a tlaku způsobí k -násobnou změnu sledované vlastnosti Z , pak tuto vlastnost nazýváme extenzivní. Uvedenou skutečnost lze matematicky formulovat vztahem

$$Z(T, p, kn_1, kn_2) = k \cdot Z(T, p, n_1, n_2) \quad (1.3-1)$$

Ze zkušenosti víme, že extenzivní veličinou je např. objem systému a také všechny dříve uvedené termodynamické funkce. Funkce, pro které platí vztah (1.3-1) se nazývají homogenní funkce 1.řádu a platí pro ně Eulerův vztah ve tvaru

$$Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} n_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} n_2 \quad (1.3-2)$$

Parciální derivace vystupující v rovnici (1.3-2) se nazývají parciální molární veličiny první a druhé složky a značí se \bar{Z}_1 a \bar{Z}_2 . Vydělíme-li rovnici (1.3-2) celkovým látkovým množstvím $n = n_1 + n_2$ získáme vztah

$$Z_m = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2 \quad (1.3-3)$$

kde Z_m , $Z_m = Z/n$, je molární funkce a x_1 a x_2 jsou molární zlomky složek 1 a 2 definované vztahy

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{a} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (1.3-4)$$

Zatímco funkce Z je extenzivní veličinou závislou na velikosti systému a jeho složení, jsou molární funkce Z_m a parciální molární veličiny \bar{Z}_1 a \bar{Z}_2 veličinami intenzivními a nezávisí na velikosti systému, ale pouze na jeho složení. Protože vznikly jako podíl dvou extenzivních veličin, bývají někdy označovány jako sekundární intenzivní veličiny, čímž je odlišujeme od primárních intenzivních veličin, kterou je např. teplota. Funkce Z i molární funkce Z_m vyjadřují bez ohledu na velikost systému jeho vlastnosti jako celku a označujeme je proto jako veličiny integrální. Parciální molární veličiny \bar{Z}_1 a \bar{Z}_2 vyjadřují vlastnosti jednotlivých složek systému a při známém složení systému lze z nich snadno pomocí vztahů (1.3-2) a (1.3-3) integrální veličiny vypočítat.

Parciální molární veličiny jednotlivých složek nejsou vzájemně nezávislé. Vaznou podmínku představuje Gibbsova-Duhemova rovnice, jejíž odvození je dále naznačeno. Jelikož Z je stavovou funkcí, platí pro diferenciál funkce $Z = Z(T, p, n_1, n_2)$ v námi studovaném dvousložkovém systému při stále teplotě a tlaku vztah

$$dZ = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 \quad [T, p] \quad (1.3-5)$$

Z rovnice (1.3-2) pro dZ naopak získáme

$$dZ = \bar{Z}_1 dn_1 + n_1 d\bar{Z}_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + n_2 d\bar{Z}_2 \quad [T, p] \quad (1.3-6)$$

Porovnáním pravých stran uvedených vztahů získáme jeden z možných tvarů Gibbsovy-Duhemovy rovnice

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-7)$$

a vydělením celkovým látkovým množstvím obou komponent ($n_1 + n_2$) analogický vztah

$$x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-8)$$

Diferenciální formu (1.3-8) lze též vyjádřit v ekvivalentním tvaru

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_1} \right) = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-9)$$

kde parciální derivace podle složení jsou provedeny při stálé teplotě a tlaku. Vztahy (1.3-8) a (1.3-9) umožňují určit závislost jedné parciální molární veličiny na složení systému, známe-li závislost na složení u druhé parciální molární veličiny. Podle vztahu (1.3-8) zřejmě platí

$$d\bar{Z}_2 = -\frac{x_1}{1-x_1} d\bar{Z}_1 \quad [T, p] \quad (1.3-10)$$

Odtud integrací levé strany v mezích od $x_2 = 1$ do požadovaného složení x_2 a pravé strany v mezích od $x_1 = 0$ do požadovaného složení x_1 získáme vztah

$$\bar{Z}_2(x_2) = \bar{Z}_2(x_2 = 1) - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d\bar{Z}_1 \quad [T, p] \quad (1.3-11)$$

V tomto případě pro $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$) platí podle vztahu (1.3-3), že parciální molární veličina druhé složky je přímo rovna integrální molární veličině, a tak vztah (1.3-11) lze dále upravit

$$\bar{Z}_2(x_2) = Z_m(x_2 = 1) - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d\bar{Z}_1 \quad [T, p] \quad (1.3-12)$$

Integrál na pravé straně uvedené rovnice vyhodnocujeme obvykle graficky. Praktické použití této rovnice při výpočtu aktivity a aktivitního koeficientu si ukážeme v části 4.4.

