

## 2. Stavové chování a termodynamické vlastnosti čistých látek

### 2.1. Stavové chování čistých látek

Ze zkušenosti víme, že z proměnných  $p$ ,  $V$  a  $T$  charakterizujících stav uzavřeného jednosložkového a jednofázového systému obsahujícího určité konstantní látkové množství  $n$  nějaké čisté látky lze libovolně měnit hodnoty pouze dvou proměnných - hodnota třetí z nich je volbou vybrané dvojice již pevně určena. Tuto skutečnost lze matematicky vyjádřit vztahem (1.2-8), který lze zapsat v ekvivalentní formě

$$f(V_m, p, T) = 0 \quad (2.1-1)$$

kde molární objem  $V_m = V/n$ , který označujeme jako stavová rovnice. Uvažujme nyní molární objem  $V_m$  dané čisté látky jako funkci teploty a tlaku systému. Pro úplný diferenciál molárního objemu  $V_m$  platí vztah

$$dV_m = \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.1-2)$$

Definujme si nyní koeficient izobarické objemové roztažnosti  $\alpha$  a koeficient izotermní stlačitelnosti  $\beta$

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.1-3)$$

$$\beta = -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \quad (2.1-4)$$

Po dosazení těchto vztahů do rovnice (2.1-2) obdržíme

$$dV_m = \alpha V_m dT - \beta V_m dp \quad (2.1-5)$$

který dále upravíme

$$d \ln V_m = \alpha dT - \beta dp \quad (2.1-6)$$

Za předpokladu, že pro danou čistou látku známe předpis pro závislost koeficientů  $\alpha$  a  $\beta$  na teplotě a tlaku systému, lze integrací rovnice (2.1-6) získat vztah pro výpočet objemu tohoto systému (molárního objemu dané čisté látky) pro libovolné hodnoty  $T_2$  a  $p_2$ , známe-li molární objem  $V_m(T_1, p_1)$  alespoň pro jednu dvojici hodnot  $T_1$  a  $p_1$

$$\ln \frac{V_m(T_2, p_2)}{V_m(T_1, p_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T)_{p_1} dT - \int_{p_1}^{p_2} \beta(p)_{T_2} dp \quad (2.1-7)$$

V rovnici (2.1-7) odpovídá první integrál změně teploty systému ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) při stálém tlaku  $p_1$  a druhý integrál změně tlaku systému ( $p_1 \rightarrow p_2$ ) při stálé teplotě  $T_2$ . Jelikož objem je stavovou funkcí a nezáleží tedy na cestě, po které se změna systému z výchozího stavu ( $T_1, p_1$ ) do konečného stavu ( $T_2, p_2$ ) uskuteční, lze příslušné změny objemu dosáhnout i opačným postupem: změnou tlaku systému ( $p_1 \rightarrow p_2$ ) při počáteční teplotě  $T_1$  a následnou změnou teploty systému ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) při konečném tlaku  $p_2$ .

V tab. 2-I jsou pro několik látek v plynném, kapalném a pevném stavu uvedeny hodnoty hustoty, molárního objemu, koeficientu  $\alpha$  (viz poznámka<sup>8</sup>) a koeficientu  $\beta$  při teplotě 298,15 K a tlaku 100 kPa. Konkrétním řešením rovnic (2.1-7) a stavovým chováním čistých látek v plynném, kapalném a pevném stavu se budeme podrobněji zabývat dále.

**Tabulka 2-I**

Hustota  $\rho$ , molární objem  $V_m$ , koeficient izobarické teplotní objemové roztažnosti  $\alpha$  a izotermní stlačitelnosti  $\beta$  pro vybrané látky v plynném, kapalném a pevném stavu při teplotě 298,15 K a tlaku 100 kPa

Látka	$10^3 \rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	$10^6 V_m$ (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$10^5 \alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$10^{12} \beta$ (Pa <sup>-1</sup> )
Ideální plyn		24464	335,4	$9,87 \cdot 10^6$
H <sub>2</sub> O(l)	0,997	18,08	25,2	454,5
K(bcc)	0,86	45,47	24,9	310,0
Be(hcp)	1,82	4,95	3,6	10,0
Al(fcc)	2,70	9,99	7,5	13,9
C(dia)	3,52	3,42	0,54	1,7
C(grafit)	2,27	5,30	2,5	30,0
Ti(hcp)	4,51	10,62	2,6	9,5
Se(hex)	4,81	16,42	11,1	110,0
Fe(bcc)	7,87	7,10	3,2	6,0
Pb(fcc)	11,34	18,27	8,7	23,3
W(bcc)	19,25	9,55	1,4	3,1
Pt(fcc)	21,47	9,09	2,7	3,6
MgO(s)	3,58	11,27	2,95	5,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	3,99	25,55	0,8	3,9
BaZrO <sub>3</sub> (s)			2,06	7,86
SrTiO <sub>3</sub> (s)			3,42	5,72
SrZrO <sub>3</sub> (s)			2,98	2,96
GaAs(s)	5,32	27,21	2,06	13,4
InP(s)	4,81	30,31	1,43	13,8
AlN(s)	3,26	12,59	1,47	

Poznámka: označení krystalové struktury: bcc - kubická prostorově centrovaná, fcc - kubická plošně centrovaná, dia - diamantová, hex - hexagonální, hcp - nejtěsnější hexagonální

<sup>8</sup> Hodnoty koeficientu objemové roztažnosti  $\alpha$  jsou pro většinu pevných látek kladné. Existují však výjimky, např. některé oxidy (Ag<sub>2</sub>O, HfV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ga<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> aj.), které v určitém oboru teplot vykazují naopak objemovou kontrakci. Podrobný popis tohoto netypického chování pevných látek a řadu dalších příkladů lze nalézt např. v práci Evans J.S.O.: *Negative thermal expansion materials*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 3317-3326 (1999), Barrera G.D. et al.: *Negative thermal expansion*, J. Phys., Condensed Matter 17, R217-R252 (2005) nebo Sleight A.W.: *Negative thermal expansion*, Thermal Conductivity 2006, 131-139 (2006).

### 2.1.1. Stavové chování plynných látek

V oboru nízkých tlaků vyplývají z Gay-Lussacových a Boyleových experimentů pro plynné látky následující vztahy pro koeficienty  $\alpha$  a  $\beta$

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad (2.1-8)$$

$$\beta = -\frac{1}{p} \quad (2.1-9)$$

Dosazením do rovnice (2.1-6) získáme vztah

$$d \ln V_m = d \ln T - d \ln p \quad (2.1-10)$$

a odtud po integraci a jednoduché matematické úpravě vztah

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad (2.1-11)$$

známý jako stavová rovnice ideálního plynu (integrační konstanta  $R$  je tzv. univerzální plynová konstanta, která má v soustavě jednotek SI hodnotu  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Vztah (2.1-11) lze rovněž odvodit z kinetické teorie ideálního plynu za předpokladu, že molekuly plynu považujeme za hmotné body bez vlastního objemu, které na sebe vzájemně nepůsobí. Je zřejmé, že uvedený předpoklad je splněn při dostatečně nízké hustotě plynu. Jelikož hustota plynů klesá s rostoucí teplotou při stálém tlaku nebo s klesajícím tlakem při stálé teplotě, bude se reálný plyn chovat ideálně v oblasti „vysokých“ teplot nebo „nízkých“ tlaků (přesně řečeno při vysokých hodnotách redukované teploty  $T/T_c$  a nízkých hodnotách redukovaného tlaku  $p/p_c$ ). Nepřesnost stavové rovnice ideálního plynu pro popis plynů reálných tedy závisí na povaze plynu, teplotě a zejména tlaku systému. Při tlaku atmosférickém a nižším lze tuto rovnici považovat za poměrně dobrou aproximaci. V okolí tzv. Boyleovy teploty, která je přibližně 2,5 násobkem kritické teploty dané látky lze stavovou rovnici ideálního plynu užít i v oblasti vyšších tlaků.

Je-li tlak systému vyšší než atmosférický, začínají se molekuly plynu vzájemně ovlivňovat a pro popis stavového chování je třeba užít jiných vztahů, které molekulární interakce předpokládají. Z velkého počtu různých rovnic pro popis stavového chování reálných plynů, které podrobně diskutují např. Novák a spol.<sup>9</sup>, si zde uvedeme pouze dvě. Viriální stavová rovnice, omezíme-li se pouze na druhý viriální koeficient, se obvykle uvádí ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} \right) \quad (2.1-12)$$

kde  $B$  představuje tzv. druhý viriální koeficient, který je pro čistou látku funkcí pouze teploty. Druhý viriální koeficient je možné určit na základě statisticko-termodynamických výpočtů a nebo jej lze odhadnout na základě kritické teploty, kritického tlaku a popř. dalších parametrů.

<sup>9</sup> Novák J.P., Matouš J., Šobr J.: *Chemická termodynamika I. Stavové chování a termodynamické vlastnosti reálných tekutin*. Skripta VŠCHT, Praha 1991.

Hodnoty druhého viriálního koeficientu pro několik plynů jsou uvedeny v tab. 2-II. Další poměrně často užívanou stavovou rovnicí je Redlichova-Kwongova rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2}V_m(V_m + b)} \quad (2.1-13)$$

Hodnoty konstant  $a$  a  $b$  se určují na základě kritické teploty  $T_c$  a kritického tlaku  $p_c$  ze vztahů

$$a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{p_c} \quad (2.1-14)$$

$$b = 0,0876 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.1-15)$$

Hodnoty konstant  $a$  a  $b$  pro několik plynů jsou uvedeny v tab. 2-II. Použití jednotlivých stavových rovnic si nyní ukážeme na příkladu výpočtu molárního objemu plynného oxidu uhličitého při různých tlacích.

**Tabulka 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 plynné látky

Látka	$T_c$ (K)	$p_c$ (MPa)	$10^6 B$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$a$ ( $m^6 \cdot Pa \cdot K^{1/2} \cdot mol^{-2}$ )	$10^6 b$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )
CH <sub>4</sub>	190,6	4,60	-41,7	3,221	29,84
CO	132,9	3,50	-8,1	1,721	27,38
CO <sub>2</sub>	304,2	7,39	-125,3	6,471	29,73
Cl <sub>2</sub>	417,0	7,99	-290,0	13,136	37,61
HCl	324,7	8,31	-142,3	6,760	28,15
H <sub>2</sub>	33,2	1,30	14,6	0,145	18,45
H <sub>2</sub> O	647,1	22,06	-780,2	14,290	21,15
H <sub>2</sub> S	373,2	8,94	-370,6	8,903	30,10
N <sub>2</sub>	126,2	3,39	-4,5	1,559	26,80
NH <sub>3</sub>	405,6	11,35	-258,6	8,686	25,92
O <sub>2</sub>	154,6	5,04	-16,0	1,742	22,10
SO <sub>2</sub>	430,8	7,88	-407,9	14,450	39,39

#### Příklad 2-1:

Vypočítejte molární objem plynného CO<sub>2</sub> při teplotách 300, 500 a 1000 K a tlaku 0,1, 0,6, 1,5, 3,0 a 6,0 MPa při použití stavové rovnice ideálního plynu (2.1-11), viriální stavové rovnice (2.1-12) a Redlichovy-Kwongovy rovnice (2.1-13).

#### Řešení:

Výpočet objemu z viriální rovnice byl převeden na řešení kvadratické rovnice, která v oblasti vyšších tlaků nemusí mít reálné řešení. K řešení Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice (dále jen RK rovnice) byla použita Newtonova metoda s počáteční aproximací ideálního plynu. Při výpočtu je nutné si uvědomit, že pro podkritickou teplotu je horní hranice tlakového rozsahu dána hodnotou tenze nasycených par CO<sub>2</sub> při uvažované teplotě (při vyšším tlaku je CO<sub>2</sub> již kapalný);  $T_{c,CO_2} = 304,17$  K,  $p_{CO_2}(300\text{ K}) = 6,712$  MPa. Pro výpočet byly použity hodnoty konstant  $a$  a  $b$  RK rovnice uvedené v tab. 2-II a hodnoty druhého viriálního koeficientu CO<sub>2</sub> pro teploty 300 K, 500 K a 1000 K převzaté z literatury (Angus S. et al.: *International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide*).

Pergamon Press, Oxford 1976). Výsledné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce, pomlčkou jsou vyznačeny podmínky, při kterých viriální rovnice neposkytuje reálné řešení.

Lze očekávat, a výsledné hodnoty to potvrzují, že pro teploty blízké  $T_c$  bude nejlepší shody dosaženo při užití RK rovnice, neboť konstanty  $a$  a  $b$  této rovnice jsou určeny z kritického bodu. Pro teploty výrazně vyšší než  $T_c$  nejlepší výsledky poskytuje naopak viriální rovnice, protože teplotní závislost druhého viriálního koeficientu je určena ze stavového chování. Při všech teplotách rostou odchylky vypočtených a experimentálních hodnot s rostoucím tlakem. Z vypočtených hodnot dále vyplývá, že pro popis stavového chování oxidu uhličitého lze s poměrně dobrou přesností užít stavové rovnice ideálního plynu v oblasti teplot cca 500 K a výše a tlaků do cca 0,6 MPa.

