

6. Termodynamická data anorganických látek

V předchozích kapitolách jsme si uvedli některé postupy užívané při výpočtech rovnovážného složení uzavřených systémů, ve kterých mohou při stálé teplotě a tlaku probíhat fázové přeměny a chemické reakce. Z příslušných vztahů vyplývá, že pro výpočet potřebujeme znát hodnoty chemických potenciálů všech zúčastněných látek v závislosti na teplotě, tlaku a složení systému. Chemické potenciály vyjadřujeme vždy relativně vzhledem k hodnotě chemického potenciálu ve vhodně zvoleném standardním stavu (viz část 1.4.) a platí vztah

$$\mu_i(T, p, Y) = \mu_i^\circ(T, p^{\text{st}}) + RT \ln a_i(T, p, Y) \quad (6-1)$$

Symbolem Y je obecně vyznačeno složení dané fáze, které můžeme vyjádřit pomocí proměnných definovaných v tab. 4-I. Horní index $^\circ$ u chemického potenciálu na pravé straně rovnice (6-1) obecně označuje standardní stav.

Pro plynné látky volíme standardní stav čistá látka splňující stavovou rovnici ideálního plynu (2.1-11) při teplotě systému T a standardním tlaku $p^{\text{st}} = p^\circ = 100 \text{ kPa}$. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze (ideální směs ideálních plynů) tak platí

$$\mu_{i(g)}(T, p, Y) = G_m^\circ(i(g), T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (6-2)$$

Pro chemický potenciál složek kapalných a pevných roztoků (fáze (α)) při standardním stavu čistá látka ve fázi (α) při teplotě systému T a standardním tlaku $p^{\text{st}} = p$ (Raoultův standardní stav) platí

$$\mu_{i(\alpha)}(T, p, Y) = G_m^\circ(i(\alpha), T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_m(i(\alpha), T) dp + RT \ln a_{i(\alpha)}^R(T, p, Y) \quad (6-3)$$

První člen na pravé straně rovnice (6-3) je standardní molární Gibbsova energie čisté látky i ve fázi (α) . Pokud fáze (α) neodpovídá termodynamicky stabilnímu stavu, ve kterém se daná čistá látka při T a p nachází (fáze (α) je za daných podmínek nestabilní formou látky i), určíme tyto hodnoty z dat pro termodynamicky stabilní fázi (φ) na základě vztahu

$$G_m^\circ(i(\alpha), T, p^\circ) = G_m^\circ(i(\varphi), T, p^\circ) + \Delta G_m^\circ(i, \varphi \rightarrow \alpha, T, p^\circ) \quad (6-4)$$

Vztahy pro výpočet $\Delta G_m^\circ(i, \varphi \rightarrow \alpha)$ pro konkrétní fáze φ a α byly uvedeny již dříve (viz rovnice (2.2-72), (3.2-14) a (3.2-15)). Pokud jsou fáze φ i α dvě různé strukturální modifikace látky i , jsou hodnoty $\Delta G_m^\circ(i, \varphi \rightarrow \alpha)$ označovány jako *mřížkové stability*. V mnoha případech nelze tyto *mřížkové stability* pro danou čistou látku získat experimentálně, a jsou tak vyhodnocovány z rovnovážných dat ve vícesložkových systémech, odhadovány pomocí empirických postupů, nebo teoreticky počítány na základě kvantově-mechanických principů.

Druhý člen na pravé straně rovnice (6-3) představuje změnu Gibbsovy energie čisté látky spojenou se změnou tlaku z hodnoty $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ na tlak systému p při teplotě T . Jak bylo uvedeno v kapitole 2.2.4., je v oboru nízkých a středních tlaků tento příspěvek pro kapalně a pevně látky zanedbatelný.

Při Henryho volbě standardního stavu platí pro chemický potenciál složek (příměsí) velmi zředěných kapalných nebo pevných roztoků (fáze (α)) s jedním rozpouštědlem vztahy (viz

rovnice (4.10-21) resp. (4.10-29))

$$\mu_{i(\alpha)}(T, p, Y) = G_m^\circ(i(\alpha), T, p^\circ) + RT \ln \gamma_{i(\alpha)}^\infty + RT \ln a_{i(\alpha)}^{H(x)}(T, p, Y) \quad (6-5a)$$

resp.

$$\mu_{i(\alpha)}(T, p, Y) = G_m^\circ(i(\alpha), T, p^\circ) + RT \ln \gamma_{i(\alpha)}^\infty + RT \ln \frac{M_{\text{rozp}}}{100M_i} + RT \ln a_{i(\alpha)}^{H(w)}(T, p, Y) \quad (6-5b)$$

Z výše uvedených důvodů je ve vztazích (6-5) integrál $\int V dp$ vynechán.