V binárním systému platí vztah (1.3-3). Protože součet molárních zlomků je roven jedné, lze integrální funkci Z_m i parciální molární veličiny \bar{Z}_1 a \bar{Z}_2 vyjádřit jako funkce jediné nezávisle proměnné např. x_1

$$Z_m(x_1) = x_1 \bar{Z}_1(x_1) + (1-x_1) \bar{Z}_2(x_1) \quad (1.3-13)$$

Parciální molární veličinu \bar{Z}_1 nyní vyjádříme z definice (viz rovnice (1.3-2)), přičemž v derivaci dle n_1 dosadíme za extenzivní funkci Z součin nZ_m

$$\bar{Z}_1 = \left(\frac{\partial(nZ_m)}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = Z_m + n \left(\frac{\partial Z_m}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = Z_m + n \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \quad (1.3-14)$$

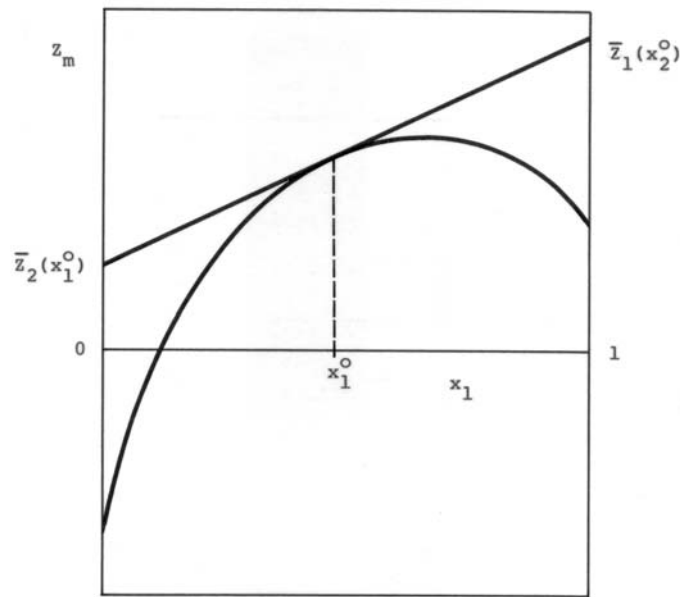
Derivace x_1 podle n_1 je rovna podílu $(1-x_1)/n$ a po dosazení do rovnice (1.3-14) obdržíme výsledný vztah pro \bar{Z}_1 ve tvaru

$$\bar{Z}_1 = Z_m + (1-x_1) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right) \quad (1.3-15)$$

který nám umožňuje vypočítat pro různá složení systému hodnoty parciální molární veličiny \bar{Z}_1 ze známé závislosti integrální molární veličiny Z_m na složení systému. Analogickým postupem lze odvodit vztah pro parciální molární veličinu druhé složky ve tvaru

$$\bar{Z}_2 = Z_m - x_1 \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_1} \right) \quad (1.3-16)$$

Vztahy mezi integrální veličinou Z_m a parciálními molárními veličinami \bar{Z}_1 a \bar{Z}_2 vyjádřené rovnicemi (1.3-15) a (1.3-16) jsou znázorněny na obr. 1-1. Z uvedených rovnic je zřejmé, že tečna funkce Z_m v bodě x_1^0 vytíná na vertikálních osách úseky odpovídající hodnotám parciálních molárních veličin v bodě x_1^0 .


Obrázek 1-1

Integrovaná a parciální molární veličiny v binárním systému

Všechny výše uvedené vztahy lze rozšířit i na vícesložkové systémy. Pro N -složkový systém platí

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (1.3-17)$$

$$Z = \sum_{i=1}^N n_i \bar{Z}_i \quad (1.3-18)$$

$$Z_m = \sum_{i=1}^N x_i \bar{Z}_i \quad (1.3-19)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i d\bar{Z}_i = 0 \quad [T, p] \quad (1.3-20)$$

$$\bar{Z}_i = Z_m + \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{k \neq i}} - \sum_{j=1}^{N-1} x_j \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{k \neq j}} \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (1.3-21)$$

$$\bar{Z}_N = Z_m - \sum_{j=1}^{N-1} x_j \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{k \neq j}} \quad (1.3-22)$$

Rovnice (1.3-21) platí pro prvních $N-1$ složek, pro N -tou složku platí rovnice (1.3-22). Při

odvození těchto vztahů byla integrální molární veličina Z_m pokládána za funkci $N-1$ nezávislých proměnných molárních zlomků x_1, \dots, x_{N-1} a molární zlomek N -té složky byl vyjádřen vztahem

$$x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \quad (1.3-23)$$

Při odvození vztahů pro parciální molární veličiny však můžeme integrální molární veličinu Z_m formálně pokládat za funkci N nezávisle proměnných molárních zlomků x_1, \dots, x_N bez ohledu na vaznou podmínku (1.3-23). Pro parciální molární veličinu každé z N složek pak získáme vztah

$$\bar{Z}_i = Z_m(x_1, \dots, x_N) + \left(\frac{\partial Z_m(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{k \neq i}} - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial Z_m(x_1, \dots, x_N)}{\partial x_j} \right)_{T, p, x_{k \neq j}} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.3-24)$$

Príslušné derivace (někdy nazývané též Redlichovy podle autora, jenž tento postup odvození parciálních molárních veličin navrhl), které jsou provedeny za konstantní hodnoty všech molárních zlomků vyjma toho, podle kterého derivujeme, tak nemají žádný fyzikální význam.