Teplota (K)	Tlak (MPa)	$V_{m,id}$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$V_{m,vir}$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$V_{m,RK}$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$V_{m,exp}$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
300	0,1	24,942	24,816	24,822	24,822
	0,6	4,157	4,028	4,035	4,033
	1,5	1,663	1,526	1,537	1,542
	3,0	0,831	0,678	0,697	0,694
	6,0	0,416	-	0,248	0,241
500	0,1	41,570	41,540	41,530	41,542
	0,6	6,928	6,898	6,889	6,901
	1,5	2,771	2,741	2,732	2,754
	3,0	1,386	1,355	1,350	1,357
	6,0	0,693	0,662	0,655	0,665
1000	0,1	83,140	83,155	83,145	83,181
	0,6	13,857	13,872	13,862	13,872
	1,5	5,543	5,558	5,548	5,581
	3,0	2,771	2,787	2,777	2,788
	6,0	1,386	1,401	1,392	1,403

$V_{m,id}$  ... vypočteno ze stavové rovnice ideálního plynu (2.1-11),  $V_{m,vir}$  ... vypočteno z viriální stavové rovnice (2.1-12),  $V_{m,RK}$  ... vypočteno z Redlichovy-Kwongovy rovnice (2.1-13),  $V_{m,exp}$  ... experimentální hodnoty (Vargaftik N.B.: *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*. J.Wiley, New York 1975)

## 2.1.2. Stavové chování kapalných látek

S ohledem na spojitý přechod mezi stavem plynným a kapalným lze předpokládat, že pro popis stavového chování kapalných látek lze užít stavových rovnic navržených pro látky plynné. Pro dosažení přijatelné přesnosti jsou však aplikovatelné pouze některé vícekonstantové vztahy; výše uvedená dvoukonstantová Redlichova-Kwongova rovnice poskytuje nepřesné údaje o molárním objemu kapalin. V kritickém bodě, kde jsou chyby nejvýznamnější, předpovídá molární objem větší o 20 - 50%. Pro odhad molárního objemu nasycené kapaliny (kapaliny, která je v rovnováze se svojí párou) zejména organických látek byla proto navržena řada speciálních stavových rovnic, které jsou podrobně diskutovány ve výše zmíněné práci Nováka a kol.

Při teplotách pod teplotou normálního bodu varu jsou molární objemy řady kapalných látek dostupné z experimentálně zjištěných hodnot hustoty. Při změnách teploty, resp. tlaku lze určit změny molárního objemu z rovnic (2.1-7). Odtud při integraci za předpokladu, že koeficient roztažnosti  $\alpha$  nezávisí na teplotě resp. koeficient stlačitelnosti  $\beta$  nezávisí na tlaku získáme vztahy

$$V_m(T_2) = V_m(T_1) \exp[\alpha(T_2 - T_1)] \quad [p] \quad (2.1-16)$$

$$V_m(p_2) = V_m(p_1) \exp[-\beta(p_2 - p_1)] \quad [T] \quad (2.1-17)$$

kterých lze užít i v případě látek pevných.

### 2.1.3. Stavové chování pevných látek

Molární objemy pevných látek jsou dostupné z experimentálně zjištěných hodnot hustoty. Změny molárního objemu při změně teploty resp. tlaku lze určit na základě vztahů (2.1-16) a (2.1-17). S ohledem na hodnoty koeficientů  $\alpha$  a  $\beta$  pevných látek uvedených v tab. 2-I lze očekávat, že molární objem pevných látek se s teplotou a zejména s tlakem významně nemění.

Pro výpočet molárního objemu v oblasti velmi vysokých tlaků ( $\beta p_2 \geq 0,1$ ) nelze rovnici (2.1-17) užít, neboť exponenciála strmě klesá k nule. Při integraci rovnice (2.1-7) je pak třeba předpokládat tlakovou závislost koeficientu  $\beta$ . Postup navržený Murnaghanem vychází z lineární tlakové závislosti objemového modulu pružnosti  $B = 1/\beta$  ve tvaru

$$B(p) = B_0 + np \quad (2.1-18)$$

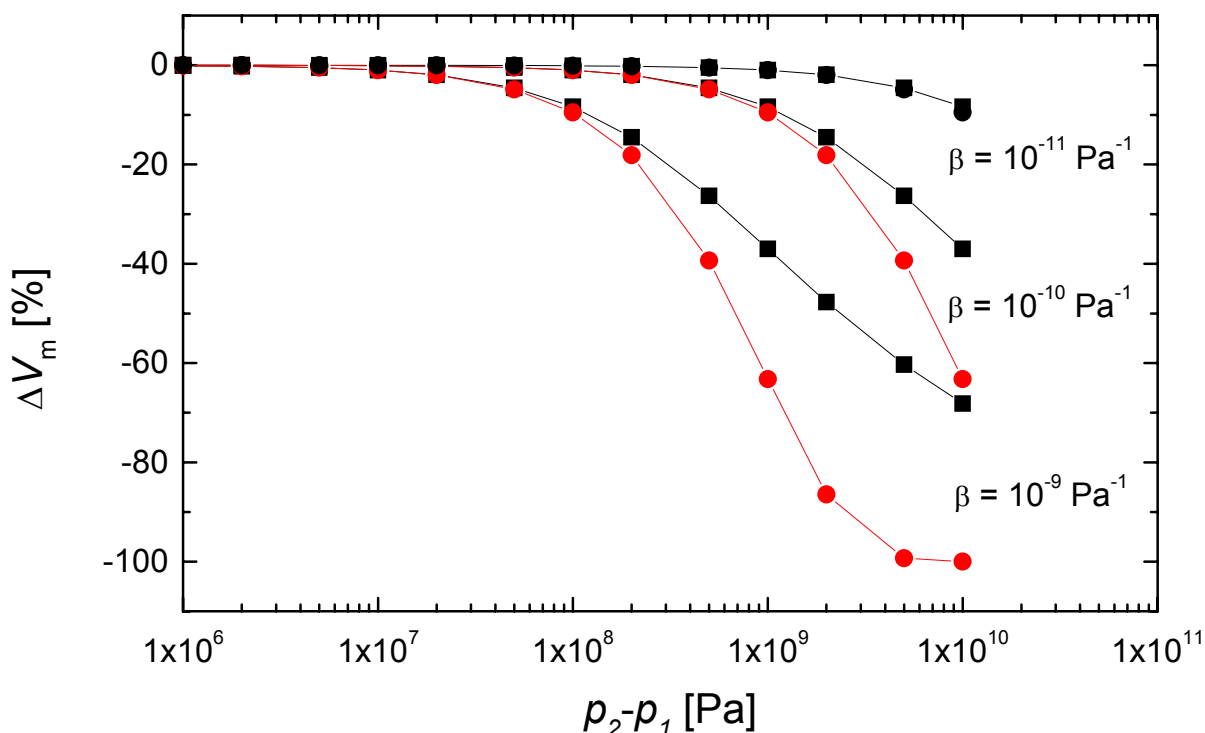
kde  $B_0 = 1/\beta_0$  představuje objemový modul pružnosti při nulovém tlaku a  $n$  je empirický parametr, jehož hodnota pro většinu pevných látek leží v rozmezí 1-10. Pro koeficient stlačitelnosti tak plyne vztah

$$\beta(p) = \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 np} \quad (2.1-19)$$

Dosazením rovnice (2.1-19) za  $\beta$  do vztahu (2.1-7) a integrací při stálé teplotě v mezích od  $p_1 = 0$  do  $p_2 = p$  získáme tlakovou závislost molárního objemu ve tvaru

$$V_m(p) = V_{m0} [1 + \beta_0 np]^{-1/n} \quad [T] \quad (2.1-20)$$

Jelikož v oboru tlaků 0 – 0,1 MPa se molární objemy pevných látek prakticky nemění, lze do rovnice (2.1-20) za molární objem při nulovém tlaku  $V_{m0}$  dosazovat hodnoty při tlaku atmosférickém. Na obr. 2-1 je znázorněna tlaková závislost relativní změny molárního objemu vypočtená pro tři různé hodnoty koeficientu  $\beta$  podle rovnic (2.1-17) a (2.1-20) pro hodnotu parametru  $n = 3$ .


**Obrázek 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  $n = 3$

Tlak, který způsobí stejné zmenšení molárního objemu Fe(bcc) jako ochlazení z teploty 398 K o 100 K vypočteme z rovnice (2.1-17) po její jednoduché úpravě:

$$p = p_1 - \frac{\ln \frac{V_m(298\text{K})}{V_m(398\text{K})}}{\beta} = 0,1 \cdot 10^6 - \frac{\ln \frac{7,10 \cdot 10^{-6}}{7,10 \cdot 10^{-6} + 2,3 \cdot 10^{-8}}}{6,0 \cdot 10^{-12}} = 539,1 \text{ MPa}$$

Z uvedeného příkladu je zřejmé, že tlakovou závislost molárního objemu pevných látek lze při praktických výpočtech v řadě případů zanedbat. Při přesnějších výpočtech teplotní změny molárního objemu zejména v širokém oboru teplot musíme uvažovat teplotní závislost koeficientu roztažnosti.

## 2.2. Termodynamické vlastnosti čistých látek

V následujících kapitolách se budeme zabývat termodynamickými vlastnostmi čistých látek. Stejně jako v případě objemu i zde se budeme věnovat molárním veličinám a budeme je označovat  $C_{pm}(i)$ ,  $H_m(i)$ ,  $S_m(i)$ ,  $G_m(i)$  a pod. Vedle molárních veličin vztažených na látkové

množství 1 mol, se v praxi užívají i další intenzivní veličiny, kde termodynamické vlastnosti jsou vztaženy na jiná množství látky, např. na 1 gram nebo 1 gram-atom. Veličiny vztažené na jednotku hmotnosti se nazývají specifické a obvykle se označují  $c_p(i)$ ,  $h(i)$ ,  $s(i)$ ,  $g(i)$  a pod. Jeden gram-atom (značka g-atom) je látkové množství obsahující právě  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  atomů, tedy 1 mol atomů. Z této definice plyne vztah mezi látkovým množstvím 1 mol a 1 g-atom. V případě monoatomárních molekul prvků je 1 mol shodný s 1 g-atomem. V případě víceatomových molekul (vzorcových jednotek) je 1 mol tolik g-atomů, kolik obsahuje jedna molekula (vzorcová jednotka) dané látky atomů všech prvků, které jí tvoří. Např. 1 mol  $Al_2O_3$  je 5 g-atomů  $Al_2O_3$ , neboť jedna molekula (vzorcová jednotka)  $Al_2O_3$  obsahuje celkem 5 atomů. Tohoto vyjádření se užívá zejména při popisu termodynamických vlastností slitin kovových prvků a intermetalických fází. Vztahy mezi uvedenými intenzivními veličinami si ozřejmíme na následujícím příkladě.

### Příklad 2-3:

Experimentálně zjištěná hodnota tepelné kapacity vzorku intermetalické sloučeniny  $NiTi_2$  o hmotnosti 6,83 g je  $C_p = 3,315 \text{ J K}^{-1}$ . Vypočtěte hodnoty tepelné kapacity vztažené na 1g, 1 mol a 1 g-atom  $NiTi_2$  ( $M(NiTi_2) = 154,51 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### Řešení:

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{3,315}{6,83} = 0,485 \text{ JK}^{-1} \text{g}^{-1}$$

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n} = \frac{C_p M}{m} = M \cdot c_p = 0,485 \cdot 154,51 = 74,937 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

V případě sloučeniny  $NiTi_2$  připadají na jednu vzorcovou jednotku 3 atomy prvků. 1 mol  $NiTi_2$  odpovídá tedy 3 g-atomů a platí

$$C_{pg\text{-atom}} = \frac{C_{pm}}{n_{\text{atomů}}} = \frac{74,937}{3} = 24,979 \text{ JK}^{-1} \text{g-atom}^{-1}$$

V dalších kapitolách budeme výhradně užívat veličiny molární. Příklad 2-3 byl uveden pro usnadnění přepočtu termodynamických funkcí z různých monografií a tabelárních sbírek, kde se tato různá vyjádření užívají.

Při popisu jednotlivých termodynamických funkcí se budeme zabývat zejména pevnými látkami. Vztahy pro termodynamické vlastnosti plynných látek budou odvozeny pouze pro případ ideálního plynu; termodynamické vlastnosti reálných plynů jsou podrobně diskutovány ve výše zmíněné práci Nováka a spol.

