

### 3. Fázové rovnováhy v jednosložkových systémech

#### 3.1. Fázové diagramy jednosložkových systémů

V kapitole 2.2.4. byla odvozena závislost molární Gibbsovy energie čistých látek na teplotě a tlaku. Při stálém tlaku je  $G_m$  klesající funkcí teploty, přičemž směrnice tečny této závislosti je dána záporně vzatou hodnotou molární entropie dané látky. Na obr. 3-1a je znázorněna závislost molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném, kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku  $p_{rel} = 1$  ( $p_{rel} = p(\text{kPa})/100$ ). Jelikož při každé teplotě je  $S_m^\circ(\text{Zn,s}) < S_m^\circ(\text{Zn,l}) \ll S_m^\circ(\text{Zn,g})$ , je závislost  $G_m^\circ(\text{Zn,s})$  vs.  $T$  nejméně strmá a závislost  $G_m^\circ(\text{Zn,g})$  vs.  $T$  nejvíce strmá. Křivky pro (s) a (l) fázi se protínají v bodě  $A_1$  ( $T = 693 \text{ K}$ ), který označujeme jako bod tání Zn (vzhledem k tomu, že tlak je roven tlaku standardnímu, nazýváme tento bod *standardním bodem tání*<sup>12</sup>). V tomto bodě ( $T = 693 \text{ K}$ ,  $p = 100 \text{ kPa}$ ) platí

$$G_m^\circ(\text{Zn,s}) = G_m^\circ(\text{Zn,l}) \quad (3.1-1)$$

Jak již bylo uvedeno dříve, mohou ze těchto podmínek spolu existovat pevná a kapalná fáze Zn, přičemž jejich vzájemné přeměny (tání a tuhnutí) probíhají rovnovážně. Za této teploty rovněž platí

$$\Delta_{fus} G_m^\circ(\text{Zn}) = G_m^\circ(\text{Zn,l}) - G_m^\circ(\text{Zn,s}) = 0 \quad (3.1-2)$$

Při teplotách nižších než 693 K je molární Gibbsova energie Zn v pevném stavu nižší než ve stavu kapalném a  $\Delta_{fus} G_m^\circ(\text{Zn}) > 0$ . Jelikož termodynamicky stabilní stav systému při stálé teplotě a tlaku je spojen s minimem Gibbsovy energie (viz (1.5-4)), je pod teplotou 693 K čistý kapalný zinek termodynamicky nestabilní fází. Při teplotách vyšších než 693 K je molární Gibbsova energie Zn v kapalném stavu nižší než ve stavu pevném a  $\Delta_{fus} G_m^\circ(\text{Zn}) < 0$ . Nad touto teplotou je tedy termodynamicky nestabilní fází čistý zinek v pevném stavu.

Křivky pro (l) a (g) fázi se protínají v bodě  $B_1$  ( $T = 1180 \text{ K}$ ), který označujeme jako bod varu Zn (vzhledem k tomu, že tlak je roven tlaku standardnímu, nazýváme tento bod *standardním bodem varu*). V tomto bodě ( $T = 1180 \text{ K}$ ,  $p = 100 \text{ kPa}$ ) platí

$$G_m^\circ(\text{Zn,l}) = G_m^\circ(\text{Zn,g}) \quad (3.1-3)$$

Za uvedených podmínek mohou spolu existovat kapalná i plynná fáze Zn, přičemž jejich vzájemné přeměny (var a kondenzace) probíhají rovnovážně. Za této teploty rovněž platí

$$\Delta_{vap} G_m^\circ(\text{Zn}) = G_m^\circ(\text{Zn,g}) - G_m^\circ(\text{Zn,l}) = 0 \quad (3.1-4)$$

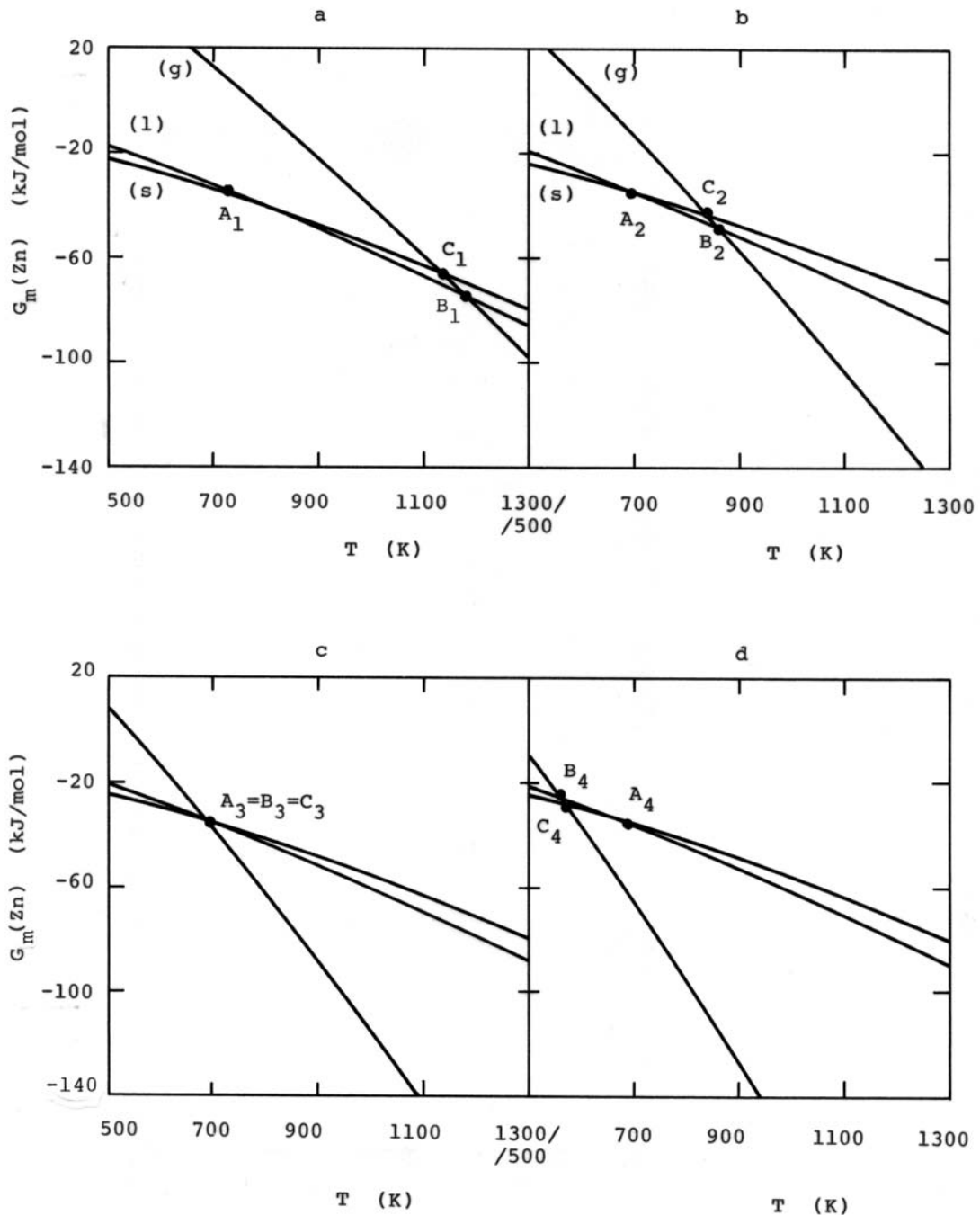
Při teplotách nižších než 1180 K je molární Gibbsova energie Zn v kapalném stavu nižší než v plynné fázi a  $\Delta_{vap} G_m^\circ(\text{Zn}) > 0$ . Pod touto teplotou je čistý Zn v plynné fázi termodynamicky nestabilní. Při teplotách vyšších než 1180 K je molární Gibbsova energie Zn v plynné fázi nižší než v kapalném stavu a  $\Delta_{vap} G_m^\circ(\text{Zn}) < 0$ . Nad touto teplotou je termodynamicky nestabilní fází čistý zinek v kapalném stavu.