1.4. Chemický potenciál, aktivita

Mezi parciálními molárními veličinami má významné postavení parciální molární Gibbsova energie \bar{G}_i označovaná jako izotermní izobarický chemický potenciál μ_i

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (1.4-1)$$

Chemický potenciál dané látky v určitém stavu (čistá látka nebo komponenta vícesložkové fáze v určitém skupenství a v případě pevných látek strukturální modifikaci při teplotě T a tlaku p) vyjadřujeme vždy relativně vztažený k hodnotě chemického potenciálu této látky v nějakém vhodně zvoleném stavu standardním. Rozdílem mezi chemickým potenciálem ve studovaném reálném stavu a stavu standardním je definována aktivita látky a_i (vzhledem k danému standardnímu stavu)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.4-2)$$

Standardní stavy lze v principu volit zcela libovolně, avšak z praktických důvodů se časem ustálily některé konvence. Nejčastěji užívaným je tzv. Raoultův standardní stav, kdy za standardní stav volíme stav čisté látky při teplotě systému T a zvoleném tlaku. Pro plynné látky předpokládáme ideální chování (platí pro ně stavová rovnice ideálního plynu (2.1-10)) a volíme

pevnou hodnotu standardního tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ ³. Pro látky kapalné a pevné volíme danou látku ve specifikovaném skupenství či strukturní modifikaci při standardním tlaku $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ nebo tlaku systému p . S dalšími možnostmi volby standardních stavů vhodných především pro popis velmi zředěných roztoků se seznámíme v kapitole 4.10.

Na závěr této části si uveďme dva často užívané výrazy pro Gibbsovu energii a její diferenciál, které získáme z obecných platných vztahů (1.3-18) a (1.3-20). V N -složkovém systému platí

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (1.4-3)$$

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.4-4)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (1.4-5)$$

1.5. Podmínky termodynamické rovnováhy

Pro uzavřený systém, který nemůže konat jinou práci než objemovou plyne ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické vztah

$$dU + p dV - T dS \leq 0 \quad (1.5-1)$$

Odtud lze s přihlédnutím k definičním vztahům termodynamických funkcí F (1.2-6) a G (1.2-7) odvodit následující obecné podmínky termodynamické rovnováhy

$$dS = 0; \quad S \rightarrow \max \quad [U, V] \quad \text{nebo} \quad [H, p] \quad (1.5-2)$$

$$dF = 0; \quad F \rightarrow \min \quad [T, V] \quad (1.5-3)$$

$$dG = 0; \quad G \rightarrow \min \quad [T, p] \quad (1.5-4)$$

Uvažujme nyní uzavřený systém, který nemůže konat jinou práci než objemovou, tvořený N látkami v F fázích (každá fáze obsahuje všech N látek), přičemž tyto látky spolu chemicky nereagují. Gibbsovu energii tohoto systému vyjádříme jako součet Gibbsových energií jednotlivých jeho fází

³ Hodnota $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ je volena podle doporučení IUPAC z roku 1982. Dříve byl za standardní tlak volen tlak $p^\circ = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$. Tato změna hodnoty standardního tlaku nemá žádný vliv na standardní termodynamické funkce látek v pevném a kapalném stavu. Přepočební vztahy mezi termodynamickými funkcemi plyných látek pro standardní tlaky 100 kPa a $101,325 \text{ kPa}$ uvádí např. Freeman R.D.: *Conversion of standard thermodynamic data to the new standard-state pressure*, J. Chem. Education 62, 681-686 (1985).

$$G = \sum_{j=1}^F G_j \quad (1.5-5)$$

a Gibbsovu energii každé fáze pomocí chemických potenciálů jednotlivých látek v této fázi obsažených, tj. složek této fáze (viz rovnice (1.4-3)).

$$G_j = \sum_{i=1}^N n_i^j \mu_i^j \quad j = 1, \dots, F \quad (1.5-6)$$

Spojením uvedených vztahů obdržíme

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_i^j \mu_i^j \quad (1.5-7)$$