## **2.2.1. Tepelné kapacity**

Tepelné kapacity za stálého objemu  $C_V$  a za stálého tlaku  $C_p$  jsou definovány vztahy (1.2-4) a (1.2-5). Experimentálně jsou obvykle dostupné tepelné kapacity za stálého tlaku; na obr. 2-2 jsou uvedeny teplotní závislosti  $C_{pm}$  některých prvků v pevném stavu v oboru teplot 0 - 300 K. Experimentálně zjištěná hodnota  $C_p$  (resp.  $C_{pm}$ ) pevné látky se skládá z několika příspěvků - vibračního  $C_{vib}$ , elektronového  $C_{el}$ , magnetického  $C_{mag}$  a dilatačního  $C_{dil}$

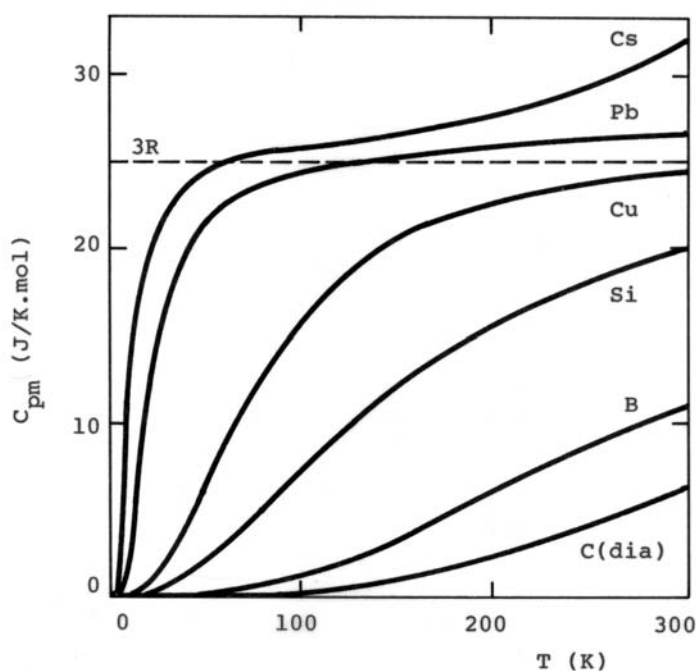


$$C_{pm} = C_{vib} + C_{el} + C_{mag} + C_{dil} \quad (2.2-1)$$

Vibrační příspěvek představuje příspěvek tepelných kmitů krystalové mřížky při jejím konstantním objemu (je důsledkem tepelně-vibračního pohybu atomů kolem rovnovážných mřížkových poloh). Pro nízké teploty plyne pro  $C_{vib}$  z Debyeovy teorie limitní vztah

$$C_{vib} = \frac{12\pi^4 R}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 1943,7 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.2-2)$$

kde  $\theta_D$  je tzv. Debyeova teplota. Hodnoty  $\theta_D$  spolu s hodnotami  $C_{vib}$  při teplotě 10 K jsou pro vybrané prvky uvedeny v tab. 2-III.



**Obrázek 2-2**

Teplotní závislost  $C_{pm}$  vybraných prvků v pevném stavu v oboru teplot 0 – 300 K

Elektronový příspěvek představuje příspěvek volných elektronů a je významný u kovových prvků zejména při nízkých teplotách. Při určitém zjednodušení lze  $C_{el}$  pokládat za lineární funkci teploty a platí

$$C_{el} = \gamma_{el} T \quad (2.2-3)$$

Hodnoty konstant  $\gamma_{el}$  spolu s hodnotami  $C_{el}$  při teplotě 10 K jsou pro několik prvků uvedeny v tab. 2-III. Z uvedených hodnot vyplývá, že u kovových prvků roste při nízké teplotě význam příspěvku  $C_{el}$  oproti příspěvku  $C_{vib}$  s rostoucí hodnotou Debyeovy teploty  $\theta_D$ .

Tabulka 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

Látka	$\theta_D$ (K)	$\gamma_{el}$ (mJ K <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> )	$C_{vib}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$C_{el}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$C_{el}$ (% z $C_{vib} + C_{el}$ )
K	91	2,14	2,579	0,021	0,8
Pb	105	3,14	1,679	0,031	1,8
Na	158	1,38	0,493	0,014	2,8
Ag	225	0,63	0,171	0,006	3,4
Zn	327	0,66	0,056	0,007	11,1
Cu	343	0,69	0,048	0,007	12,7
Al	428	1,35	0,025	0,014	35,9
Cr	630	1,59	0,008	0,016	66,7
Be	1440	0,17	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,002	75,5
C(dia)	2230	0	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0	0

Hodnoty  $\theta_D$  a  $\gamma_{el}$  se určují obvykle z experimentálně získané teplotní závislosti molární tepelné kapacity v oblasti nízkých teplot. Zde se prakticky neuplatní příspěvek  $C_{dil}$  a nedochází-li v tomto oboru teplot ke změně magnetického uspořádání ( $C_{mag} = 0$ ), platí

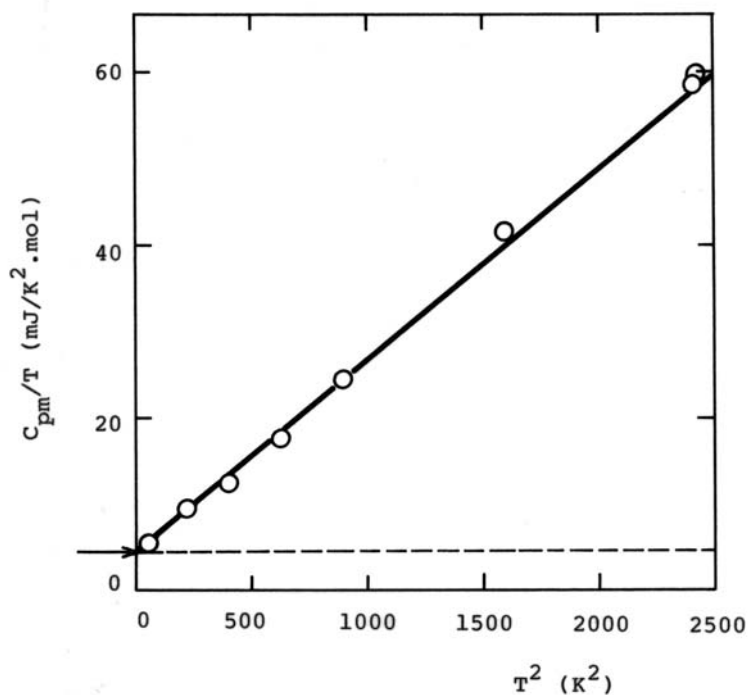
$$C_{pm} = C_{vib} + C_{el} = 1943,7 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \gamma_{el} T \quad (2.2-4)$$

Vydělením obou stran této rovnice teplotou získáme vztah

$$\frac{C_{pm}}{T} = \frac{1943,7}{\theta_D^3} T^2 + \gamma_{el} \quad (2.2-5)$$

který znázorníme graficky v souřadnicích  $C_{pm}/T$  vs.  $T^2$  (viz obr. 2-3). Získáme tak přímku, z jejíž směrnice určíme hodnotu  $\theta_D$  a z úseku na svislé ose pro extrapolovanou hodnotu  $T = 0$  K hodnotu  $\gamma_{el}$ .

Magnetický příspěvek  $C_{mag}$  se uplatňuje u látek, u kterých dochází ke změně magnetického uspořádání: ze stavu feromagnetického na stav paramagnetický v okolí tzv. Curieovy teploty  $T_C$  nebo ze stavu antiferomagnetického na stav paramagnetický v okolí tzv. Néelovy teploty  $T_N$ . Hodnoty Curieovy resp. Néelovy teploty pro několik pevných látek jsou uvedeny v tab. 2-IV. Experimentálně zjištěná teplotní závislost molární tepelné kapacity má v okolí Curieovy teploty charakteristický průběh ve tvaru písmene lambda; pro ilustraci je na obr. 2-4 znázorněna teplotní závislost  $C_{pm}$  feromagnetických prvků Co, Fe a Ni v okolí  $T_C$ .

**Obrázek 2-3**

Závislost  $C_{pm}/T$  vs.  $T^2$  pro Fe v oblasti nízkých teplot a určení hodnot  $\gamma_{el}$  a  $\theta_D$

**Tabulka 2-IV**

Curieova teplota  $T_C$  resp. Néelova teplota  $T_N$  vybraných feromagnetických resp. antiferomagnetických pevných látek

Látka	$T_C$ (K)	Látka	$T_N$ (K)
Fe(bcc)	1042	MnO	116
Co	1388	MnS	160
Ni	627	MnTe	307
Gd	292	FeCl <sub>2</sub>	24
CrO <sub>2</sub>	386	CoCl <sub>2</sub>	25
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	858	NiCl <sub>2</sub>	50
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	573	NiO	525
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	560	Cr(bcc)	308

Pro kvantitativní vyjádření  $C_{mag}$  se užívají různé empirické vztahy, např.

$$C_{mag} = k_f \tau \exp[-4(1-\tau)] \quad \tau < 1 \quad (2.2-6a)$$

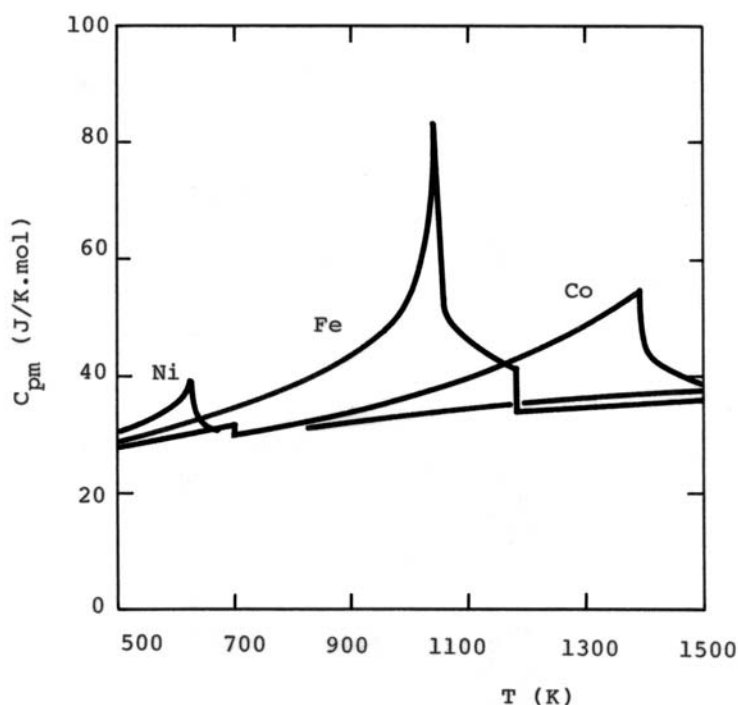
$$C_{mag} = k_p \tau \exp[8q(1-\tau)] \quad \tau > 1 \quad (2.2-6b)$$

navržené Changem a spol. (1985) nebo

$$C_{\text{mag}} = k_f' \left( \tau^3 + \frac{\tau^9}{3} + \frac{\tau^{15}}{5} \right) \quad \tau < 1 \quad (2.2-7a)$$

$$C_{\text{mag}} = k_p' \left( \tau^{-5} + \frac{\tau^{-15}}{3} + \frac{\tau^{-25}}{5} \right) \quad \tau > 1 \quad (2.2-7b)$$

navržené Hillertem a Jarlem (1978). V těchto rovnicích je  $\tau = T/T_C$  pro feromagnetické látky a  $\tau = T/T_N$  pro látky antiferomagnetické. Konstanty  $k_f$  resp  $k_f'$  charakterizují magneticky uspořádaný (feromagnetický resp. antiferomagnetický) stav a konstanty  $k_p$  resp  $k_p'$  paramagnetický stav dané látky. Parametr  $q$  v rovnici (2.2-6b) závisí na struktuře látky: pro kubickou prostorově centrovanou strukturu (bcc) je roven jedné a pro kubickou plošně centrovanou strukturu (fcc) dvěma.



**Obrázek 2-4**

Teplotní závislost  $C_{pm}$  feromagnetických prvků Co, Fe a Ni

Dilatační příspěvek  $C_{\text{dil}}$  je důsledkem dilatace krystalové mřížky pevné látky při jejím zahřívání. Lze jej vyjádřit jako rozdíl molárních tepelných kapacit za stálého tlaku a stálého objemu. Pro tento rozdíl lze odvodit ze základních termodynamických relací vztah

$$C_{\text{dil}} = C_{pm} - C_{Vm} = \frac{TV_m \alpha^2}{\beta} \quad (2.2-8)$$

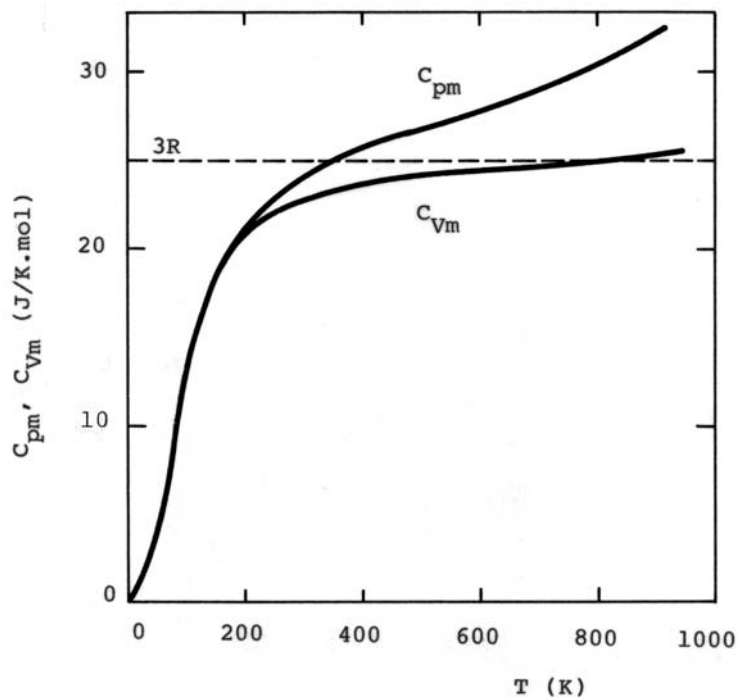
Jelikož pravá strana rovnice (2.2-8) je vždy kladná (výjimkou je voda, pro kterou je v oboru teplot 0 až 4 °C koeficient  $\alpha$  záporný), je  $C_{pm}$  vždy větší než  $C_{Vm}$ . Pro stejné zvýšení teploty

určité látky za stálého tlaku je potřeba dodat více tepla než při jejím ohřevu za stálého objemu, neboť při stálém tlaku se část tepla přemění na objemovou práci, kterou systém vykoná při dilataci mřížky. Ze vztahu (2.2-8) dále vyplývá, že pro  $T \rightarrow 0$  jsou hodnoty tepelných kapacit za stálého tlaku a stálého objemu stejné. S rostoucí teplotou rozdíl  $C_{pm} - C_{Vm}$  roste, a protože  $V_m$ ,  $\alpha$  i  $\beta$  jen slabě závisí na teplotě je tento rozdíl prakticky lineární funkcí teploty. Pro ilustraci je na obr. 2-5 uvedena teplotní závislost  $C_{pm}$  a  $C_{Vm}$  hliníku v oboru teplot 0 – 900 K. Rozdíl tepelných kapacit nabývá významných hodnot až při teplotách nad 200 K. Zatímco  $C_{pm}$  s rostoucí teplotou významně roste,  $C_{Vm}$  se při vyšších teplotách příliš neliší od hodnoty  $3R = 24,94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , která vyplývá jako limitní hodnota pro  $T \rightarrow \infty$  z Debyeovy i Einsteinovy teorie ideálního krystalu. To, že hodnoty  $C_{Vm}$ , odvozené z experimentálně získaných hodnot  $C_{pm}$  pro teploty nad cca 800 K jsou větší než teoretická limitní hodnota  $3R$ , je způsobeno především přítomností bodových poruch (vakancí) v reálném krystalu a dále anharmonicitou mřížkových vibrací, které teoretický model ideálního krystalu neuvažuje.