<sup>12</sup> Jde o analogické označení jako *normální bod tání* a *normální bod varu*, které odpovídají příslušné fázové přeměně při atmosférickém tlaku  $p = 101,325 \text{ kPa}$ . Jelikož se jedná pouze o malou změnu v hodnotě tlaku, příslušné teploty *standardních* a *normálních* bodů se prakticky neliší.

Bodem  $C_1$  ( $T = 1140$  K) je označen průsečík křivek pro (s) a (g) fázi. Jelikož při této teplotě platí

$$G_m^{\circ}(\text{Zn,l}) < G_m^{\circ}(\text{Zn,s}) = G_m^{\circ}(\text{Zn,g}) \quad (3.1-5)$$

jsou pevná i plynná fáze Zn termodynamicky méně stabilní než fáze kapalná, a proto i rovnováha mezi (s) a (g) fází čistého zinku je při atmosférickém tlaku termodynamicky nestabilní.



**Obrázek 3-1**

Závislost molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném, kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku  $p_{\text{rel}} = 1$ (a),  $10^{-2}$  (b),  $2 \cdot 10^{-4}$  (c) a  $10^{-6}$  (d)

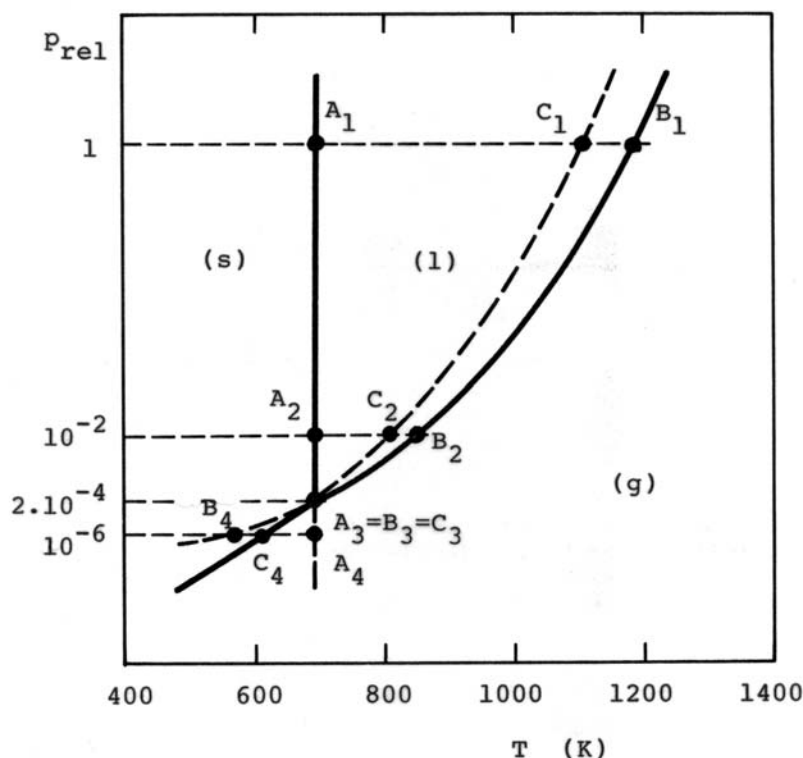
Z výše uvedeného je zřejmé, že při tlaku 100 kPa je při teplotách nižších než 693 K termodynamicky stabilní fází Zn v pevném stavu, v oboru teplot 693 - 1180 K kapalný Zn (tavenina) a při teplotách nad 1180 K zinek v plynné fázi. Podívejme se nyní, jak se oblasti stability jednotlivých fází změní, změní-li se celkový tlak systému. Na obr. 3-1b až 3-1d jsou uvedeny závislosti molární Gibbsovy energie čistého zinku v pevném, kapalném a plynném stavu na teplotě při relativním tlaku  $p_{rel} = 10^{-2}$  (b),  $2 \cdot 10^{-4}$  (c) a  $10^{-6}$  (d). Na první pohled je patrné, že průběh křivek pro (s) i (l) fázi a jejich průsečík nejsou změnou tlaku prakticky ovlivněny. Podstatně se však mění průběh teplotní závislosti  $G_m$  pro plynnou fázi. Kvantitativně tyto změny popíšeme v následující kapitole a zde se nyní omezíme pouze na kvalitativní závěry. Snížení tlaku vede ke zúžení oboru teplot, ve kterém je stabilní kapalná fáze a směrem k nižším teplotám se rozšiřuje oblast stability fáze plynné. Při relativním tlaku  $2 \cdot 10^{-4}$  již oblast stability kapalné fáze zcela vymizela a průsečíky křivek (s) a (l) - bod  $A_3$ , (l) a (g) - bod  $B_3$  i (s) a (g) - bod  $C_3$  splynuly do bodu jediného. V tomto bodě ( $T = 689,5$  K,  $p = 0,02$  kPa), který označujeme jako trojný bod, platí

$$G_m(\text{Zn,s}) = G_m(\text{Zn,l}) = G_m(\text{Zn,g}) \quad (3.1-6)$$

Všechny tři fáze jsou z termodynamického hlediska stejně stabilní a mohou tak v rovnováze koexistovat. Při relativním tlaku  $10^{-6}$  představuje jedinou termodynamicky stabilní rovnováhu průsečík křivek pro (s) a (g) fázi  $C_4$  ( $T = 640$  K). Při teplotách pod 640 K je molární Gibbsova energie Zn v pevném stavu nižší než v plynné fázi, a proto je termodynamicky stabilní fází pevný zinek. Při teplotách nad 649 K je molární Gibbsova energie Zn v plynné fázi nižší než v pevném stavu a plynná fáze je tedy termodynamicky stabilnější. Při tomto tlaku je kapalný Zn termodynamicky nestabilní při všech teplotách a pevný Zn při zahřívání netaje, ale sublimuje.