Při stálé teplotě a tlaku platí pro diferenciál Gibbsovy energie dG vztah (viz rovnice (1.4-4))

$$dG = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mu_i^j dn_i^j \quad [T, p] \quad (1.5-8)$$

který dále upravíme

$$dG = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^{F-1} \mu_i^j dn_i^j + \mu_i^F dn_i^F \right) \quad [T, p] \quad (1.5-9)$$

Protože systém je uzavřený a uvnitř žádné fáze nedochází k chemické přeměně, může být i -tá látka obsažena v různém množství v jednotlivých fázích, ale její celkové množství v systému musí být stále konstantní. Platí tedy

$$\sum_{j=1}^F n_i^j = \text{konst} \quad i = 1, \dots, N \quad (1.5-10)$$

a tedy i

$$\sum_{j=1}^F dn_i^j = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (1.5-11)$$

Vztah (1.5-11) dále upravíme

$$\sum_{j=1}^{F-1} dn_i^j = -dn_i^F \quad i = 1, \dots, N \quad (1.5-12)$$

Uvedené vztahy jsou matematickým vyjádřením vzájemné závislosti hodnot n_i pro každou složku i . Po dosazení do rovnice (1.5-9) a další jednoduché matematické úpravě obdržíme vztah

$$dG = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{F-1} (\mu_i^j - \mu_i^F) dn_i^j \quad [T, p] \quad (1.5-13)$$

Je-li systém v rovnovážném stavu, pak podle (1.5-4) nabývá Gibbsova energie systému $G(n_1, \dots, n_N)$ minimální hodnoty, a tak každá parciální derivace G podle proměnných n_1, \dots, n_N musí být rovna nule. Ze vztahu (1.5-13) tak plyne sada rovnovážných podmínek ve tvaru

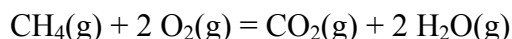
$$\mu_i^j = \mu_i^F \quad i = 1, \dots, N, \quad j = 1, \dots, F-1 \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-14)$$

kteří označujeme jako intenzivní kritérium fázové rovnováhy. Slovně lze toto kritérium formulovat následovně: je-li uzavřený systém, který nemůže konat jinou práci než objemovou při stále teplotě a tlaku v rovnováze, pak chemický potenciál každé látky je stejný ve všech fázích tento systém tvořících. Rovnovážné podmínky (1.5-14) nejsou zřejmě nezávislé. Rovnají-li se totiž chemické potenciály dané látky v 1. a 2. fázi a také v 1. a 3. fázi, pak se musí rovnat chemické potenciály této látky i ve 2. a 3. fázi. Celkový počet rovnovážných podmínek typu (1.5-14) je tedy $N(F-1)$.

Uvažujme opět uzavřený systém při stálé teplotě a tlaku, který nemůže konat jinou práci než objemovou. Nechť nyní tento systém je tvořen N látkami, mezi kterými může probíhat právě jedna chemická reakce. Tuto reakci lze formálně zapsat rovnicí

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0 \quad (1.5-15)$$

kde A_i je symbol pro i -tou látku a ν_i je stechiometrický koeficient i -té látky, který udává kolik molů dané látky se účastní uvažované reakce a je kladný pro produkty a záporný pro výchozí látky. Bude-li např. v systému tvořeném plynnými látkami CH_4 , CO_2 , H_2O a O_2 probíhat reakce



jsou stechiometrické koeficienty rovny $\nu(\text{CH}_4) = -1$, $\nu(\text{O}_2) = -2$, $\nu(\text{CO}_2) = 1$ a $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 2$. Pro kvantitativní vyjádření rozsahu chemické reakce zavedeme novou proměnnou ξ implicitně definovanou rovnicemi látkové bilance

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-16)$$

kde n_i je látkové množství libovolné látky příslušející určitému rozsahu reakce ξ a n_i^0 je počáteční látkové množství této látky. Pomocí vztahu (1.5-16) můžeme nyní převést funkci N proměnných $G = f(n_1, n_2, \dots, n_N)$ na funkci jedné proměnné $G = f(\xi)$. Diferenciál Gibbsovy energie homogenního N -složkového systému při stálé teplotě a tlaku vyjádříme jako (viz rovnice (1.4-4))

$$dG(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad [T, p] \quad (1.5-17)$$

Z rovnice (1.5-16) plyne

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1.5-18)$$

a spojením obou vztahů obdržíme rovnici

$$dG(\xi) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i d\xi \quad [T, p] \quad (1.5-19)$$

Je-li systém v rovnovážném stavu, pak podle (1.5-4) nabývá Gibbsova energie systému G minimální hodnoty a derivace G podle ξ je rovna nule. Ze vztahu (1.5-19) tak plyne rovnovážná podmínka ve tvaru

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0 \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-20)$$