Pro vyjádření dilatačního členu se v literatuře užívá též empirické Nernstovy-Lindemannovy rovnice

$$C_{\text{dil}} = C_{pm} - C_{Vm} = A_{NL} T C_{pm}^2 \quad (2.2-9)$$

kde  $A_{NL}$  je konstanta, jejíž hodnota prakticky nezávisí na teplotě. V tab. 2-V jsou pro několik prvků uvedeny hodnoty konstanty  $A_{NL}$  a rozdíl  $C_{pm} - C_{Vm}$  vypočtený podle vztahu (2.2-9) pro teplotu 300 K.



**Obrázek 2-5**  
Teplotní závislost  $C_{pm}$  a  $C_{Vm}$  Al

**Tabulka 2-V**

Hodnoty Nernstovy-Lindemannovy konstanty  $A_{NL}$  a rozdíl  $C_{pm} - C_{Vm}$  při teplotě 300 K pro vybrané prvky

Látka	$10^6 A_{NL}$ ( $\text{mol J}^{-1}$ )	$C_{pm}$ (300 K) ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	$C_{pm} - C_{Vm}$ ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )	$C_{pm} - C_{Vm}$ (% z $C_{pm}$ )
Co	2,34	25,18	0,44	1,8
Cu	3,83	24,83	0,71	2,9
Fe	2,35	25,38	0,45	1,8
Ga	3,70	26,62	0,79	3,0
Ni	2,62	26,28	0,54	2,1

Molární tepelné kapacity látek v ideálním plynném stavu získáváme obvykle výpočtem na základě postupů statistické termodynamiky. Pro monoatomární ideální plyn získáme hodnoty

$$C_{Vm} = \frac{3}{2} R = 12,471 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$C_{pm} = \frac{5}{2} R = 20,785 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Tyto hodnoty lze v dobrém přiblížení užít i pro molární tepelné kapacity všech kovových prvků v plynném stavu.

Experimentálně získané hodnoty  $C_{pm}$  v závislosti na teplotě se korelují různými empirickými vztahy. Obvykle užívaný je vztah ve tvaru

$$C_{pm} = A + B \cdot T + \frac{C}{T^2} + D \cdot T^2 \quad (2.2-10)$$

který lze velmi snadno integrovat při výpočtech entalpie a entropie. Hodnoty konstant  $A$ ,  $B$ ,  $C$  a  $D$  platí pouze v intervalu teplot, ve kterém byla korelace provedena. Extrapolace značně přesahující krajní body teplotního intervalu může v některých případech vést ke zcela špatným hodnotám  $C_{pm}$ . To platí zejména pro extrapolaci k vyšším teplotám při záporné hodnotě konstanty  $D$ . Hodnoty konstant teplotních závislostí standardních molárních tepelných kapacit bývají obvykle tabelovány (viz [TDM na webu](#)).

Molární tepelné kapacity při stálém tlaku obecně závisí na tlaku. Ze vztahů uvedených v první kapitole lze odvodit výraz

$$\left( \frac{\partial C_{pm}}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.2-11)$$

jehož úpravou s přihlédnutím k definici koeficientu izobarické objemové teplotní roztažnosti  $\alpha$  (2.1-3) získáme vztah

$$\left( \frac{\partial C_{pm}}{\partial p} \right)_T = -TV_m \left[ \alpha^2 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right] \quad (2.2-12)$$

Integrací rovnice (2.2-12) při stálé teplotě za předpokladu, že ani  $V_m$  ani  $\alpha$  nezávisí na tlaku obdržíme vztah

$$C_{pm}(p_2) = C_{pm}(p_1) - TV_m \left[ \alpha^2 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right] (p_2 - p_1) \quad (2.2-13)$$

S ohledem na malé hodnoty  $V_m$ ,  $\alpha$  i  $(\partial\alpha/\partial T)$  pro látky pevné a kapalné lze v oboru nízkých a středních tlaků (do cca 10 MPa) tlakovou závislost  $C_{pm}$  zanedbat. V případě ideálního plynu po dosazení  $\alpha = 1/T$  obdržíme

$$\left( \frac{\partial C_{pm}}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (2.2-14)$$

### 2.2.2. Entalpie

Uvažujme uzavřený systém obsahující právě 1 mol čisté látky a molární entalpii tohoto systému jako funkci teploty a tlaku. Pro úplný diferenciál funkce  $H_m$  platí vztah

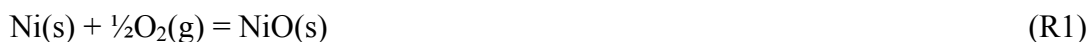
$$dH_m = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.2-15)$$

jehož integrací získáme předpis pro výpočet molární entalpie při libovolné teplotě  $T_2$  a tlaku  $p_2$ , známe-li hodnotu molární entalpie alespoň pro jednu dvojici hodnot  $T_1$  a  $p_1$

$$H_m(T_2, p_2) = H_m(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_{p_1} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_{T_2} dp \quad (2.2-16)$$

V praxi obvykle volíme teplotu  $T_1 = 298,15$  K (hovoříme o referenční teplotě; **pro zkrácení zápisu užíváme v dalším textu hodnotu 298 K**) a tlak  $p_1 = p^\circ = 100$  kPa (standardní tlak při Raoultově volbě standardního stavu pro plynné látky - viz str. 25).

Absolutní hodnoty entalpie stejně jako vnitřní energie neumíme v rámci klasické termodynamiky určit. Jelikož však při všech termodynamických výpočtech nás zajímají především změny termodynamických veličin, které studovaný proces doprovázejí (např. změna teploty a tlaku systému, fázová přeměna, chemická reakce aj.), můžeme v rovnici (2.2-16) hodnotu  $H_m(T_1, p_1)$  určitým způsobem zvolit a entalpie  $H_m(T_2, p_2)$  je pak vyjádřena relativně vzhledem k této volbě. V nejjednodušším případě položíme entalpie prvků v nejstabilnějším stavu (skupenství popř. strukturní modifikaci) při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa rovny nule. Touto volbou jsou pak jednoznačně určeny i standardní molární entalpie při teplotě 298 K všech sloučenin. Vzniká-li např. oxid nikelnatý při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa z prvků Ni a O reakcí



přičemž oba prvky i oxid jsou ve svých standardních stavech, pak změnou entalpie, která tuto reakci doprovází je definována standardní molární slučovací entalpie oxidu nikelnatého

$\Delta_f H^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K})$  a platí

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{R1}, 298 \text{ K}) &\equiv \Delta_f H^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) = \\ &= H_m^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) - H_m^\circ(\text{Ni}, \text{s}, 298 \text{ K}) - \frac{1}{2} H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) \end{aligned} \quad (2.2-17)$$

Připomínáme, že horním indexem  $^\circ$  je vyznačeno, že hodnota entalpie přísluší zvolenému standardnímu tlaku  $p^\circ = 100 \text{ kPa}$  a tuto entalpii označujeme jako standardní. S ohledem na výše uvedenou volbu ( $H_m^\circ(\text{Ni}, \text{s}, 298 \text{ K}) = 0$  a  $H_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 0$ ) ze vztahu (2.2-17) vyplývá, že standardní molární entalpie NiO při teplotě 298 K se přímo rovná experimentálně dostupné standardní molární slučovací entalpii NiO.

$$H_m^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{NiO}, \text{s}, 298 \text{ K}) \quad (2.2-18)$$

Uvedený vztah platí zcela obecně pro všechny sloučeniny. Hodnoty standardních molárních entalpií (standardních slučovacích entalpií) při teplotě 298 K bývají obvykle tabelovány (viz [TDM na webu](#)).

Závislost molární entalpie čisté látky na teplotě při stálém tlaku představuje první integrál na pravé straně rovnice (2.2-16). Na základě definičního vztahu tepelné kapacity za stálého tlaku (1.2-5) lze tento integrál upravit a za stálého tlaku (např.  $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ ) platí

$$H_m^\circ(T) = H_m^\circ(298 \text{ K}) + \int_{298}^T C_{pm}^\circ dT \quad (2.2-19)$$

Je-li teplotní závislost  $C_{pm}^\circ$  vyjádřena vztahem (2.2-10), vede integrace rovnice (2.2-19) ke vztahu

$$H_m^\circ(T) = H_m^\circ(298 \text{ K}) + A(T - 298) + \frac{1}{2} B(T^2 - 298^2) - C \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{1}{3} D(T^3 - 298^3) \quad (2.2-20)$$

Budeme-li řešit integrál v rovnici (2.2-19) jako neurčitý, obdržíme při integraci ekvivalentní vyjádření ve tvaru

$$H_m^\circ(T) = H_m^\circ(298 \text{ K}) + AT + \frac{B}{2} T^2 - \frac{C}{T} + \frac{D}{3} T^3 + I_H \quad (2.2-21)$$

Jelikož molární tepelné kapacity mohou nabývat pouze kladných hodnot, vyplývá ze vztahu (2.2-19), že molární entalpie čistých látek je rostoucí funkcí teploty.

Pro vyhodnocení tlakové závislosti entalpie čistých látek při stálé teplotě nejprve upravíme druhý integrál na pravé straně rovnice (2.2-16). Jelikož platí (viz tab. 1-II)

$$\left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T = V_m - T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.2-22)$$

můžeme s ohledem na definici koeficientu izobarické teplotní objemové roztažnosti  $\alpha$  (2.1-3) zapsat rovnici (2.2-16) při stálé teplotě ve tvaru



$$H_m(p) = H_m^{\circ}(p^{\circ}) + \int_{p^{\circ}}^p V_m (1 - \alpha T) dp \quad (2.2-23)$$

V případě ideálního plynu je  $\alpha = 1/T$  a integrand v rovnici (2.2-23) je roven nule. Entalpie plynné látky ve stavu ideálního plynu je tedy na tlaku nezávislá. V případě pevných a kapalných látek můžeme předpokládat, že v oboru tlaku do 10 MPa  $V_m$  a  $\alpha$  na tlaku nezávisí a integrací rovnice (2.2-23) tak získáme vztah

$$H_m(p) = H_m^{\circ}(p^{\circ}) + V_m (1 - \alpha T)(p - p^{\circ}) \quad (2.2-24)$$

S ohledem na hodnotu koeficientu  $\alpha$  ( $10^{-4}$  až  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) je molární entalpie čistých pevných látek rostoucí funkcí tlaku.

#### Příklad 2-4:

Vypočtete změnu entalpie 1 molu Fe(bcc) při zvýšení tlaku z 0,1 MPa na 10 MPa při teplotě 298 K. Dále vypočtete změnu teploty, která při tlaku 0,1 MPa způsobí stejnou změnu entalpie.