Jednotlivé izobarické  $G$ - $T$  diagramy můžeme nyní spojit a vytvořit  $p$ - $T$  diagram. Postupujeme přitom tak, že v souřadnicích  $p$  vs.  $T$  vyneseme body průsečíků termodynamicky stabilních rovnovah mezi jednotlivými fázemi a tyto body spojíme. Vzniklý diagram je uveden na obr. 3-2. Plné čáry vyznačují hranice stability jednotlivých fází Zn. Na těchto hranicích mohou koexistovat obě přiléhající fáze a v průsečíku hranic (trojný bod) mohou existovat všechny tři fáze Zn současně. Křivka určená body  $A_1$ - $A_3$  tak představuje podmínky (dvojice hodnot  $T$  a  $p$ ), při kterých mohou koexistovat pevná a kapalná fáze Zn (body tání resp. tuhnutí), křivka určená body  $B_1$ - $B_3$  podmínky, při kterých mohou koexistovat kapalná a plynná fáze Zn (body varu resp. kondenzace) a konečně křivka určená body  $C_3$ - $C_4$  podmínky, při kterých mohou koexistovat pevná a plynná fáze Zn (body sublimace resp. kondenzace). Pro názornost jsou zde čárkovaně uvedeny též závislosti pro nestabilní rovnováhu (s)-(g) (křivka určená body  $C_1$ - $C_3$ ) nad teplotou trojného bodu a (l)-(g) (křivka určená body  $B_3$ - $B_4$ ) pod teplotou trojného bodu.

Proveďme nyní rozbor systému o jedné složce z hlediska Gibbsova fázového pravidla. Počet stupňů volnosti tohoto systému je dán počtem koexistujících fází, které daný systém tvoří. V případě, kdy je systém tvořen pouze jednou fází, vyplývá z obecného vztahu (1.6-2) počtu stupňů volnosti  $\nu = 1 - 1 + 2 = 2$ . Znamená to tedy, že v určitém rozmezí lze zcela nezávisle měnit dvě intenzivní proměnné, např. teplotu a tlak systému aniž by se změnil počet přítomných fází a naopak při popisu systému musíme zadat hodnoty dvou intenzivních proměnných, např. teploty a tlaku, aby byl jeho stav jednoznačně určen. V případě, že systém je tvořen jedinou fází, volbou hodnot teploty a tlaku jsou také jednoznačně určeny další intenzivní vlastnosti systému, např. molární Gibbsova energie, molární objem a molární entropie. Při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa je  $G_m^\circ(\text{Zn,s}) = -12,4$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $V_m^\circ(\text{Zn,s}) = 9,17$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a  $S_m^\circ(\text{Zn,s}) = 41,64$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.


**Obrázek 3-2**

 Schématický  $p$ - $T$  diagram zinku (osa tlaku není v měřítku)

V případě, kdy systém tvoří dvě koexistující fáze je počet stupňů volnosti  $\nu = 1 - 2 + 2 = 1$ . V tomto případě lze volně měnit pouze jednu z proměnných  $T$  a  $p$  aniž by se stav systému změnil; druhá z nich je volbou první jednoznačně určena. Např. pro rovnováhu mezi (l) a (g) fází Zn zvolíme hodnotu  $T = 1180$  K. K této teplotě existuje právě jedna hodnota rovnovážného tlaku, při které mohou kapalná a plynná fáze koexistovat, a to  $p = 100$  kPa. Při tlaku nižším bude v systému přítomna pouze plynná fáze, která je termodynamicky stabilnější než fáze kapalná a při tlaku vyšším bude přítomna naopak pouze kapalná fáze, která je nyní stabilnější než fáze plynná. Vztah mezi rovnovážnou teplotou a rovnovážným tlakem při fázových přeměnách popisuje Clapeyronova rovnice, která bude v další kapitole podrobněji probírána.

V případě dvoufázového systému je specifikací jedné z proměnných  $T$  a  $p$  (např. pro rovnováhu mezi (l) a (g) fází Zn  $T = 1180$  K) rovněž jednoznačně určena hodnota molární Gibbsovy energie systému ( $G_m^\circ(\text{Zn}, l) = G_m^\circ(\text{Zn}, g) = -74,82$  kJ mol $^{-1}$ ). Hodnoty molárního objemu, molární entropie a molární entalpie, které se při této fázové přeměně mění skokem, však určit nelze. Tuto situaci pro rovnováhu mezi (l) a (g) fází Zn znázorňuje obr. 3-3. Odtud je zřejmé, že pro určení např. molární entalpie dvoufázového systému musíme znát podíl látkových množství jednotlivých fází a naopak z hodnoty molární entalpie (nebo molárního objemu resp. hustoty) lze podíl látkových množství obou fází určit. Mějme  $n$  molů Zn rozdělených mezi kapalnou a plynnou fází ( $n = n(l) + n(g)$ ). Molární entalpii tohoto systému vyjádříme vztahem