Symbolem $\Delta_r G$ značíme novou termodynamickou veličinu – reakční Gibbsovu energii⁴, která v případě samovolně probíhajících chemických reakcí (nerovnovážný stav) nabývá záporných hodnot. Vyjádříme-li chemické potenciály všech látek pomocí rovnice (1.4-2), získáme vztah

$$\sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^o + RT \ln a_i) = 0 \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-21)$$

Jeho úpravou obdržíme

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^o = -RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-22)$$

kde suma na levé straně rovnice představuje změnu standardní Gibbsovy energie doprovázející reakci (1.5-15) a nazývá se standardní reakční Gibbsova energie ($\Delta_r G^o$). Součinem aktivit umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty na pravé straně rovnice je definována rovnovážná konstanta reakce (1.5-15) K . Obvykle se rovnovážná podmínka (1.5-22) uvádí ve tvaru

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-23)$$

Není-li systém v rovnováze, pak z podmínky (1.5-20) plyne vztah

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i (\mu_i^o + RT \ln a_i) = \Delta_r G^o + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad [\text{obecně}] \quad (1.5-24)$$

který popisuje závislost reakční Gibbsovy energie na složení systému.

Výše uvedený postup odvození podmínky chemické rovnováhy lze rozšířit i na systémy, ve kterých může probíhat několik chemických reakcí současně. Probíhá-li ve studovaném systému

⁴ Jelikož rozsah reakce ξ má jednotku (mol) a stechiometrické koeficienty ν_i jsou naopak bezrozměrné je podle rovnice (1.5-20) jednotka reakční Gibbsovy energie (J mol^{-1}). Hodnoty $\Delta_r G$ jsou vždy vztaheny k určité sadě stechiometrických koeficientů $\{\nu_i\}$ a vynásobíme-li všechny stechiometrické koeficienty n -krát, zvětší se n -krát, i hodnota $\Delta_r G$. Totéž platí i pro standardní reakční Gibbsovu energii $\Delta_r G^o$ a další „reakční“ termodynamické funkce a jejich jednotky: $\Delta_r H$ (J mol^{-1}), $\Delta_r S$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) aj. Protože symbol mol není v případě obecné chemické reakce vztahen k jedné konkrétní látce, bývá někdy v jednotkách „reakčních“ termodynamických funkcí vynechán. Tato častá praxe je zvolena i v tomto textu.

R nezávislých chemických reakcí, pak analogicky ke vztahu (1.5-16) definujeme R proměnných $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R$ rovnicemi látkové bilance

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^R \nu_i^j \xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-25)$$

ν_i^j nyní představuje stechiometrický koeficient i -té látky v j -té reakci. Neúčastní-li se některá látka určité reakce, pak formálně $\nu_i^j = 0$. Pro diferenciál látkového množství i -té látky nyní platí

$$dn_i = \sum_{j=1}^R \nu_i^j d\xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-26)$$

a spojením se vztahem (1.5-17) obdržíme

$$dG(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_R) = \sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^N \nu_i^j \mu_i d\xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.5-27)$$

Je-li systém v rovnovážném stavu, pak analogicky ke vztahu (1.5-20) lze odvodit sadu rovnovážných podmínek ve tvaru

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T, p, \xi_{k \neq j}} = \Delta_{vj} G = \sum_{i=1}^N \nu_i^j \mu_i = 0 \quad j = 1, \dots, R \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-28)$$

Pro každou chemickou reakci tak platí

$$\Delta_{vj} G^0 = -RT \ln K_j \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-29)$$

kde standardní reakční Gibbsovy energie a rovnovážná konstanta j -té reakce jsou definovány vztahy

$$\Delta_{vj} G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i^j \mu_i^0 \quad j = 1, \dots, R \quad (1.5-23)$$

$$K_j = \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i^j} \quad [\text{rovnováha}] \quad (1.5-31)$$

Ze vztahu (1.5-23) lze snadno odvodit teplotní závislost rovnovážné konstanty. Protože platí

$$R \ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{T} \quad (1.5-32)$$

můžeme s přihlédnutím k Gibbsovým-Helmholtzovým rovnicím (1.2-13) a (1.2-14) psát

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial (\Delta_r G^0 / T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (1.5-33)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial (\Delta_r G^\circ / T)}{\partial (1/T)} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (1.5-34)$$

$\Delta_r H^\circ$ je změna standardní entalpie doprovázející uvažovanou chemickou reakci a nazývá se standardní reakční entalpie. Vztahy (1.5-33) a (1.5-34) se nazývají van't Hoffovy rovnice.