#### Řešení:

Změnu molární entalpie Fe(bcc) způsobenou změnou tlaku z 0,1 MPa na 10 MPa při teplotě 298 K vypočteme podle vztahu (2.2-24)

$$\Delta H_m = H_m(10 \text{ MPa}) - H_m^{\circ}(0,1 \text{ MPa}) = V_m (1 - \alpha \cdot 298)(10 - 0,1) \cdot 10^{-6}$$

Hodnoty  $V_m(\text{Fe}(\text{bcc}), 298 \text{ K})$  a  $\alpha$  dosadíme z tab. 2-1

$$\Delta H_m = 7,10 \cdot 10^{-6} (1 - 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 298)(10 - 0,1) \cdot 10^{-6} = 69,62 \text{ Jmol}^{-1}$$

Při výpočtu změny teploty, která způsobí stejnou změnu molární entalpie čistého Fe(bcc) budeme předpokládat, že v rámci teplotního intervalu, který příslušná změna představuje lze považovat molární tepelnou kapacitu Fe(bcc) za konstantní a integrací rovnice (2.2-19) získáme vztah

$$\Delta H_m = H_m^{\circ}(T) - H_m^{\circ}(298 \text{ K}) = C_{pm}^{\circ} (T - 298)$$

Molární tepelná kapacita Fe(bcc) pro teplotu 298 K je  $C_{pm}^{\circ}(\text{Fe}(\text{bcc}), 298 \text{ K}) = 28,72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , a tedy

$$T = \frac{\Delta H_m}{C_{pm}^{\circ}} + 298 = 300,57 \text{ K} \quad \Delta T = 2,42 \text{ K}$$

Z uvedeného příkladu vyplývá, že 100 násobná změna tlaku způsobí stejnou změnu molární entalpie čistého železa jako změna teploty o cca 2,4 K. Obdobné relace platí i pro ostatní pevné a kapalně látky, a tak v oboru tlaků do 10 MPa můžeme tlakovou závislost molární entalpie čistých pevných a kapalných látek zanedbat. Vliv tlaku je však nutné uvažovat např. u geochemických aplikací, kde se hodnoty tlaku mohou pohybovat v řádech 10 - 100 GPa.

Rovnice (2.2-15) a vztahy z ní odvozené platí pouze za předpokladu, že v uvažovaném oboru teplot a tlaků nedochází ve studované látce k žádným přeměnám doprovázeným tepelnými efekty (např. změny skupenství nebo strukturní modifikace). Tepelné efekty těchto

přeměn, označovaných jako fázové přeměny I. řádu<sup>10</sup>, je třeba při výpočtech molární entalpie čistých látek zahrnout. Uvažujme nyní ohřev látky A při stálém tlaku  $p^\circ = 100 \text{ kPa}$  z teploty  $T_1 = 298 \text{ K}$  na teplotu  $T_2$ . V oboru teplot 298 až  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  je stabilní formou látky A fáze  $\alpha$  (např. pevná látka s fcc strukturou) a v oboru teplot  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  až  $T_2$  je stabilní formou látky A fáze  $\beta$  (např. kapalná fáze). Při teplotě  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  dochází k fázové přeměně I. řádu (v tomto případě tání), která je doprovázena určitým tepelným efektem  $\Delta H_m^\circ(A, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})$ . Molární entalpii látky A při teplotě  $T_2$  a tlaku  $p^\circ$  budeme nyní počítat dle vztahu

$$H_m^\circ(A, \beta, T_2) = H_m^\circ(A, \alpha, 298 \text{ K}) + \int_{298}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} C_{pm}^\circ(A, \alpha) dT + \Delta H_m^\circ(A, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_2} C_{pm}^\circ(A, \beta) dT \quad (2.2-25)$$

Význam jednotlivých členů v rovnici (2.2-25) je vysvětlen na obr. 2-6. Ze vztahu (2.2-25) i obr. 2-6 je zřejmé, že při teplotě fázové přeměny I. řádu  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  se entalpie čisté látky mění skokem. Při této teplotě je všechno teplo vyměněné mezi systémem a jeho okolím spotřebováno na příslušnou fázovou přeměnu a nikoliv na změnu teploty dané čisté látky, a tedy při této teplotě není tepelná kapacita definována. Hodnoty  $C_{pm}$  jsou různé pro  $T$  blízké se  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  zleva a zprava.

Tepelný efekt doprovázející fázovou přeměnu látky A z fáze  $\alpha$  na fázi  $\beta$  je roven rozdílu entalpií v obou fázích a platí

$$\Delta H_m(A, \alpha \rightarrow \beta) = H_m(A, \beta) - H_m(A, \alpha) \quad (2.2-26)$$

Probíhá-li fázová přeměna rovnovážně (viz kapitola 3), pak je při pevně zvoleném tlaku teplota  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  jednoznačně určena. V případě nerovnovážných fázových přeměn resp. při popisu vícesložkových systémů je někdy nezbytné entalpii fázové přeměny vyjádřit jako funkci dvou nezávislých proměnných  $T$  a  $p$ . Pro tyto závislosti platí zcela analogické vztahy ke vztahům (2.2-19) a (2.2-23) s tím, že molární tepelnou kapacitu za stálého tlaku nyní nahradíme rozdílem  $C_{pm}$  v jednotlivých fázích a molární objem nahradíme rozdílem  $V_m$  v jednotlivých fázích. Rozdíly  $\Delta C_{pm}(A, \alpha \rightarrow \beta)$  a  $\Delta V_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$  jsou definovány vztahy

$$\Delta C_{pm}(A, \alpha \rightarrow \beta) = C_{pm}(A, \beta) - C_{pm}(A, \alpha) \quad (2.2-27)$$

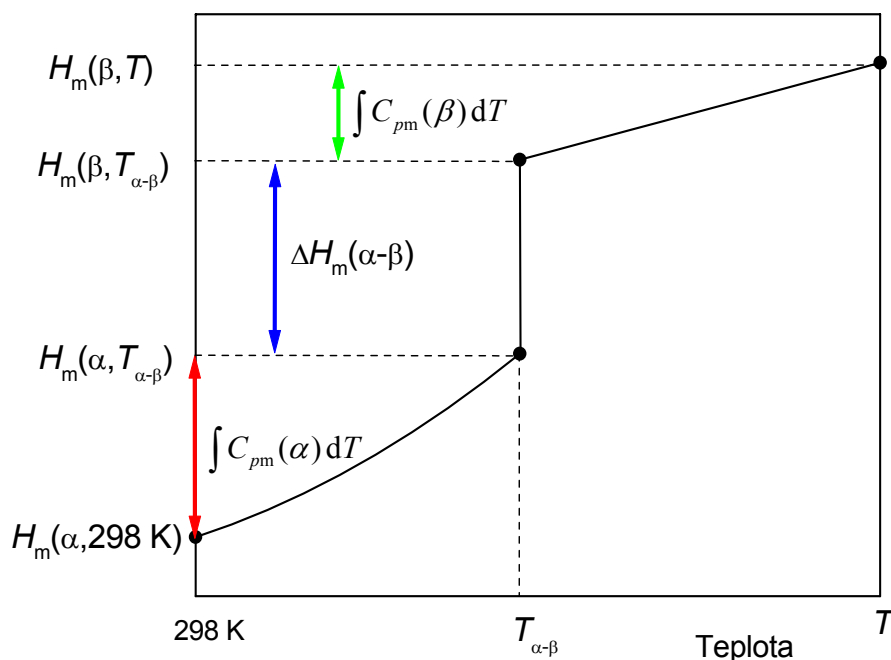
$$\Delta V_m(A, \alpha \rightarrow \beta) = V_m(A, \beta) - V_m(A, \alpha) \quad (2.2-28)$$

<sup>10</sup> Podle Ehrenfestovy klasifikace existuje při fázových přeměnách I. řádu (např. tání) nespojitost již prvních derivací Gibbsovy energie podle proměnných  $T$  a  $p$ , tedy funkce

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

jsou nespojité. Při přeměnách II. řádu (např. přeměna feromagnetického stavu na stav paramagnetický) jsou tyto první derivace spojité a nespojitost vykazují až druhé a vyšší derivace Gibbsovy energie, tedy

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\beta V$$


**Obrázek 2-6**

Teplotní závislost molární entalpie čisté látky v okolí teploty fázové přeměny I. řádu  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$

Pro závislost  $\Delta H_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$  na teplotě při stálém tlaku  $p$  platí vztah

$$\Delta H_m(T_2) = \Delta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{pm} dT \quad (2.2-29)$$

a pro závislost  $\Delta H_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$  na tlaku při stálé teplotě  $T$  vztah

$$\Delta H_m(p_2) = \Delta H_m(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[ \Delta V_m - T \left( \frac{\partial \Delta V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2.2-30)$$

kde pro zkrácení zápisu bylo u veličin  $\Delta H_m$ ,  $\Delta C_{pm}$  a  $\Delta V_m$  vynecháno označení  $(A, \alpha \rightarrow \beta)$ .

Entalpie fázových přechodů I. řádu může být rostoucí i klesající funkcí teploty i tlaku v závislosti na konkrétních hodnotách integrálů v rovnicích (2.2-29) a (2.2-30). Pro ilustraci jsou v tab. 2-VI uvedeny hodnoty  $\Delta C_{pm}$  a  $\Delta V_m$  pro několik fázových přechodů I. řádu.

Z hodnot uvedených v tab. 2-VI vyplývá, že závislost entalpie fázových přeměn I. řádu na teplotě, zejména mezi kondenzovanými fázemi, je méně významná než teplotní závislost entalpie čistých látek. Tlaková závislost entalpie fázových přechodů I. řádu mezi látkami v pevném a kapalném stavu je prakticky zanedbatelná. V případě varu a sublimace, kdy konečným stavem je plynná látka jejíž molární objem je o několik řádů větší než molární objem této látky v pevném či kapalném stavu, lze rozdíl molárních objemů nahradit přímo molárním objemem plynné fáze

**Tabulka 2-VI**

Změny molární tepelné kapacity za stálého tlaku a molárního objemu doprovázející některé fázové přeměny I. řádu při atmosférickém tlaku

Fázová přeměna	$T$ (K)	$\Delta C_{pm}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$10^6 \Delta V_m$ (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Co(hcp→fcc)	695	-0,49	0,02
Al(fcc→l)	913	-1,99	1,06
Si(dia→l)	1685	-2,00	-1,98
GaAs(s→l)	1511	4,64	-2,81
Zn(l→g)	1180	-10,6	96822

$$\Delta V_m(s,l \rightarrow g) = V_m(g) - V_m(s,l) \approx V_m(g) \quad (2.2-31)$$

Za předpokladu ideálního chování plynné fáze je integrand v rovnici (2.2-30) přibližně roven nule (viz text za rovnicí (2.2-23)) a příslušná změna entalpie na tlaku nezávisí. To platí i pro proces opačný, tj. pro kondenzaci par a plynů.

Jak již bylo dříve zmíněno, lze tepelný efekt doprovázející fázovou přeměnu látky A z fáze  $\alpha$  na fázi  $\beta$  vypočítat jako rozdíl entalpií v obou fázích. Analogickým postupem lze počítat i entalpie doprovázející chemické reakce (nazývané reakční entalpie nebo reakční teplo), tedy jako rozdíl entalpie produktů a entalpie výchozích látek. Uvažujme nyní obecnou chemickou reakci, při které se jak výchozí látky, tak produkty nacházejí ve svých standardních stavech. Pro zápis této reakce užijeme obecnou formuli (1.5-15)

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

Změna entalpie, která tuto reakci doprovází (standardní reakční entalpie, standardní reakční teplo) je pak dána vztahem

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i H_m^\circ(i, T) \quad (2.2-32)$$

Závislost standardní reakční entalpie (při stálém tlaku  $p^\circ = 100$  kPa) na teplotě je dána vztahem analogickým ke vztahu (2.2-29)

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT \quad (2.2-33)$$

který bývá v literatuře označován jako Kirchhoffův zákon.  $\Delta_r C_p^\circ$  představuje rozdíl standardních izobarických tepelných kapacit produktů a reaktantů a pro reakci zapsanou rovnicí (1.5-15) jej určíme ze vztahu

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{pm}^\circ(i, T) \quad (2.2-34)$$

Závislost reakční entalpie na tlaku při stálé teplotě  $T$  je popsána vztahem analogickým ke

vztahu (2.2-30)

$$\Delta_r H(p_2) = \Delta_r H(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[ \Delta_r V - T \left( \frac{\partial \Delta_r V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (2.2-35)$$

kde  $\Delta_r V$  představuje rozdíl molárních objemů produktů a reaktantů a pro reakci zapsanou rovnicí (1.5-15) jej určíme ze vztahu

$$\Delta_r V(T, p) = \sum_{i=1}^N \nu_i V_m(i, T, p) \quad (2.2-36)$$

Účastní-li se dané reakce pouze kondenzované látky, je integrál na pravé straně v rovnici (2.2-35) zanedbatelný a reakční entalpie tak na tlaku prakticky nezávisí. Účastní-li se reakce i látky plynné, nabývá  $\Delta_r V$  významné hodnoty v případě, že při reakci dochází ke změně počtu molů plyných látek. Označme  $\Delta_r n_g$  rozdíl počtu molů plyných produktů a plyných výchozích látek účastnících se dané reakce a předpokládejme ideální chování plyné fáze. Pro  $\Delta_r V$  pak platí

$$\Delta_r V(T, p) = V_m(\text{ig}, T, p) \Delta_r n_g \quad (2.2-37)$$

kde  $V_m(\text{ig}, T, p)$  je molární objem ideálního plynu při teplotě  $T$  a tlaku  $p$ . V tomto případě je integrand v rovnici (2.2-35) roven nule a reakční entalpie na tlaku nezávisí.