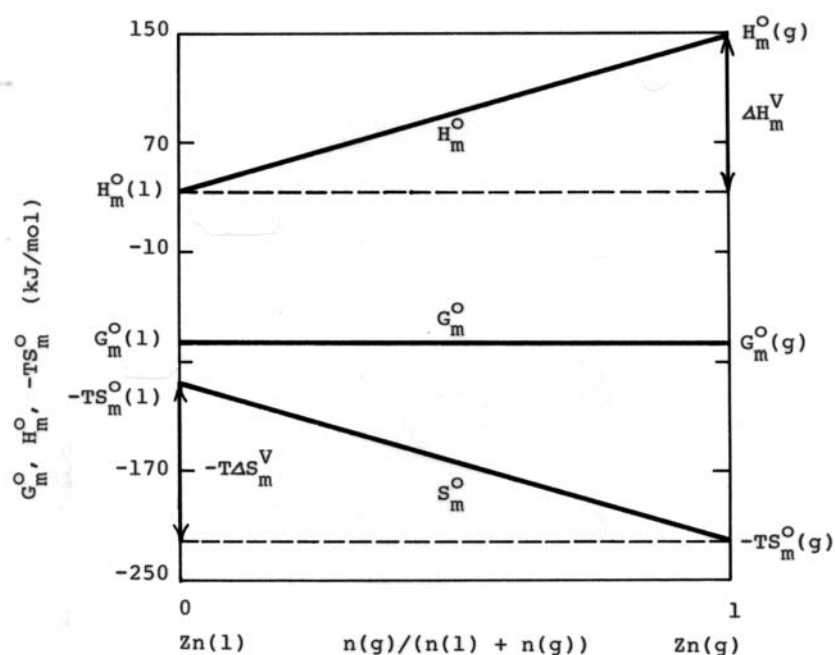
$$H_m^\circ(l+g) = \frac{n(l)}{n(l) + n(g)} H_m^\circ(l) + \frac{n(g)}{n(l) + n(g)} H_m^\circ(g) \quad (3.1-7)$$

S ohledem na obecnou definici entalpie fázové přeměny (2.2-31) můžeme pro výparné teplo psát

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = H_m^\circ(\text{g}) - H_m^\circ(\text{l}) \quad (3.1-8)$$

Nyní dosadíme do rovnice (3.1-7) za molární entalpii Zn v plynné fázi z rovnice (3.1-8) a po malé matematické úpravě získáme vztah pro podíl Zn v plynné fázi

$$\frac{n(\text{g})}{n(\text{l}) + n(\text{g})} = \frac{H_m^\circ(\text{l}+\text{g}) - H_m^\circ(\text{l})}{\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ} \quad (3.1-9)$$



**Obrázek 3-3**

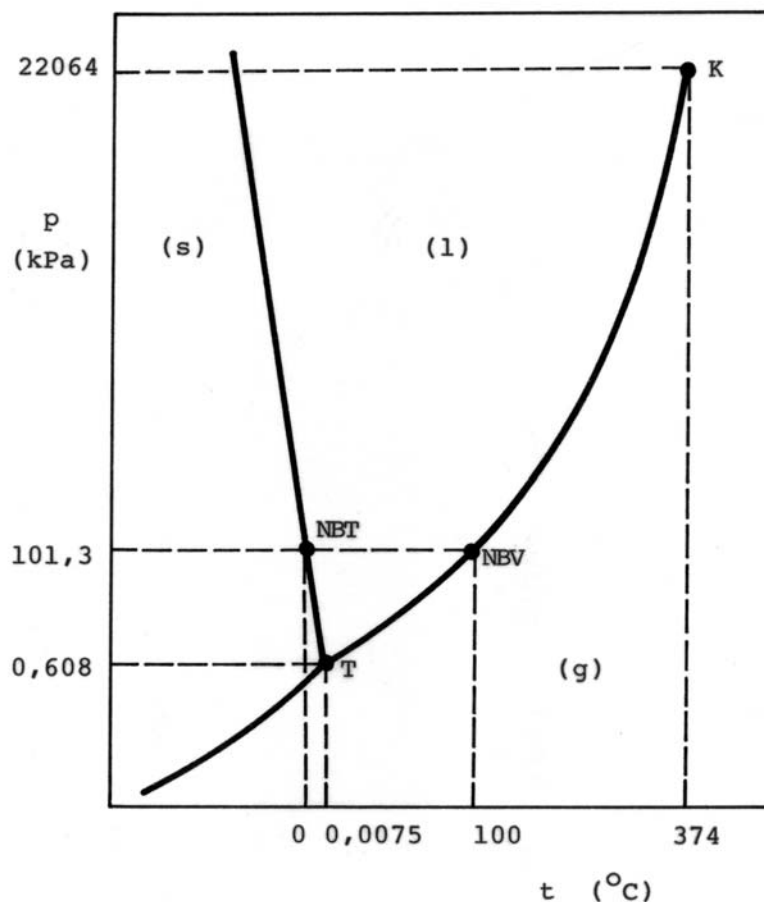
Závislost termodynamických funkcí zinku v dvoufázovém systému (l)-(g) na podílu látkového množství Zn v plynné fázi při teplotě 1180K

Zcela analogicky můžeme odvodit vztah pro podíl Zn v kapalně fázi

$$\frac{n(\text{l})}{n(\text{l}) + n(\text{g})} = \frac{H_m^\circ(\text{g}) - H_m^\circ(\text{l}+\text{g})}{\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ} \quad (3.1-10)$$

V trojném bodě koexistují všechny tři fáze - pevný, kapalná i plynný Zn a počet stupňů volnosti je  $\nu = 1 - 3 + 2 = 0$ . To odpovídá skutečnosti, že všechny tři fáze mohou koexistovat pouze při jediné hodnotě teploty a tlaku a jakákoliv změna teploty či tlaku způsobí vymizení alespoň jedné z nich. Rovnováhu, při které je počet stupňů volnosti roven nule nazýváme invariantní rovnováhou a trojný bod je jedním z invariantních bodů v  $p$ - $T$  diagramu jednosložkového systému.

Na obr. 3-4 je uveden  $p$ - $T$  diagram vody. Křivka koexistence kapalně a plynné fáze je



**Obrázek 3-4**

Schématický  $p$ - $T$  diagram vody (osy nejsou v měřítku)  
 NBT ... normální bod tání, NBV ... normální bod varu

ukončena bodem C, který označujeme jako kritický bod. V tomto bodě jsou vlastnosti kapalně fáze (molární objem, molární entropie, molární entalpie) shodné s vlastnostmi nasycené páry a obě tyto fáze jsou tak nerozlišitelné. S ohledem na platnost podmínek

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (3.1-11)$$

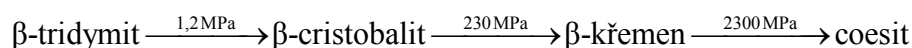
splněných v kritickém bodě, které ve smyslu Gibbsova fázového pravidla představují dodatečné vazné podmínky, je v tomto bodě počet stupňů volnosti  $\nu = 1 - 1 + 2 - 2 = 0$ . Kritický bod je tak dalším invariantním bodem v  $p$ - $T$  diagramu jednosložkového systému.