V obecném případě může být určitým problémem stanovení maximálního počtu nezávislých chemických reakcí, které v daném systému mohou probíhat. Tuto úlohu lze řešit postupy lineární algebry, které aplikujeme na popis stechiometrie chemicky reagujícího systému⁵. Definujme si nyní tzv. konstituční koeficient a_{ij} , který udává kolik atomů j -tého druhu obsahuje jedna molekula resp. vzorcová jednotka i -té látky. Jako příklad uvažujme homogenní plynný systém tvořený látkami $\text{CH}_4(1)$, $\text{CO}_2(2)$, $\text{CO}(3)$, $\text{H}_2\text{O}(4)$, $\text{H}_2(5)$ a $\text{O}_2(6)$. Molekuly těchto látek jsou tvořeny třemi prvky, a to C(1), H(2) a O(3). Každé látce (sloučenině nebo prvku) přísluší tedy trojice konstitučních koeficientů, které udávají kolik atomů uhlíku, vodíku a kyslíku jedna molekula dané látky obsahuje. Např. pro CH_4 nabývají konstituční koeficienty těchto hodnot:

$$\begin{aligned} a_{11} &= 1 \text{ (1 molekula CH}_4 \text{ obsahuje 1 atom C)} \\ a_{12} &= 4 \text{ (1 molekula CH}_4 \text{ obsahuje 4 atomy H)} \\ a_{13} &= 0 \text{ (1 molekula CH}_4 \text{ neobsahuje žádný atom O)} \end{aligned}$$

Tyto konstituční koeficienty lze uspořádat do matice konstitučních koeficientů, ve které řádky odpovídají jednotlivým látkám a sloupce jednotlivým prvkům tyto látky tvořícím. Matice má tedy rozměr počet látek (N) x počet prvků (M). Pro náš výše uvedený případ obsahuje matice konstitučních koeficientů následující prvky (první sloupec přísluší C, druhý H a třetí O):

$$\begin{array}{ccc} 1 & 4 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{array}$$

Pro určení maximálního počtu nezávislých chemických reakcí je důležitá hodnota této matice H , která je v tomto případě rovna třem, tedy počtu prvků, které tvoří látky v uvažovaném systému. Tato shoda není náhodná a pro většinu chemicky reagujících systémů platí $H = M$.

Existují samozřejmě i odlišné případy. Typickým jsou systémy tvořené látkami se stejným sumárním vzorcem (např. izomery), kde $H = 1$, nebo systémy, kde $M = N$ a všechny látky spolu reagují v jedné chemické reakci, pak $H = M - 1$. Lze dokázat, že maximální počet nezávislých chemických reakcí R , které mohou probíhat v N -složkovém systému tvořeném M chemickými prvky je dán vztahem

$$R = N - H \geq N - M \quad (1.5-35)$$

který se nazývá Gibbsovo stechiometrické pravidlo.

Jelikož v matici konstitučních koeficientů jsou zahrnuty všechny složky v systému přítomné, musí být v případě heterogenních systémů explicitně uvažovány i látky v různých skupenstvích např. $\text{CaO}(s)$ a $\text{CaO}(l)$ nebo $\text{Si}(l)$ a $\text{Si}(g)$. V tomto případě jsou v počtu

⁵ Tato problematika je podrobně popsána např. v monografii Holub R., Vořka P.: *Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav*. Academia, Praha 1984.

nezávislých chemických reakcí R zahrnutý i příslušné fázové přeměny $\text{CaO(s)} = \text{CaO(l)}$ resp. $\text{Si(l)} = \text{Si(g)}$.

1.6. Gibbsovo fázové pravidlo

Při popisu fázových a chemických rovnovah často řešíme problém, kolik intenzivních proměnných je třeba specifikovat, aby systém, který se nachází v rovnovážném stavu, byl bez ohledu na jeho velikost zcela jednoznačně popsán resp. kolik intenzivních proměnných lze v určitém intervalu měnit, aniž by došlo ke změně fázového složení systému (tj. nezánikly některé z dosud přítomných a nevznikly některé z dosud nepřítomných fází). Počet těchto volně volitelných intenzivních proměnných je nazýván počet stupňů volnosti ν a lze jej podle Gibbsova fázového pravidla určit jako rozdíl mezi počtem všech intenzivních proměnných potřebných k jednoznačnému popisu daného systému a počtem vazných podmínek, které musí být splněny, je-li uvažovaný systém v rovnováze⁶. Význam počtu stupňů volnosti lze dobře pochopit z analogie v matematice. Mějme dvě nezávislé lineární rovnice pro tři neznámé. Abychom získali hodnoty proměnných, které tuto soustavu rovnic splňují, musíme nejprve hodnotu jedné z proměnných zvolit a pak hodnoty druhých dvou řešením soustavy dopočítat. K dispozici tak máme právě jeden stupeň volnosti