Na závěr této kapitoly ještě jedna důležitá poznámka. Jako molární entalpie čisté látky bývá někdy označována přímo slučovací entalpie. To platí však pouze pro teplotu 298 K, při které je podle výše uvedené konvence entalpie prvku ve standardním stavu nulová (viz úvaha za vztahem (2.2-16)). Mezi standardní molární a standardní slučovací entalpií  $i$ -té sloučeniny platí vztah

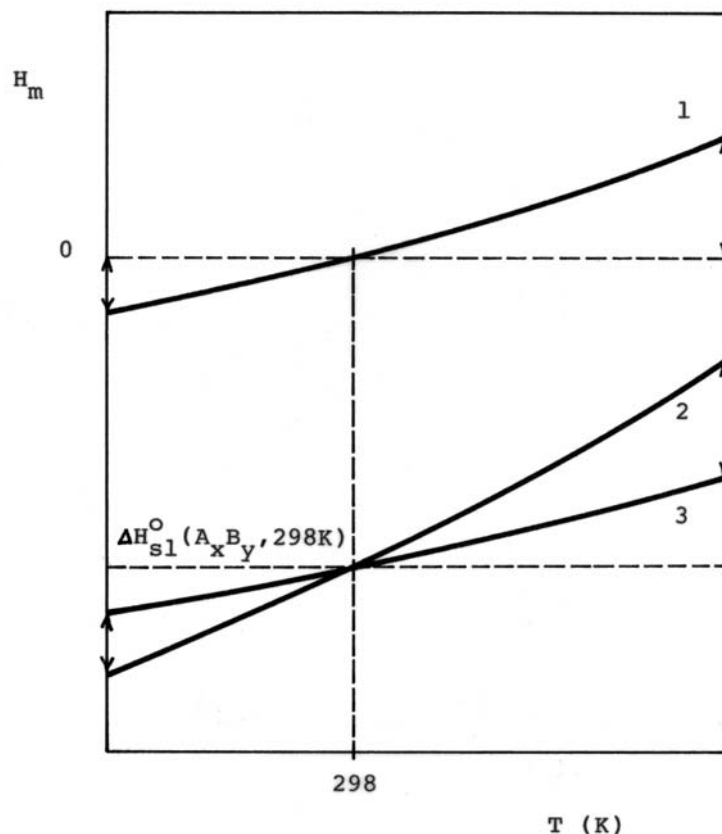
$$H_m^\circ(i, T) = \Delta_r H^\circ(i, T) + \sum_{j=1}^M \nu_j H_m^\circ(j, T) \quad (2.2-38)$$

kde  $\nu_j$  jsou stechiometrické koeficienty levé strany slučovací reakce a suma na pravé straně výše uvedeného vztahu představuje entalpii prvků, ze kterých  $i$ -tá sloučenina vzniká (viz obr. 2-7). Pro výpočty entalpií fázových přeměn i reakčních entalpií lze užít jak hodnoty molárních entalpií, tak hodnoty slučovacích entalpií - vždy však pro všechny látky veličiny jednoho typu. Zcela analogicky toto platí i pro ostatní termodynamické funkce, konkrétně pro entropii a Gibbsovu energii a nebudeme se k tomu dále vracet.

### 2.2.3. Entropie

Uvažujme uzavřený systém obsahující právě 1 mol čisté látky a molární entropii tohoto systému jako funkci teploty a tlaku. Pro úplný diferenciál funkce  $S_m$  platí vztah

$$dS_m = \left( \frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.2-39)$$

**Obrázek 2-7**

Teplotní závislost standardní molární a standardní slučovací entalpie sloučeniny  $A_xB_y$  (schématicky);  
 1 -  $x H_m^\circ(A) + y H_m^\circ(B)$ , 2 -  $H_m^\circ(A_xB_y)$ , 3 -  $\Delta_f H^\circ(A_xB_y)$

jehož integrací, stejně jako v případě entalpie v kapitole 2.2.2., získáme předpis pro výpočet molární entropie při libovolné teplotě  $T_2$  a tlaku  $p_2$ , známe-li hodnotu molární entropie alespoň pro jednu dvojici hodnot  $T_1$  a  $p_1$

$$S_m(T_2, p_2) = S_m(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{p_1} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_{T_2} dp \quad (2.2-40)$$

V případě entropie je výhodné rovnici (2.2-39) integrovat od počáteční teploty  $T_1 = 0$  K, neboť hodnotu  $S_m(0$  K) lze za předpokladu, že daná látka je při teplotě 0 K ideálně krystalická a dokonale čistá položit, ve shodě s III. větou termodynamickou, rovnu nule a hodnota molární entropie při teplotě  $T$  a tlaku  $p$  je pak určena zbylými dvěma integrály na pravé straně rovnice (2.2-40). V praxi se však častěji užívá jako referenční teplota 298 K. Hodnoty standardních molárních entropií při teplotě 298 K bývají obvykle tabelovány (viz [TDM na webu](#)).

Závislost molární entropie čisté látky na teplotě při stálém tlaku např.  $p^\circ = 100$  kPa představuje první integrál na pravé straně rovnic (2.2-40). Vyjádříme-li parciální derivaci entropie podle teploty pomocí tepelné kapacity (viz tab. 1-II), obdržíme vztah

$$S_m^{\circ}(T) = S_m^{\circ}(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \frac{C_{pm}^{\circ}}{T} dT \quad (2.2-41)$$

Je-li teplotní závislost  $C_{pm}^{\circ}$  vyjádřena vztahem (2.2-10), vede integrace rovnice (2.2-41) ke vztahu

$$S_m^{\circ}(T) = S_m^{\circ}(298 \text{ K}) + A \ln \frac{T}{298} + B(T - 298) - \frac{1}{2} C \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) + \frac{1}{2} D (T^2 - 298^2) \quad (2.2-42)$$

Budeme-li řešit integrál v rovnici (2.2-41) jako neurčitý, obdržíme při integraci ekvivalentní vyjádření ve tvaru

$$S_m^{\circ}(T) = S_m^{\circ}(298 \text{ K}) + A \ln T + BT - \frac{C}{2T^2} + \frac{D}{2} T^2 + I_s \quad (2.2-43)$$

Jelikož podíl  $C_{pm}/T$  nabývá pouze kladných hodnot, vyplývá ze vztahu (2.2-41), že entropie čistých látek je rostoucí funkcí teploty.

Pro vyhodnocení tlakové závislosti entropie při konstantní teplotě nejprve upravíme druhý integrál na pravé straně rovnic (2.2-40). Jelikož platí (viz tab. 1-II)

$$\left( \frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.2-44)$$

můžeme s ohledem na definici koeficientu izobarické teplotní objemové roztažnosti (2.1-3) psát

$$S_m(p) = S_m^{\circ}(p^{\circ}) - \int_{p^{\circ}}^p \alpha V_m dp \quad (2.2-45)$$

Jelikož koeficient  $\alpha$  i  $V_m$  nabývají kladných hodnot (výjimkou je voda, pro kterou je v oboru teplot 0 až 4 °C koeficient  $\alpha$  záporný), vyplývá z uvedeného vztahu, že entropie čistých látek je klesající funkcí tlaku. V případě ideálního plynu dosadíme za  $\alpha = 1/T$  a  $V_m = RT/p$  (viz stavová rovnice ideálního plynu (2.1-11)). Integrace rovnice (2.2-45) pak vede ke vztahu

$$S_m(p) = S_m^{\circ}(p^{\circ}) - R \ln \frac{p}{p^{\circ}} \quad (2.2-46)$$

V případě pevných a kapalných látek můžeme předpokládat, že v oboru tlaků do cca 10 MPa  $V_m$  a  $\alpha$  na tlaku nezávisí a integrací rovnice (2.2-45) obdržíme vztah

$$S_m(p) = S_m^{\circ}(p^{\circ}) - \alpha V_m (p - p^{\circ}) \quad (2.2-47)$$

S ohledem na absolutní hodnoty koeficientu  $\alpha$  a molárního objemu  $V_m$  lze v oboru nízkých a středních tlaků tlakovou závislost entropie čistých pevných a kapalných látek prakticky zanedbat.

V případě, kdy v uvažovaném intervalu teplot a tlaků dochází u dané látky k nějaké fázové

přeměně I. řádu, která je doprovázena skokovou změnou entropie, je nutné, stejně jako v případě entalpie, tento příspěvek při výpočtu molární entropie čisté látky zahrnout. Budeme-li uvažovat případ popsaný v textu nad rovnicí (2.2-25), pak pro molární entropii látky A při teplotě  $T_2$  a tlaku  $p^\circ$  platí

$$S_m^\circ(A, \beta, T_2) = S_m^\circ(A, \alpha, 298 \text{ K}) + \int_{298}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{C_{pm}^\circ(A, \alpha)}{T} dT + \Delta S_m^\circ(A, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_2} \frac{C_{pm}^\circ(A, \beta)}{T} dT \quad (2.2-48)$$

Význam jednotlivých členů v rovnici (2.2-48) je zcela analogický jako význam entalpických příspěvků v rovnici (2.2-25) (viz obr. 2-6).

Změnu entropie při nerovnovážném průběhu fázových přeměn lze, stejně jako změnu entalpie, vyjádřit v závislosti na teplotě a tlaku pomocí vztahů

$$\Delta S_m(T_2) = \Delta S_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{pm}}{T} dT \quad (2.2-49)$$

$$\Delta S_m(p_2) = \Delta S_m(p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \Delta V_m}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.2-50)$$

přičemž rozdíly  $\Delta C_{pm}$  a  $\Delta V_m$  jsou definovány vztahy (2.2-27) a (2.2-28). Entropie fázových přeměn I. řádu může být rostoucí i klesající funkcí teploty a tlaku v závislosti na znaménku hodnot  $\Delta C_{pm}$  a  $\Delta V_m$ . S ohledem na absolutní hodnoty  $\Delta C_{pm}$  (viz tab. 2-IV) je teplotní závislost entropie fázových přeměn I. řádu, zejména mezi kondenzovanými fázemi, méně významná než teplotní závislost entropie čistých látek. Tlaková závislost entropie fázových přeměn I. řádu mezi látkami v pevném a kapalném stavu je prakticky zanedbatelná. V případě varu a sublimace, kdy konečným stavem je plynná látka jejíž molární objem je o několik řádů větší než molární objem této látky v kondenzovaném stavu, lze rozdíl molárních objemů nahradit přímo molárním objemem plynné fáze (viz rovnici (2.2-30)). Potom lze za předpokladu ideálního chování plynné fáze integrovat rovnici (2.2-50) a obdržíme vztah

$$\Delta S_m(p_2) = \Delta S_m(p_1) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-51)$$

V případě kondenzace plynných látek za vzniku kapalně nebo pevně fáze je tlaková závislost entropie tento proces doprovázející vyjádřena zcela analogickým vztahem s tím, že na pravé straně rovnice (2.2-50) nyní bude znaménko plus.

Tak jako při výpočtu reakčních tepel z molárních entalpií čistých látek, lze postupovat při výpočtu reakčních entropií (změn entropie doprovázejících uvažovanou chemickou reakci) z molárních entropií čistých látek. Standardní reakční entropii  $\Delta_r S(T)$  doprovázející obecnou chemickou reakci (1.5-15) vypočteme ze vztahu

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i S_m^\circ(i, T) \quad (2.2-52)$$

Závislost standardní reakční entropie (při stálém tlaku  $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ ) na teplotě je dána vztahem analogickým ke vztahu (2.2-48)



$$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT \quad (2.2-53)$$

kde veličina  $\Delta_r C_p^\circ$  je definována rovnicí (2.2-34). Závislost reakční entropie na tlaku při stálé teplotě je popsána vztahem analogickým ke vztahu (2.2-50)

$$\Delta_r S_m(p_2) = \Delta_r S_m(p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \Delta_r V_m}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.2-54)$$

kde veličina  $\Delta_r V$  je definována rovnicí (2.2-36). Stejně jako v případě reakční entalpie je u reakcí mezi kondenzovanými látkami vliv tlaku na reakční entropii zanedbatelný. Účastní-li se dané reakce i látky plynné a dochází-li při reakci ke změně počtu molů plyných látek, pak pro vyjádření  $\Delta_r V$  uijeme rovnici (2.2-37). Ve spojení se vztahem (2.2-54) získáme po malé matematické úpravě vztah

$$\Delta_r S(p_2) = \Delta_r S(p_1) - \Delta_r n_g R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-55)$$

## 2.2.4. Gibbsova energie

Molární Gibbsovu energii čisté látky při určité teplotě a tlaku můžeme vypočítat z hodnot molární entalpie a molární entropie této látky podle obecného definičního vztahu (1.2-7)

$$G_m(T, p) = H_m(T, p) - T S_m(T, p) \quad (2.2-56)$$

Závislost Gibbsovy energie na teplotě a tlaku lze odvodit ze vztahu (2.2-56), tj. z teplotní a tlakové závislosti entalpie a entropie nebo přímo ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické (viz tab. 1-I). V případě teplotní závislosti je praktičtější využít definiční vztah (2.2-56). Dosazením za molární entalpii a molární entropii z rovnic (2.2-19) a (2.2-41) obdržíme vztah pro teplotní závislost molární Gibbsovy energie při stálém tlaku  $p^\circ = 100 \text{ kPa}$  ve tvaru

$$G_m^\circ(T) = G_m^\circ(298 \text{ K}) - S_m^\circ(298 \text{ K})(T - 298) + \int_{298}^T C_{pm}^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{C_{pm}^\circ}{T} dT \quad (2.2-57)$$

kde

$$G_m^\circ(298 \text{ K}) = H_m^\circ(298 \text{ K}) - 298 S_m^\circ(298 \text{ K}) \quad (2.2-58)$$

Předpokládáme-li teplotní závislost  $C_{pm}^\circ$  podle rovnice (2.2-10), vede integrace v rovnici (2.2-57) k teplotní závislosti  $G_m^\circ$  v obecném tvaru

$$G_m^\circ(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T} \quad (2.2-59)$$

kde  $a, \dots, f$  jsou konstanty, jejichž hodnoty jsou dány hodnotami  $H_m^\circ(298 \text{ K})$ ,  $S_m^\circ(298 \text{ K})$  a konstantami  $A, B, C$  a  $D$  rovnice (2.2-10).