V případě, kdy určitá látka může v pevném stavu vytvářet několik strukturních modifikací (alotropie prvků či polymorfie sloučenin), je příslušný  $p$ - $T$  diagram komplikovanější. Na obr. 3-5a je uveden  $p$ - $T$  diagram oxidu křemičitého v oblasti nízkých tlaků. Při zahřívání za atmosférického tlaku dochází k těmto přeměnám  $\text{SiO}_2$ :



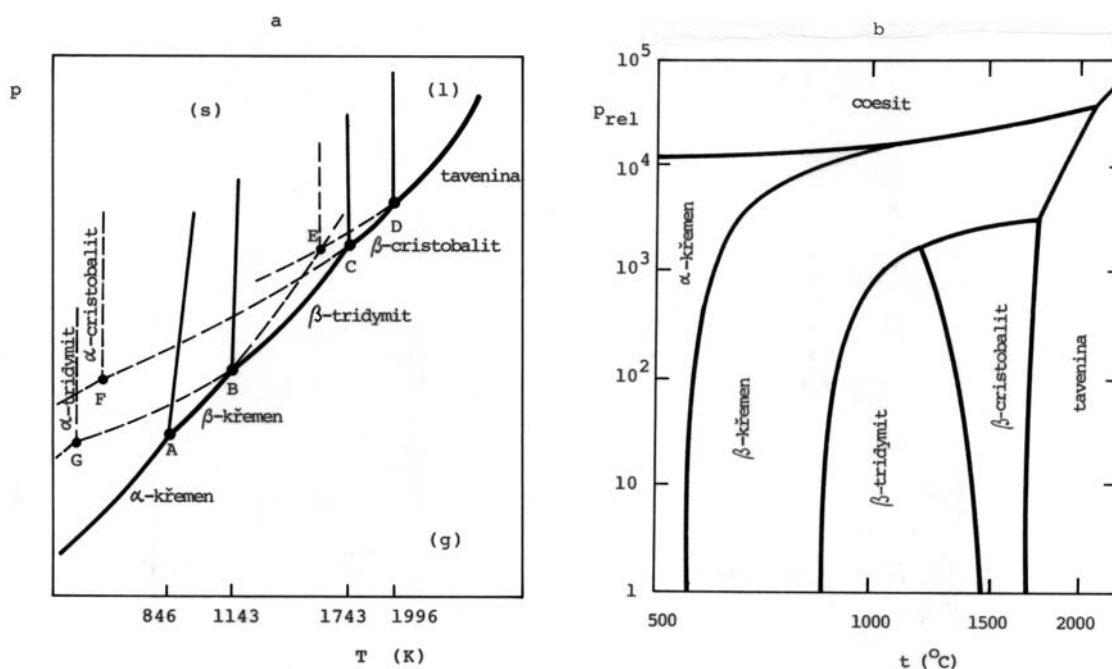
Všechny tyto fáze  $\text{SiO}_2$  jsou v daném oboru teplot termodynamicky stabilní (přísluší jim nejnižší hodnota molární Gibbsovy energie) a body A, B, C a D představují trojné body, kdy v rovnováze koexistují dvě stabilní kondenzované fáze a plynný  $\text{SiO}_2$ . V diagramu jsou dále čárkovaně vyznačeny některé nestabilní rovnováhy. Bod E představuje termodynamicky nestabilní trojný bod, kdy v rovnováze koexistuje  $\beta$ -křemen, tavenina a plynný  $\text{SiO}_2$ . Teplota tání  $\beta$ -křemene je cca 1700 K a je zřejmé, že rovnováha mezi taveninou a  $\beta$ -křemenem je možná jen v případě, že při jeho zahřívání nedojde k postupným přeměnám na termodynamicky stabilnější modifikace  $\beta$ -tridymit a  $\beta$ -cristobalit. Přestože se z hlediska termodynamického jedná o nestabilní rovnováhu (Gibbsova energie tohoto systému není minimální), je možné tohoto stavu v praxi dosáhnout. Průběh fázových přeměn mezi pevnými fázemi je ovlivněn řadou faktorů, např. přítomností poruch krystalové mřížky a chemických nečistot, rychlostí přenosu tepla a rychlostí difúze nebo dodáním jisté aktivační energie. V řadě případů tak může být tento proces velmi pomalý a v některých případech je dosažení termodynamicky stabilního stavu nemožné. Ve skutečnosti tak mohou existovat velmi „stálé“ fáze, které jsou z hlediska termodynamického nestabilní<sup>13</sup>. Pro vysvětlení tohoto zdánlivého paradoxu je třeba rozlišovat exaktně definovaný termodynamicky stabilní stav spojený s minimální hodnotou Gibbsovy energie a intuitivně chápaný stabilní stav jako stav, kdy se vlastnosti dané fáze s časem prakticky nemění. Jako příklad uveďme uhlík. Při teplotě 298 K a atmosférickém tlaku je standardní molární Gibbsova energie grafitu  $-1711,3 \text{ J mol}^{-1}$  a diamantu  $1188,3 \text{ J mol}^{-1}$ , tedy grafit je termodynamicky stabilnější modifikací než diamant. Přesto se v přírodě uhlík vyskytuje jak ve formě grafitu, tak i ve formě diamantu. Bod F představuje termodynamicky nestabilní trojný bod, kdy v rovnováze koexistují  $\alpha$ -cristobalit,  $\beta$ -cristobalit a plynný  $\text{SiO}_2$ . Přeměna cristobalitu z modifikace  $\alpha$  na  $\beta$  probíhá při teplotě cca 540 K. Při nižších teplotách je  $\alpha$  modifikace cristobalitu termodynamicky stabilnější než modifikace  $\beta$ , avšak méně stabilní než  $\alpha$ -křemen. Z tohoto důvodu označujeme  $\alpha$ -cristobalit za metastabilní modifikaci  $\text{SiO}_2$ . Obdobně bod G představuje termodynamicky nestabilní trojný bod, kdy v rovnováze koexistují  $\alpha$ -tridymit,  $\beta$ -tridymit a plynný  $\text{SiO}_2$ . Přeměna tridymitu z modifikace  $\alpha$  na  $\beta$  probíhá při teplotě cca 440 K. Při nižších teplotách je  $\alpha$ -tridymit stabilnější než  $\beta$ -tridymit, avšak je méně stabilní než  $\alpha$ -křemen. Proto je  $\alpha$ -tridymit další metastabilní modifikací  $\text{SiO}_2$ .

Na obr. 3-5b je uveden  $p$ - $T$  diagram oxidu křemičitého v oblasti velmi vysokých tlaků. Při zvyšování tlaku při teplotě 1673 K dochází k těmto přeměnám  $\text{SiO}_2$ :



Uvedené modifikační přeměny  $\text{SiO}_2$  jsou v souladu s obecným principem, že za vyšších teplot jsou termodynamicky stabilnější modifikace s vyšší molární entropií a za vyšších tlaků modifikace s nižším molárním objemem (vyšší hustotou).