Pro určení počtu stupňů volnosti ν lze odvodit obecný vztah, tzv. Gibbsovo fázové pravidlo, ve tvaru

$$\nu = C - F + 2 - \alpha \quad (1.6-1)$$

kde C je počet tzv. nezávislých složek systému⁷, F je počet koexistujících fází v rovnováze a α je počet dodatečných vazných podmínek, které intenzivní proměnné charakterizující rovnovážný stav daného systému musí splňovat. Pojem nezávislá složka si nyní vysvětlíme. Uvažujme systém tvořený celkem N složkami - látkami v pevném, kapalném či pevném stavu. Vyberme z nich nyní skupinu (podmnožinu) C složek, které nazveme nezávislými složkami, přičemž tato skupina C složek splňuje následující dvě podmínky:

1. Nelze napsat žádnou chemickou reakci nebo fázovou přeměnu obsahující pouze nezávislé složky. Matematicky řečeno: sumární vzorec nezávislé složky nelze vyjádřit jako lineární kombinaci sumárních vzorců ostatních nezávislých složek.

2. Pro každou ze zbývajících $N - C$ složek lze zapsat chemickou reakci nebo fázovou přeměnu, ve které kromě této složky vystupují pouze nezávislé složky. Matematicky řečeno: sumární vzorec každé ze zbývajících $N - C$ složek lze vyjádřit jako lineární kombinaci sumárních vzorců nezávislých složek.

Lze dokázat, že pro daný systém je počet nezávislých složek určen jednoznačně. Volba konkrétních C nezávislých složek obecně jednoznačná není. Dále si uvedme několik příkladů jak počet nezávislých složek určit:

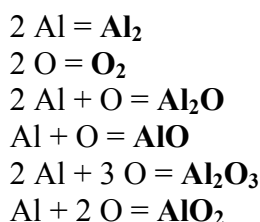
Uvažujme nejprve homogenní systém – taveninu tvořenou atomy Si a Ge. Obě složky taveniny jsou zřejmě nezávislé, protože jedna se v druhou nemůže přeměnit, a tedy $C = 2$. Pokud bude tavenina Si-Ge koexistovat v rovnováze s pevným roztokem tvořeným stejnými

⁶ Počet stupňů volnosti je někdy nazýván též variace (z anglického termínu variance).

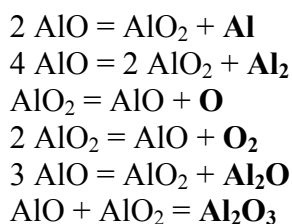
⁷ Pojem *nezávislá složka* není triviální a určení jejich počtu může být v případě složitých systémů obtížné. Podrobněji se čtenář může seznámit s touto problematikou např. v práci Alper J.S.: *The Gibbs phase rule revisited: Interrelationships between components and phases*, J. Chem. Education 76, 1567-1569 (1999) nebo Jensen W.B.: *Generalizing the phase rule*, J. Chem. Education 78, 1369-1370 (2001).

látkami, tedy prvky Si a Ge, pak např. složky pevného roztoku Si(s) a Ge(s) již nezávislé nejsou, neboť je lze získat ztuhnutím (tedy fázovou přeměnou) složek taveniny Si(l) a Ge(l). Proto i v tomto případě je $C = 2$. Obecně platí, že v případě systémů bez chemické přeměny (kde neprobíhají žádné chemické reakce) je počet nezávislých složek roven počtu látek, které daný systém tvoří.

Dále uvažujme homogenní plynný systém tvořený celkem osmi složkami Al, Al₂, O, O₂, Al₂O, AlO, Al₂O₃ a AlO₂. Intuitivně resp. na základě stechiometrického rozboru tohoto systému lze nyní určit hodnotu $C = 2$, neboť dalších 5 složek (závislých) lze vytvořit jako produkty chemických reakcí těchto dvou nezávislých složek. Pokud jako nezávislé složky vybereme Al a O, pak tyto reakce můžeme zapsat ve tvaru (odvozené složky jsou označeny tučně)



Jako nezávislé složky lze vybrat i jinou dvojici, která splňuje výše uvedené podmínky, např. AlO a AlO₂. Závislé složky můžeme nyní odvodit na základě těchto chemických reakcí (odvozené složky jsou označeny tučně)



Obecně platí, že v případě systémů s chemickou přeměnou (kde probíhají chemické reakce) je počet nezávislých složek roven hodnotě matice konstitučních koeficientů všech složek v systému přítomných.