Závislost molární Gibbsovy energie na tlaku při stálé teplotě získáme nejvýhodněji ze spojených formulací ve tvaru

$$G_m(p) = G_m^\circ(p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_m dp \quad (2.2-60)$$

V případě ideálního plynu dosadíme ze stavové rovnice ideálního plynu (2.1-11)  $V_m = RT/p$  a integrace vztahu (2.2-60) vede k výrazu

$$G_m(p) = G_m^\circ(p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (2.2-61)$$

V případě pevných a kapalných látek můžeme předpokládat, že v oboru tlaků do 10 cca MPa  $V_m$  na tlaku nezávisí a integrací rovnice (2.2-60) obdržíme vztah

$$G_m(p) = G_m^\circ(p^\circ) + V_m(p - p^\circ) \quad (2.2-62)$$

Ze základních termodynamických relací uvedených v kapitole 1. vyplývají pro první a druhé derivace molární Gibbsovy energie podle teploty a tlaku následující vztahy:

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad (2.2-63)$$

$$\left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{C_{pm}}{T} \quad (2.2-64)$$

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m \quad (2.2-65)$$

$$\left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial p^2} \right)_p = -\beta V_m \quad (2.2-66)$$

První i druhá derivace  $G_m$  podle teploty mohou nabývat pouze záporných hodnot, proto je při stálém tlaku molární Gibbsova energie klesající a konkávní funkcí teploty. První derivace  $G_m$  podle tlaku může nabývat pouze kladných hodnot a druhá derivace pouze záporných hodnot, proto při stálé teplotě je molární Gibbsova energie rostoucí a konkávní funkcí tlaku.

Zabýváme se nyní změnou Gibbsovy energie doprovázející fázové přeměny I. řádu. Na obrázku 2-8 je znázorněna teplotní závislost molární entalpie, součinu teploty a molární entropie a molární Gibbsovy energie čistého hliníku v oboru teplot 700 až 1300 K při tlaku 100 kPa. Při teplotě tání hliníku (933 K) se molární entalpie a entropie hliníku mění skokem (jedná se o rovnovážnou fázovou přeměnu I. řádu), avšak závislost molární Gibbsovy energie hliníku při této teplotě žádnou skokovou změnu nevykazuje - mění se pouze její strmost, tj. hodnota derivace  $G_m$  podle teploty. Při teplotě tání hliníku platí

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, T_{\text{fus}}) = T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, T_{\text{fus}}) \quad (2.2-67)$$

a

$$\Delta_{\text{fus}} G_m^\circ(\text{Al}, T_{\text{fus}}) = G_m^\circ(\text{Al}, l, T_{\text{fus}}) - G_m^\circ(\text{Al}, s, T_{\text{fus}}) = 0 \quad (2.2-68)$$

Tedy platí

$$G_m^\circ(\text{Al}, s, T_{\text{fus}}) = G_m^\circ(\text{Al}, l, T_{\text{fus}}) \quad (2.2-69)$$

což je speciální případ podmínky fázové rovnováhy podle obecného vztahu (1.5-14). Vztahy (2.2-67) až (2.2-69) platí pouze při teplotě rovnovážného tání čistého hliníku (tj. teplota 933 K při tlaku 100 kPa), kdy tuhá a kapalná fáze jsou z termodynamického hlediska stejně stabilní, mohou spolu v rovnováze koexistovat a příslušná fázová přeměna probíhá vratně. Při jiné teplotě než rovnovážné (uvažujeme však stále stejný tlak) nabývá změna Gibbsovy energie doprovázející příslušnou fázovou přeměnu nenulové hodnoty a vztah pro teplotní závislost  $\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  obecné fázové přeměny I. řádu látky A z fáze  $\alpha$  na fázi  $\beta$  při stálém tlaku si nyní odvodíme.

Podle obecného vztahu (1.2-7) platí

$$\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) = \Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) - T \Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) \quad (2.2-70)$$

Při teplotě  $T = T_{\alpha \rightarrow \beta}$  je  $\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta) = 0$ , a tedy platí

$$\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta}) = \frac{\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (2.2-71)$$

Předpokládejme nyní, že  $\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  definované rovnicí (2.2-27) je zanedbatelně malé, a tedy  $\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  ani  $\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  nezávisí na teplotě. Spojením rovnic (2.2-70) a (2.2-71) tak získáme často užívaný jednoduchý výraz

$$\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) = \Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta) \left( 1 - \frac{T}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \right) \quad (2.2-72)$$

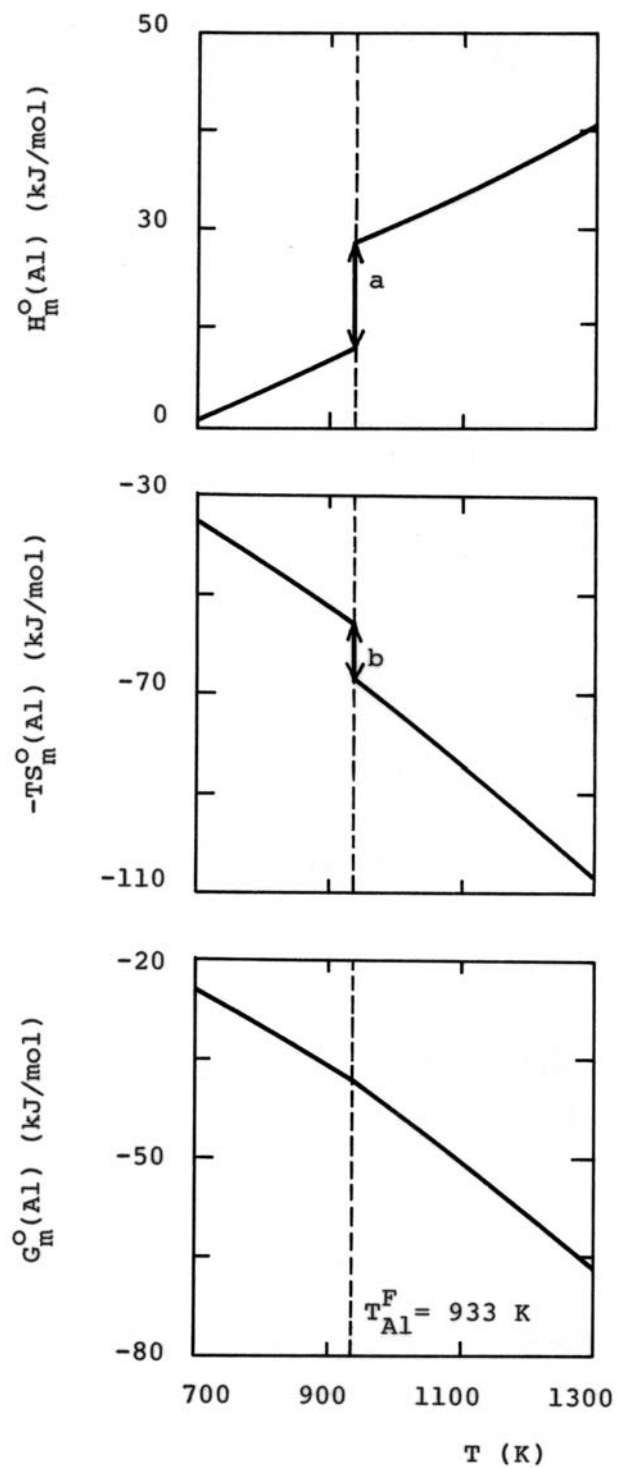
pro teplotní závislost  $\Delta G_m$  při tání/tuhnutí a transformacích v pevném stavu.

Pro přesnější výpočty je někdy třeba uvažovat rozdílné hodnoty tepelných kapacit ve fázích  $\alpha$  a  $\beta$  ( $\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta) \neq 0$ ). V rovnici (2.2-70) pak musíme vyjádřit teplotní závislost  $\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  pomocí vztahu (2.2-29) a  $\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  vztahu (2.2-49). Je-li  $\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  na teplotě nezávislé, získáme po dosazení teplotní závislosti  $\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  v obecném tvaru

$$\Delta G_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T) = a + bT + cT \ln T \quad (2.2-73)$$

ve kterém konstanta  $c = -\Delta C_{pm}(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta)$  a konstanty  $a$  a  $b$  jsou určeny hodnotami  $\Delta H_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})$  a  $\Delta S_m(\text{A}, \alpha \rightarrow \beta, T_{\alpha \rightarrow \beta})$ .

Vraťme se nyní ještě jednou k otázce, proč se při teplotě rovnovážné fázové přeměny mění strmost teplotní závislosti molární Gibbsovy energie. Podle vztahu (2.2-63) je směrnice tečny


**Obrázek 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  $p^{\circ} = 100 \text{ kPa}$   
 $a = \Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}(\text{Al}) = 10,795 \text{ kJ/mol}$ ,  $b = -933 \Delta_{\text{fus}} S_m^{\circ}(\text{Al}) = 10,795 \text{ kJ/mol}$

k závislosti  $G_m = f(T)$  dána zápornou hodnotou molární entropie. Molární entropie se při fázové přeměně I. řádu mění skokem, a proto se mění skokem i směrnice příslušné tečny. Je-li  $S_m(\beta) > S_m(\alpha)$  (např. při tání nebo varu), je teplotní závislost molární Gibbsovy energie nad teplotou fázové přeměny  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  strmější. Výraznější zlomy na závislosti  $G_m = f(T)$  jsou charakteristické pro fázové přeměny doprovázené velkou změnou entropie (var, sublimace a přeměny opačné).

Závislost  $\Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$  na tlaku odvodíme ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické

$$\Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta, p_2) = \Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta V_m(A, \alpha \rightarrow \beta) dp \quad (2.2-74)$$

V případě fázových přeměn I. řádu mezi látkami v pevném a kapalném stavu je tlaková závislost  $\Delta G_m(A, \alpha \rightarrow \beta)$  prakticky zanedbatelná. V případě varu a sublimace, kdy konečným stavem je plynná látka jejíž molární objem je o několik řádů větší než molární objem této látky v kondenzovaném stavu, lze rozdíl molárních objemů nahradit přímo molárním objemem plynné fáze (viz rovnici (2.2-30)). Potom lze za předpokladu ideálního chování plynné fáze integrovat rovnici (2.2-74) a obdržíme vztah

$$\Delta G_m(A, l \rightarrow g, p_2) = \Delta G_m(A, l \rightarrow g, p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-75a)$$

$$\Delta G_m(A, s \rightarrow g, p_2) = \Delta G_m(A, s \rightarrow g, p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-75b)$$

V případě kondenzace plynné látky za vzniku kapalně nebo pevné fáze je tlaková závislost změny molární Gibbsovy energie tento proces doprovázející vyjádřena zcela analogickým vztahem s tím, že na pravé straně rovnice (2.2-75) nyní bude znaménko mínus.

Z hodnot standardních molárních Gibbsových energií čistých látek lze počítat hodnoty standardních reakčních Gibbsových energií. Pro obecnou chemickou reakci zapsanou rovnicí (1.5-15) vypočteme  $\Delta_r G^\circ$  podle vztahu

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i G_m^\circ(i, T) \quad (2.2-76)$$

Teplotní závislost  $\Delta_r G^\circ$  odvodíme z definičního vztahu (1.2-7). Budeme-li v prvním přiblížení považovat hodnoty  $\Delta_r H^\circ$  a  $\Delta_r S^\circ$  za konstanty na teplotě nezávislé, pak je standardní reakční Gibbsova energie lineární funkcí teploty a platí

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (2.2-77)$$

Pro přesnější výpočty v širším teplotním intervalu je třeba uvažovat teplotní závislost  $\Delta_r H^\circ$  a (rovnice (2.2-33)) a  $\Delta_r S^\circ$  (rovnice (2.2-53)). Přitom obvykle pokládáme  $\Delta_r C_p^\circ$  za konstantu a pro standardní reakční Gibbsovu energii tak získáme obecný vztah

$$\Delta_r G^\circ = a + bT + cT \ln T \quad (2.2-78)$$

Parametry dvoukonstantových rovnic (2.2-77) nebo tříkonstantových rovnic (2.2-78) pro teplotní závislost standardní reakční Gibbsovy energie pro řadu reakcí jsou tabelovány v různých sbírkách dat a monografiích.