<sup>13</sup> Fáze resp. stavy, které neodpovídají minimální hodnotě Gibbsovy energie, ale jsou pouze lokálně stabilní nebo v čase stálé se označují jako „metastabilní“.


**Obrázek 3-5**

Schématický  $p$ - $T$  diagram oxidu křemičitého v oblasti nízkých (a) a velmi vysokých (b) tlaků

### 3.2. Kvantitativní popis fázových rovnováh v jednosložkových systémech

V předchozí části byl kvalitativně popsán  $p$ - $T$  diagram jednosložkového systému a byly ukázány souvislosti mezi termodynamickými vlastnostmi (molární Gibbsovou energií) jednotlivých fází a tímto fázovým diagramem. Dále byl jednosložkový systém diskutován z hlediska Gibbsova fázového pravidla a ukázali jsme, že v případě rovnováhy dvou fází má daný systém jeden stupeň volnosti a tedy existuje vazná podmínka mezi rovnovážnou teplotou a rovnovážným tlakem. Graficky jsou tyto závislosti zobrazeny v  $p$ - $T$  diagramu jako hranice oddělující oblasti stability příslušných fází. Nyní si odvodíme matematický vztah popisující průběh těchto křivek. Z obecné podmínky fázové rovnováhy (1.5-14) vyplývá, že v jednosložkovém systému mohou v rovnováze koexistovat dvě fáze  $\alpha$  a  $\beta$ , rovnají-li se jejich molární Gibbsovy energie, tedy

$$G_m^{\alpha} = G_m^{\beta} \quad (3.2-1)$$

Molární Gibbsova energie je funkcí teploty a tlaku systému a jejich infinitesimální změna o  $dT$  a  $dp$  způsobí změnu  $G_m$  v obou fázích o  $dG_m$ , přičemž, má-li být zachována rovnovážná podmínka koexistence fází  $\alpha$  a  $\beta$ , musí platit

$$dG_m^{\alpha} = dG_m^{\beta} \quad (3.2-2)$$

Za diferenciál  $dG$  nyní dosadíme ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické (viz tab. 1-II) a získáme vztah



$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \quad (3.2-3)$$

jehož úpravou obdržíme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_m(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta)} \quad (3.2-4)$$

S ohledem na vztah (2.2-71) můžeme tuto rovnici dále upravit

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m(\alpha \rightarrow \beta)}{T_{\alpha \rightarrow \beta} \Delta V_m(\alpha \rightarrow \beta)} \quad (3.2-5)$$

Vztah (3.2-5) je obvyklým vyjádřením Clapeyronovy rovnice platné pro jakoukoliv fázovou přeměnu v jednosložkovém systému.

V dalším textu se budeme zabývat nejprve fázovými přeměnami mezi kondenzovanými fázemi, tj. změnami strukturních modifikací pevných látek (transformacemi v pevném stavu) a táním pevných látek resp. tuhnutím kapalin (tavenin). Jak již bylo ukázáno v kapitole 2, ani molární entalpie, ani molární objem pevných a kapalných látek v oboru nízkých a středních tlaků na tlaku prakticky nezávisí. Lze tedy v tomto tlakovém rozmezí do rovnice (3.2-5) přímo dosazovat rozdíly standardních molárních entalpií  $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$  a rozdíly standardních molárních objemů  $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$  dané látky ve fázích  $\alpha$  a  $\beta$  při standardním tlaku  $p^\circ = 100$  kPa.

Znaménko směrnice  $dp/dT$  tečny k rovnovážné křivce je dáno znaménkem veličin  $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$  a  $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$ . Při tání i změně strukturní modifikace z nízkoteplotní na vysokoteplotní formu je  $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta) > 0$ . Příslušná změna objemu však může nabývat kladných i záporných hodnot (viz tab. 2-VI), přičemž obvyklá je kladná hodnota. Je-li  $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta) > 0$ , je i  $dp/dT > 0$  a rovnovážná teplota fázové přeměny s rostoucím tlakem roste (např. tání Zn, obr. 3-2). Je-li  $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta) < 0$ , je i  $dp/dT < 0$  a rovnovážná teplota fázové přeměny s rostoucím tlakem klesá (např. tání H<sub>2</sub>O, obr. 3-4). Entalpie fázových přeměn mezi pevnými látkami nabývají obvykle hodnot řádově  $10^2 - 10^3$  J g-atom<sup>-1</sup>, entalpie tání hodnot řádově  $10^3 - 10^4$  J g-atom<sup>-1</sup>. Změny molárních objemů, které tyto fázové přeměny doprovázejí představují obvykle řádově  $10^{-7} - 10^{-5}$  m<sup>3</sup> g-atom<sup>-1</sup>. Z těchto údajů vyplývá, že závislost rovnovážného tlaku na rovnovážné teplotě je pro fázové přeměny mezi kondenzovanými fázemi velmi strmá a v oboru nízkých a středních tlaků je tato závislost prakticky lineární. Tuto skutečnost dokumentuje následující příklad.

#### Příklad 3-1

Vypočtěte, jak se změní teplota tání Zn a teplota modifikační přeměny Fe(bcc) → Fe(fcc), změní-li se tlak z 0,1 MPa na 10 MPa.

#### Řešení:

Úpravou Clapeyronovy rovnice (3.2-5) získáme vztah

$$d \ln T = \frac{\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)} dp$$

jehož integrací za předpokladu, že v příslušném oboru teplot a tlaků jsou  $\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$  a  $\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)$  na teplotě a tlaku nezávislé získáme vztah

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)}{\Delta H_m^\circ(\alpha \rightarrow \beta)} (p_2 - p_1)$$

Teplota tání Zn při tlaku 0,1 MPa je  $T_1 = 693$  K, rozdíl molárních objemů Zn v kapalně a pevně fázi vypočtený z rozdílu hustot je při této teplotě  $\Delta_{\text{fus}} V_m^\circ(\text{Zn}) = 3,46 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  a entalpie tání Zn při teplotě 693 K je  $\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Zn}) = 7322 \text{ J mol}^{-1}$ . Po dosazení těchto hodnot do výše uvedené rovnice obdržíme

$$\ln \frac{T_2}{693} = \frac{3,46 \cdot 10^{-7}}{7322} (10 - 0,1) \cdot 10^6$$

a odtud  $T_2 = 693,32$  K a  $\Delta T = 0,32$  K. Prakticky shodný výsledek získáme zjednodušeným postupem. Z Clapeyronovy rovnice přímo vypočteme hodnotu směrnice  $dT/dp$  pro teplotu tání zinku

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{fus}}(\text{Zn}) \Delta_{\text{fus}} V_m^\circ(\text{Zn})}{\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(\text{Zn})} = \frac{693 \cdot 3,46 \cdot 10^{-7}}{7322} = 3,775 \cdot 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$$

a odtud  $\Delta T = (dT/dp) \cdot \Delta p = 3,775 \cdot 10^{-8} \cdot (10 - 0,1) \cdot 10^6 = 0,32$  K.