Pro odvození vztahu (1.6-1) nejprve uvažujme uzavřený systém, který může konat pouze objemovou práci a mohou v něm probíhat pouze fázové přeměny (neprobíhají žádné chemické reakce). V systému nechť v rovnováze koexistuje F fází, každá tvořená N stejnými látkami. Všechny části systému (fáze) nechť jsou v dokonalé tepelné i mechanické rovnováze (teplota a tlak jsou ve všech fázích stejné). Bez ohledu na velikost systému je třeba pro jeho jednoznačný popis celkem $F(N - 1)$ údajů vyjadřujících složení všech fází (např. molárních zlomků) a dále údaje o teplotě a tlaku systému. Vazné podmínky představují podmínky fázové rovnováhy typu (1.5-14), kterých je celkem $N(F - 1)$. Počet stupňů volnosti je dán rozdílem počtu proměnných a počtu podmínek a není-li systém omezen žádnými dodatečnými (tj. jinými než rovnovážnými) podmínkami ($\alpha = 0$) platí

$$v = F(N - 1) + 2 - N(F - 1) = N - F + 2 \quad (1.6-2)$$

a tedy $C = N$. Při odvození vztahu (1.6-2) jsme předpokládali, že každá z přítomných fází je N -složková (je v ní obsaženo všech N látek). V mnoha případech toto neplatí, přesto vztah (1.6-2) vede ke správnému počtu stupňů volnosti, neboť nerelevantní podmínky fázové rovnováhy jsou kompenzovány snížením počtu údajů o složení fází nutných pro jednoznačný

popis systému.

Uvažujme nyní homogenní plynný systém tvořený N složkami (látkami), které mezi sebou mohou reagovat. Pro jednoznačný popis tohoto systému jsou nezbytné hodnoty teploty, tlaku a $N - 1$ údajů (molárních zlomků) o složení plynné fáze. Počet nezávislých chemických reakcí R , které mohou v tomto systému probíhat je podle Gibbsova stechiometrického pravidla (1.5-35) roven rozdílu $N - H$. Počet stupňů volnosti je opět dán rozdílem počtu proměnných a počtu podmínek a v případě $\alpha = 0$ tedy platí

$$v = N - 1 + 2 - (N - H) = H - 1 + 2 = H + 1 \quad (1.6-3)$$

Jednička v druhé části rovnosti (1.6-3) odpovídá počtu přítomných fází (plynná fáze), dvojka proměnným T a p a zřejmě platí $C = H$.

Jako poslední případ uvažujme obecný heterogenní systém, ve kterém mohou probíhat fázové přeměny i chemické reakce. Počet koexistujících fází v rovnováze, které označíme α , β , γ, \dots , necht' je F , a tyto fáze necht' obsahují $N_{\text{tot}} = N_{\alpha} + N_{\beta} + N_{\gamma} + \dots$ složek. Některé ze složek mohou být přítomny jen v jedné fázi, jiné naopak ve všech. Počet intenzivních proměnných nyní nezbytný k jednoznačnému popisu systému je 2 (teplota a tlak) + $(N_{\alpha} - 1)$ (molární zlomky složek ve fázi α) + $(N_{\beta} - 1)$ (molární zlomky složek ve fázi β) + $(N_{\gamma} - 1)$ (molární zlomky složek ve fázi γ) + $\dots = 2 + N_{\text{tot}} - F$. Počet všech rovnovážných podmínek, které musí být v tomto systému splněny je roven $N_{\text{tot}} - H$ a pro počet stupňů volnosti platí ($\alpha = 0$)

$$v = N_{\text{tot}} - F + 2 - (N_{\text{tot}} - H) = H - F + 2 \quad (1.6-4)$$

Počet nezávislých složek je tak opět roven hodnotě matice konstitučních koeficientů

Při aplikaci Gibbsova fázového pravidla činí nejvíce potíží správně stanovit počet dodatečných vazných podmínek a případně je specifikovat. Tento postup si dále přiblížíme na jednoduchém příkladu. Uvažujme homogenní plynný systém tvořený složkami (látkami) N_2 , H_2 a NH_3 . Předpokládejme, že v prvním případě vznikla tato plynná směs smíšením neznámého množství dusíku a vodíku v libovolném poměru a následnou reakcí za vzniku amoniaku



Počet stupňů volnosti určíme dosazením do rovnice (1.6-3): $v = 2 + 1 = 3$. V tomto případě tedy platí, že ze čtyř nezávislých intenzivních proměnných, tj. T , p a např. x_{N_2} a x_{H_2} , musíme tři pevně zvolit, abychom čtvrtou mohli z rovnovážné podmínky reakce (R1) dopočítat. Pokud by byl počáteční poměr N_2/H_2 zadán nebo plynná směs N_2 , H_2 a NH_3 vznikla rozkladem amoniaku, počet stupňů volnosti se sníží o jedničku. Ukažme to na příkladu rozkladu čistého amoniaku, kdy molární zlomky dusíku a vodíku splňují podmínku $x_{N_2}/x_{H_2} = 1/3$ a počet stupňů volnosti je dle vztahu (1.6-1) roven $v = 2 - 1 + 2 - 1 = 2$.

Vedle omezení plynoucích ze stechiometrie reagujícího systému se v případě iontových rovnovah může uplatnit i podmínka elektroneutality.