Z uvedených vztahů je zřejmé, že základní termodynamickou funkcí pro výpočet chemických potenciálů je standardní molární Gibbsova energie⁵¹. Hodnoty $G_m^\circ(i)$ čistých látek v závislosti na teplotě lze získat experimentálně nebo je vypočítat z jiných experimentálně dostupných termodynamických funkcí: $\Delta_f H^\circ$, S_m° a $C_{pm}^\circ = f(T)$ podle vztahů uvedených v části 2.2.4.

Pro látky v ideálním plynném stavu jsou obvykle termodynamické funkce C_{pm}° , S_m° , $[H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298)]$ - tzv. H-funkce a $[G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298)]/T$ - tzv. G-funkce vypočítány na základě vztahů statistické termodynamiky. Hodnoty $G_m^\circ(T)$ pak určíme ze vztahu

$$G_m^\circ(i, T, p^\circ) = T \left[\frac{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298)}{T} \right] + \Delta_f H^\circ(i, 298) \quad (6-6)$$

V některých případech je možné hodnoty $\Delta_f H^\circ$, S_m° a C_{pm}° odhadnout pomocí příspěvkových metod nebo na základě termodynamické podobnosti⁵². Jejich použití je však pro anorganické látky poměrně omezené a neexistují žádné univerzální příspěvkové metody jako je tomu v případě látek organických.

Raoultovy aktivity $a_i^R(T, p, Y)$ vystupující v rovnici (6-3) jsou pro čisté látky rovny jedné, pro složky ideálních roztoků jsou rovny jejich molárním zlomkům. V případě reálných roztoků jsou závislosti aktivit (resp. aktivitních koeficientů) na teplotě, tlaku a složení roztoků vyjádřeny pomocí vztahů uvedených v částech 4.5. až 4.9., jejichž parametry lze obvykle získat pouze na základě experimentálních údajů. Henryho aktivity $a_i^H(T, p, Y)$ příměsí ve zředěných roztocích jsou v případě ideálního chování rovny jejich relativně vyjádřeným koncentracím (molárním zlomkům, hmotnostním procentům, molalitám aj.). V případě reálných roztoků jsou závislosti aktivit (resp. aktivitních koeficientů) na teplotě, tlaku a složení roztoků vyjádřeny pomocí vztahů uvedených v části 4.10, jejichž parametry lze obvykle získat pouze na základě experimentálních údajů.

⁵¹ Při výpočtech fázových a chemických rovnováh lze do výše uvedených rovnic pro chemický potenciál místo hodnot standardních molárních Gibbsových energií dosazovat rovněž hodnoty standardních slučovacíh Gibbsových energií $\Delta_f G^\circ(i, T, p^\circ) = G_m^\circ(i, T, p^\circ) - \sum \nu_j G_m^\circ(j, T, p^\circ)$ (suma odpovídá stechiometrické kombinaci prvků, ze kterých je sloučenina i vytvořena).

⁵² Přehled empirických metod pro odhad termodynamických veličin anorganických látek podávají např. Spencer P.J.: *Estimation of thermodynamic data for metallurgical applications*, Thermochem. Acta 314, 1-21 (1998) nebo Moiseev G.G., Šesták J.: *Some calculations methods for estimation of thermodynamical and thermochemical properties of inorganic compounds*, Prog. Crystal Growth Charact. 30, 23-81 (1995).

6.1. Tabelární sbírky dat

Experimentálně získaná, vypočtená popř. odhadnutá termodynamická data jsou již po řadu let na různých pracovištích po světě shromažďována a po kritickém zhodnocení a ověření vzájemné konzistence zařazována do dnes již velmi rozsáhlých datovýchází. Takto získané datové soubory byly dříve publikovány výhradně v knižní podobě ve formě různých tabulek, příruček, sbírek a jiných monografií. Dnes jsou tyto soubory spolu s řadou výpočetních programů stále širěji přístupné v on-line režimu prostřednictvím rozvětvených počítačových sítí (viz část 6.2.).

V následujícím přehledu jsou uvedeny vybrané tabelární sbírky, monografie a přehledné články obsahující termodynamická data anorganických látek, která jsou potřebná pro výpočty fázových a chemických rovnovah a dále příručky obsahující rovnovážné fázové diagramy kondenzovaných systémů. Podrobněji jsou některé sbírky dat popsány v prvním vydání těchto skript a v práci Leitner J., Voňka P., Mikulec J.: *Zdroje termodynamických dat anorganických látek pro výpočty fázových a chemických rovnovah*, Chemické Listy 84, 566-581 (1990).