Teplota modifikační přeměny Fe(bcc)  $\rightarrow$  Fe(fcc) při tlaku 0,1 MPa je  $T_1 = 1184$  K, rozdíl molárních objemů železa v fcc a bcc fázi vypočtený z rozdílu hustot při této teplotě je  $\Delta_{\text{tr}} V_m^\circ(\text{Fe, bcc} \rightarrow \text{fcc}) = -6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  a entalpie modifikační přeměny je  $\Delta_{\text{tr}} H_m^\circ(\text{Fe, bcc} \rightarrow \text{fcc}) = 900 \text{ J mol}^{-1}$ . Po dosazení těchto hodnot do výše uvedené rovnice získáme

$$\ln \frac{T_2}{1184} = \frac{-6,0 \cdot 10^{-8}}{900} (10 - 0,1) \cdot 10^6$$

a odtud  $T_2 = 1183,22$  K a  $\Delta T = -0,78$  K. Zjednodušeným postupem získáme

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{tr}}(\text{Fe}) \Delta_{\text{tr}} V_m^\circ(\text{Fe})}{\Delta_{\text{tr}} H_m^\circ(\text{Fe})} = \frac{1184 \cdot (-6,0 \cdot 10^{-8})}{900} = -7,893 \cdot 10^{-8} \text{ K Pa}^{-1}$$

a odtud  $\Delta T = (dT/dp) \cdot \Delta p = -7,893 \cdot 10^{-8} \cdot (10 - 0,1) \cdot 10^6 = -0,78$  K.

V případě varu a sublimace (popř. kondenzace), kdy jednou z rovnovážných fází je fáze plynná, lze rovnici (3.2-5) dále upravit. Jelikož molární objem v plynné fázi je o několik řádů větší než molární objem fází kondenzovaných (s výjimkou okolí kritického bodu), lze, jak bylo uvedeno již dříve (viz kapitolu 2.2.2.), nahradit rozdíl molárních objemů v plynné a kondenzované fázi přímo molárním objemem v plynné fázi

$$\Delta V_m(s,l \rightarrow g) = V_m(g) - V_m(s,l) \approx V_m(g) \quad (2.2-30)$$

Za předpokladu ideálního chování můžeme molární objem v plynné fázi vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu (2.2-11) a po dosazení do Clapeyronovy rovnice získáme vztah

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m(s,l \rightarrow g)}{RT^2} \quad (3.2-6)$$

označovaný jako Clausiova-Clapeyronova rovnice. Jelikož molární entalpie látek v ideálním

plynném stavu na tlaku nezávisí a tlakovou závislost molární entalpie látek v kondenzovaných fázích lze v oboru nízkých a středních tlaků zanedbat, lze v tomto oboru tlaků do rovnice (3.2-6) přímo dosazovat standardní molární výparné resp. sublimační teplo  $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$  resp.  $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$  při standardním tlaku  $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ . Výparná a sublimační tepla nabývají vždy kladných hodnot, a tak v případě varu a sublimace je rovnovážná teplota vždy rostoucí funkcí rovnovážného tlaku. Tvar této závislosti získáme integrací rovnice (3.2-6). V nejjednodušším případě můžeme předpokládat, že v úzkém oboru teplot je  $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$  resp.  $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$  konstantní (tj.  $\Delta C_{pm}^\circ(s,l \rightarrow g) = 0$ ) a platí

$$\ln p = -\frac{\Delta H_m^\circ(s,l \rightarrow g)}{RT} + C \quad (3.2-7)$$

Pro přesnější výpočty v širším oboru teplot obvykle předpokládáme lineární teplotní závislost  $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$  resp.  $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$  (tj.  $\Delta C_{pm}^\circ(s,l \rightarrow g) = \text{konstanta}$ ) a integrace rovnice (3.2-6) vede ke vztahu

$$\ln p = -\frac{\Delta H_m^\circ(s,l \rightarrow g)}{RT} + \frac{\Delta C_{pm}^\circ(s,l \rightarrow g)}{R} \ln T + C' \quad (3.2-8)$$

Zabývejme se nyní podrobněji vztahem (3.2-7). Jako příklad uvažujme hexafluorid uranu. Pro teplotní závislost tenze nasycených par nad pevným a kapalným  $\text{UF}_6$  platí vztahy