Závislost reakční Gibbsovy energie na tlaku při stálé teplotě odvodíme ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické. Platí

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp \quad (2.2-79)$$

Stejně jako v případě reakční entalpie a reakční entropie je u reakcí mezi kondenzovanými látkami vliv tlaku na reakční Gibbsovu energii zanedbatelný. Účastní-li se dané reakce i látky plynné a dochází-li při reakci ke změně počtu molů plynných látek, pak pro vyjádření  $\Delta_r V$  uijeme rovnici (2.2-37). Ve spojení se vztahem (2.2-79) po malé matematické úpravě získáme vztah

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G(p_1) + \Delta_r n_g RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.2-80)$$

Použití některých odvozených vztahů pro výpočet termodynamických vlastností čistých látek a pro výpočet změn termodynamických funkcí doprovázejících fázové přeměny a chemické reakce si ukážeme na následujících příkladech.

## 2.2.5. Příklady

### Příklad 2-5

Vypočítejte standardní molární a standardní molární slučovací entalpii, entropii a Gibbsovu energii oxidu boritého v kapalném stavu při teplotě 1000 K

*Pro výpočet uijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]<sup>11</sup>:*

$$\Delta_f H^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}, 298 \text{ K}) = -1271,898 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}, 298 \text{ K}) = 53,948 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{fus}} (\text{B}_2\text{O}_3) = 723 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, 723 \text{ K}) = 24,070 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{\text{pm}}^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}) = 57,028 + 73,011 \cdot 10^{-3} T - 1,406 \cdot 10^6 / T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{\text{pm}}^\circ (\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}) = 129,704 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{B}, \text{s}, 298 \text{ K}) = 0$$

$$S_m^\circ (\text{B}, \text{s}, 298 \text{ K}) = 5,825 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{\text{pm}}^\circ (\text{B}, \text{s}) = 18,874 + 8,167 \cdot 10^{-3} T - 0,929 \cdot 10^6 / T^2 - 1,356 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 0$$

$$S_m^\circ (\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 205,146 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{\text{pm}}^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 29,154 + 6,477 \cdot 10^{-3} T - 0,184 \cdot 10^6 / T^2 - 1,017 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### Řešení:

Nejprve vypočteme standardní molární termodynamické funkce oxidu boritého. Standardní molární

<sup>11</sup> Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2. vydání, Springer, Berlin 1991.

entalpii budeme počítat dle vztahu (2.2-25). Po dosazení získáme

$$H_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K}) = -1271898 + 57,028(723 - 298) + \frac{73,011 \cdot 10^{-3}}{2} (723^2 - 298^2) + \\ + 1,406 \cdot 10^6 \left( \frac{1}{723} - \frac{1}{298} \right) + 24070 + 129,704(1000 - 723) = -1174605 \text{ J mol}^{-1}$$

Výsledek platí, pokud za teplotu 298 K dosazujeme přesnou hodnotu 298,15 K (viz poznámka za rovnicí (2.2-16) na str. 46). Když bychom dosadili přibližnou hodnotu teploty 298 K, získáme hodnotu -1174596 J mol<sup>-1</sup>.

Standardní molární entropii budeme počítat dle vztahu (2.2-48), ve kterém za entropii tání B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dosadíme podíl  $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, 723 \text{ K})/723$ . Po dosazení získáme

$$S_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K}) = 53,948 + 57,028 \ln \frac{723}{298} + 73,011 \cdot 10^{-3} (723 - 298) + \\ + \frac{1,406 \cdot 10^6}{2} \left( \frac{1}{723^2} - \frac{1}{298^2} \right) + \frac{24070}{723} + 129,704 \ln \frac{1000}{723} = 204,282 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Standardní molární Gibbsovu energii budeme počítat dle vztahu (2.2-56). Po dosazení získáme

$$G_m^\circ(\text{B}_2\text{O}_3, \text{l}, 1000 \text{ K}) = -1174605 - 1000 \cdot 204,282 = -1378887 \text{ J mol}^{-1}$$

Nyní vypočteme standardní molární slučovací termodynamické funkce oxidu boritého. Jedná se o změny entalpie, entropie a Gibbsovy energie, které doprovázejí slučovací reakci



Při výpočtu máme dvě možnosti. V prvním případě si z uvedených teplotních závislostí molárních tepelných kapacit čistých látek nejprve odvodíme teplotní závislost pro  $\Delta_r C_{\rho m}^\circ = C_{\rho m}^\circ(\text{B}_2\text{O}_3) - 2 C_{\rho m}^\circ(\text{B}) - 3/2 C_{\rho m}^\circ(\text{O}_2, \text{g})$ . Tyto závislosti budou dvě - jedna v teplotním intervalu 298 - 723 K, kde je B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v pevném stavu a druhá v teplotním intervalu 723 - 1000 K, kde je B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> roztavený. Standardní molární slučovací entalpii B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při teplotě 1000 K pak budeme počítat podle vztahu (2.2-25) s tím, že místo teplotní závislosti C<sub>ρm</sub><sup>°</sup>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) čistého oxidu boritého budeme nyní integrovat teplotní závislost změny Δ<sub>r</sub>C<sub>ρm</sub><sup>°</sup>, která doprovází výše uvedenou slučovací reakci. Analogicky můžeme podle vztahu (2.2-48) vypočítat hodnotu Δ<sub>r</sub>S<sup>°</sup>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l, 1000 K). Místo molární entropie čistého B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uijeme hodnotu standardní slučovací entropie Δ<sub>r</sub>S<sup>°</sup>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s, 298 K) = S<sub>m</sub><sup>°</sup>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s, 298 K) - 2 S<sub>m</sub><sup>°</sup>(B, s, 298 K) - 3/2 S<sub>m</sub><sup>°</sup>(O<sub>2</sub>, g, 298 K) = 53,948 - 2 · 5,825 - 1,5 · 205,146 = -265,421 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Standardní slučovací Gibbsovu energii Δ<sub>r</sub>G<sup>°</sup>(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l, 1000 K) vypočteme podle vztahu (2.2-56) z příslušných hodnot Δ<sub>r</sub>H<sup>°</sup> a Δ<sub>r</sub>S<sup>°</sup>.

V druhém případě si nejprve z výše uvedených dat pro prvky B(s) a O<sub>2</sub>(g) vypočteme z rovnice (2.2-19) jejich molární entalpie a z rovnice (2.2-41) molární entropie při teplotě 1000 K. Standardní slučovací entalpii a standardní slučovací entropii B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pak budeme počítat jako reakční entalpii (dle vztahu (2.2-32)) a reakční entropii (dle vztahu (2.2-52)) příslušející výše uvedené slučovací reakci. Výsledky získané podle druhého postupu jsou shrnuty v následující tabulce

Látka	H (kJ mol <sup>-1</sup> )	S (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	G (kJ mol <sup>-1</sup> )
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	-1174,605	204,282	-1378,887
B(s)	14,340	29,023	-14,682
O <sub>2</sub> (g)	22,649	243,566	-220,916
Δ <sub>r</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	-1237,259	-219,113	-1018,149

#### Příklad 2-6

Vypočtete změny standardní molární entalpie, entropie a Gibbsovy energie, které doprovází nerovnovážné tání Al při teplotách 800 K a 1000 K při tlaku  $p^\circ = 100$  kPa.

*Pro výpočet uijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:*

$$\begin{aligned} T_{\text{fus}}(\text{Al}) &= 933 \text{ K} \\ \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) &= 10,11 \text{ kJ mol}^{-1} \\ C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{s}, 933 \text{ K}) &= 33,736 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{l}, 933 \text{ K}) &= 31,748 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**Řešení:**

Entalpii tání hliníku při teplotách 800 K a 1000 K budeme počítat dle rovnice (2.2-28). Za  $\Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ$  dosadíme rozdíl  $C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{l}, 933 \text{ K}) - C_{\text{pm}}^\circ(\text{Al}, \text{s}, 933 \text{ K}) = 31,748 - 33,736 = -1,988 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{800} \Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ dT = \\ &= 10,711 - 1,988(800 - 933)10^{-3} = 10,975 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{1000} \Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ dT = \\ &= 10,711 - 1,988(1000 - 933)10^{-3} = 10,578 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entropii tání hliníku při teplotách 800 K a 1000 K budeme počítat dle vztahu (2.2-48). Za entropii tání při teplotě 933 K dosadíme podíl  $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) / T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 10711/933 = 11,480 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{800} \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ}{T} dT = \\ &= 11,480 - 1,988 \ln \frac{800}{933} = 11,786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) + \int_{933}^{1000} \frac{\Delta_{\text{fus}} C_{\text{pm}}^\circ}{T} dT = \\ &= 11,480 - 1,988 \ln \frac{1000}{933} = 11,342 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Gibbsovu energii tání hliníku při teplotách 800 K a 1000 K budeme počítat dle vztahu (2.2-70).

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} G_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) - 800 \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) = \\ &= 10,975 - 800 \cdot 11,480 \cdot 10^{-3} = 1,546 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} G_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) &= \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) - 1000 \Delta_{\text{fus}} S_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) = \\ &= 10,578 - 1000 \cdot 11,342 \cdot 10^{-3} = -0,764 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vypočtené výsledky sestavíme do tabulky:



$T$ (K)	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{fus}}S_m^\circ(\text{Al})$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al})/T$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
800	10,975	11,786	1,546	13,719
933	10,711	11,480	0	11,480
1000	10,578	11,342	-0,764	10,578

Z uvedených výsledků je zřejmé:

1. Jelikož je  $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}^\circ < 0$ , je entalpie i entropie tání klesající funkcí teploty.
2. Pro  $T < 933$  K je  $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}) > 0$ ; Gibbsova energie hliníku v pevném stavu je menší než ve stavu kapalném a pevný hliník je termodynamicky stabilní fází. Pro  $T > 933$  K je  $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}) < 0$ ; Gibbsova energie hliníku v kapalném stavu je menší než ve stavu pevném a kapalný hliník je termodynamicky stabilní fází.
3. Pouze pro teplotu 933 K platí  $\Delta_{\text{fus}}S_m^\circ(\text{Al}) = \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al})/T$  a  $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}) = 0$ .

Zanedbáme-li při výpočtech změnu tepelné kapacity doprovázející tání hliníku ( $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}^\circ = 0$ ), pak entalpie a entropie tání Al nezávisí na teplotě a příslušné hodnoty  $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al})$  vypočteme podle rovnice (2.2-72)

$$\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}, 800 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}(\text{Al})} \right) = 10,711 \left( 1 - \frac{800}{933} \right) = 1,527 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al}, 1000 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(\text{Al}, 933 \text{ K}) \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}(\text{Al})} \right) = 10,711 \left( 1 - \frac{1000}{933} \right) = -0,769 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Rozdíl ve vypočtených hodnotách  $\Delta_{\text{fus}}G_m^\circ(\text{Al})$  způsobený zanedbáním  $\Delta_{\text{fus}}C_{p,m}^\circ$  představuje 1,2 % při teplotě 800 K a 0,7 % při teplotě 1000 K. Tento rozdíl se bude zvětšovat s rostoucím rozdílem mezi požadovanou teplotou a rovnovážnou teplotou tání hliníku.

#### Příklad 2-7

Vypočtete změny standardní entalpie, entropie a Gibbsovy energie, které doprovází chemickou reakci



Při teplotě 1000 K a tlaku 100 Pa, 100 kPa 100 MPa. Předpokládejte ideální chování plynných látek.

Pro výpočet uijeme následující termodynamická data [91KNA/KUB]:

Látka	$H_m^\circ(1000 \text{ K})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S_m^\circ(1000 \text{ K})$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$G_m^\circ(1000 \text{ K})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
TiCl <sub>4</sub> (g)	-690,209	479,428	-1169,637
CH <sub>4</sub> (g)	-36,639	247,613	-284,252
TiC(s)	-151,457	78,651	-230,108
HCl(g)	-71,341	222,677	-294,018

Řešení:

Standardní reakční entalpii, entropii a Gibbsovu energii při teplotě 1000 K a tlaku  $p^\circ = 100$  kPa vypočteme dle vztahů (2.2-32), (2.2-52) a (2.2-76)

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot (-71,341) + (-151,457) - (-690,209) - (-36,639) = 290,027 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S^\circ = 4.222,677 + 78,651 - 479,428 - 247,613 = 242,318 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = 4.(-294,018) + (-230,108) - (-1169,637) - (-284,252) = 47,709 \text{ kJ}$$

Jak bylo uvedeno v části 2.2, hodnota reakční entalpie na tlaku prakticky nezávisí. Pro výpočet reakční entropie a reakční Gibbsovy energie pro výše uvedenou reakci při tlacích 100 Pa a 100 MPa užijeme rovnice (2.2-55) a (2.2-80). Změna počtu molů plynných látek v průběhu dané reakce  $\Delta_r n_g = 2$ . Po dosazení získáme

$$\Delta_r S(100 \text{ Pa}) = \Delta_r S^\circ(100 \text{ kPa}) - 2R \ln \frac{100 \cdot 10^{-3}}{100} = 357,180 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta_r S(100 \text{ MPa}) = \Delta_r S^\circ(100 \text{ kPa}) - 2R \ln \frac{100 \cdot 10^3}{100} = 127,456 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta_r G(100 \text{ Pa}) = \Delta_r G^\circ(100 \text{ kPa}) + 2.1000 R \ln \frac{100 \cdot 10^{-3}}{100} = -67,153 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r G(100 \text{ MPa}) = \Delta_r G^\circ(100 \text{ kPa}) + 2.1000 R \ln \frac{100 \cdot 10^3}{100} = 162,571 \text{ kJ}$$