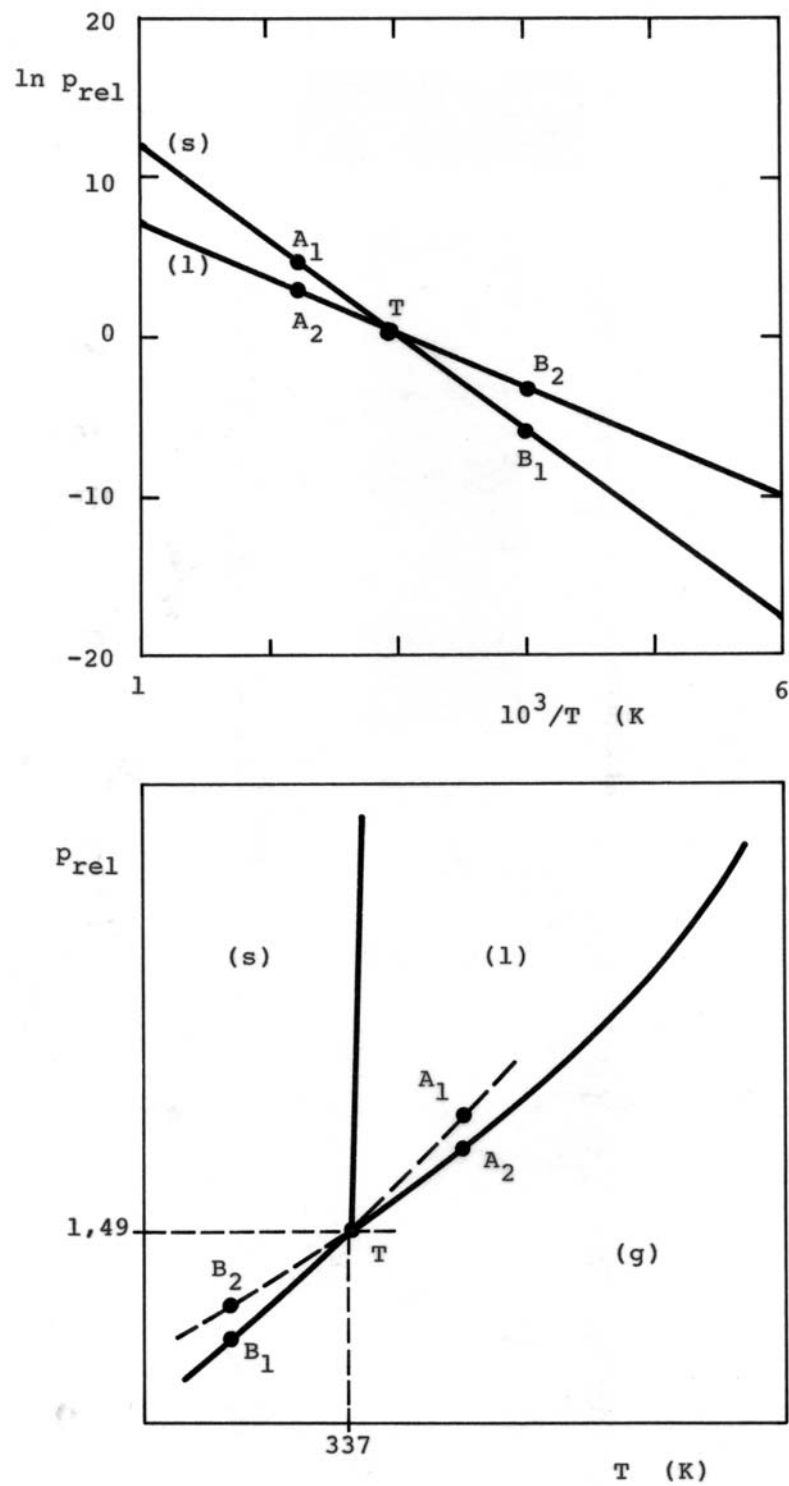
$$\ln p_{\text{rel}}(\text{UF}_6, s) = 17,888 - \frac{5894,5}{T}$$

$$\ln p_{\text{rel}}(\text{UF}_6, l) = 10,730 - \frac{3480,5}{T}$$

Tyto závislosti jsou v souřadnicích  $\ln p_{\text{rel}}$  vs.  $1/T$  vyneseny na obr. 3-6a. Příslušný  $p$ - $T$  fázový diagram je schématicky znázorněn na obr. 3-6b. V uvedeném případě je logaritmus tenze nasycených par lineární funkcí převrácené hodnoty absolutní teploty. Směrnice těchto přímk jsou dány hodnotami  $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(\text{UF}_6)/R$  resp.  $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(\text{UF}_6)/R$  a jelikož výparné i sublimační teplo nabývají kladných hodnot jsou tyto závislosti klesající. Protože sublimační teplo je vždy větší než teplo výparné (o hodnotu tepla tání), je závislost tenze nasycených par nad pevným  $\text{UF}_6$  strmější než nad  $\text{UF}_6$  kapalným. Průsečík obou přímk, trojný bod T, odpovídá teplotě, při které je tenze nasycených par nad kapalinou i pevnou fází stejná. Při teplotách vyšších než je teplota trojného bodu (body  $A_1$  a  $A_2$ ) je  $p(l) < p(s)$ , při teplotách nižších (body  $B_1$  a  $B_2$ ) je naopak  $p(l) > p(s)$ . Z  $p$ - $T$  diagramu vyplývá, že při teplotách vyšších než je teplota trojného bodu je v rovnováze s plynnou fází fáze kapalná, při teplotách nižších fáze pevná. Lze tedy konstatovat, že termodynamicky je stabilnější ta kondenzovaná fáze, nad kterou je tenze nasycených par nižší.

Uvažujme nyní uzavřený systém, kde při určité teplotě a tlaku je v rovnováze kapalná a plynná fáze. Celkový tlak tohoto systému je dán rovnovážnou tenzí nasycených par dané látky nad kapalinou  $p(l)$ . V rovnováze musí být splněna podmínka

$$G_m(l, p(l)) = G_m(g, p(l)) \quad (3.2-9)$$



**Obrázek 3-6**

Závislost tenze nasycených par UF<sub>6</sub> na teplotě (a) a schématický p-T diagram (b);  
trojný bod T ( $T = 337$  K,  $p_{\text{rel}} = 1,49$ )

Při obvyklé volbě standardního stavu pro plynnou a kapalnou fázi (viz kapitola 1.4.) a při zanedbání tlakové závislosti molární Gibbsovy energie kapalně fáze platí

$$G_m(l, p(l)) = G_m^{\circ}(l) \quad (3.2-10)$$

$$G_m(g, p(l)) = G_m^{\circ}(g) + RT \ln \frac{p(l)}{p^{\circ}} \quad (3.2-11)$$

Spojením rovnic (3.2-9) až (3.2-11) získáme vztah

$$G_m^{\circ}(g) = G_m^{\circ}(l) - RT \ln \frac{p(l)}{p^{\circ}} \quad (3.2-12)$$

který nám umožňuje vypočítat molární Gibbsovu energii dané čisté látky v ideálním plynném stavu, známe-li molární Gibbsovu energii této látky v kapalném stavu a tenzi nasycených par nad kapalinou a naopak. Zcela analogický vztah lze odvodit z rovnovážné podmínky pro rovnováhu mezi pevnou a plynnou fází

$$G_m^{\circ}(g) = G_m^{\circ}(s) - RT \ln \frac{p(s)}{p^{\circ}} \quad (3.2-13)$$

který nám umožňuje vypočítat molární Gibbsovu energii dané čisté látky v ideálním plynném stavu, známe-li molární Gibbsovu energii této látky v pevném stavu a tenzi nasycených par nad pevnou látkou a naopak. Z rovnic (3.2-12) a (3.2-13) lze dále odvodit vztahy

$$\Delta_{\text{vap}} G_m^{\circ} = -RT \ln \frac{p(l)}{p^{\circ}} \quad (3.2-14)$$

$$\Delta_{\text{sub}} G_m^{\circ} = -RT \ln \frac{p(s)}{p^{\circ}} \quad (3.2-15)$$

které jsou zcela ekvivalentní obecnému vyjádření tlakové závislosti  $\Delta G$  fázových přeměn. podle vztahu (2.2-75).