Termodynamická data pro čisté látky v pevném, kapalném a plynném stavu

- 📖 *CODATA Key Values for Thermodynamics* (Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A., Hemisphere, New York 1989).
- 📖 *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties; Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units* (Wagman D.D. a kol., publikováno v r. 1982 jako dodatek č. 2 časopisu Journal of Physical and Chemical Reference Data).
- 📖 *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4. vydání (editor Chase M.W., Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 9, ACS-AIP-NIST, New York 1998).
- 📖 *Termičeskije konstanty vėščestv*, Tom I - X (editor Gluško V.P., VINITI, Moskva 1965 - 1981).
- 📖 *Termodinamičeskije svojstva individualnych vėščestv*, Tom I - IV (editor Gluško V.P., Nauka, Moskva 1978 - 1982), *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Vol. I-V, 4. vydání (Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B., Hemisphere, New York 1989).
- 📖 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Elements* (Hultgren R. a kol., ASM, Metals Park Ohio 1973).
- 📖 *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Barin I., Knacke O., Springer, Berlin 1973, dodatek Barin I., Knacke O., Kubaschewski O., Springer, Berlin 1977, 2. vydání Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., Springer, Berlin 1991).
- 📖 *Thermochemical Data of Pure Substances* (Barin I. a kol., Verlag Chemie, Weinheim 1989, 2. vydání 1993, 3. vydání 1995).
- 📖 *Thermochemical Data of Elements and Compounds* (Binnewies M., Milke E., Wiley-VCH, Weimheim 1999, 2. vydání 2002).
- 📖 *SGTE Data for Pure Elements* (Dinsdale A.T.: CALPHAD 15 (1991) 317-425).
- 📖 *Thermodynamic Properties of Inorganic Materials Compiled by SGTE* (Landolt-Börnstein, New Series IV (Physical Chemistry)/19A (Pure Substances), Parts 1 + 2, Springer 1999).
- 📖 *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides* (Mills K.C., Butterworth, London 1974).

- 📖 *Thermodynamic Properties of Elements and Oxides* (Pankratz L.B., US Bur.Mines, Bulletin 672, Washington 1982).
- 📖 *Thermodynamic Properties of Halides* (Pankratz L.B., US Bur.Mines, Bulletin 674, Washington 1984).
- 📖 *Thermodynamic Data for Mineral Technology* (Pankratz L.B., Stuve J.M., Gökçen N.A., US Bur.Mines, Bulletin 677, Washington 1984).
- 📖 *Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products* (Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M., North Holland, Amsterdam 1990).
- 📖 *Materials Thermochemistry*, 6th. Ed. (Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J., Pergamon Press, Oxford 1993, původní název *Metallurgical Thermochemistry*).
- 📖 *Termodinamika silikatov* (Babuškin V.I., Matvejev G.M., Mčedlov Petrosjan O.P., Strojizdat, Moskva 1986).

Termodinamická data látek ve vodných roztocích

- 📖 *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pourbaix M., NACE, Houston 1974).
- 📖 *Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species* (Barner H.E., Schuerman R.V., Wiley, New York 1978).
- 📖 *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties; Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units* (Wagman D.D. a kol., publikováno v r. 1982 jako dodatek č. 2 časopisu Journal of Physical and Chemical Reference Data).
- 📖 *Termodinamika silikatov* (Babuškin V.I., Matvejev G.M., Mčedlov Petrosjan O.P., Strojizdat, Moskva 1986).
- 📖 *Critical Stability Constants*, Vol. I - V (editoři Martel A.E., Smith M.R., Plenum Press, New York 1974 - 1982).
- 📖 *Stability Constants of Metal Ion Complexes* (2. vydání, Silén L.G., Martel A.E., The Chemical Society, London 1964, 1. dodatek - Silén L.G., Martel A.E., The Chemical Society, London 1971, 2. dodatek, část A - editor Högföldt E., Pergamon Press, Oxford 1982, 2. dodatek, část B - editor Perrin D.D., Pergamon Press, Oxford 1979).
- 📖 *Chemické rovnováhy v analytické chemii* (Kotrlý S., Šůcha L., SNTL, Praha 1988).

Termodinamická data látek v taveninách a pevných roztocích

- 📖 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (Hultgren R. et al., ASM, Metals Park Ohio 1973).
- 📖 *Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions* (Sangster J., Pelton A.D.: Journal of Physical and Chemical Reference Data 16 (1987), 509-561).
- 📖 *The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys* (Sigworth G.K., Elliot J.F.: Metal Science 8 (1974) 298-310).
- 📖 *The Thermodynamics of Dilute Liquid Copper Alloys* (Sigworth G.K., Elliot J.F.: Canadian Metallurgical Quarterly 13 (1974) 455-461).
- 📖 *The Thermodynamics of Dilute Liquid Cobalt Alloys* (Sigworth G.K., Elliot J.F.: Canadian Metallurgical Quarterly 15, (1976) 123-127).
- 📖 *The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys* (Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Greiger G.H., Canadian Metall. Quart. 16 (1977) 104-110).

- 📖 *Refining of liquid aluminum – a review of important chemical factors* (Sigworth G.K., Engh T.A., Scand. J. Metall. 11 (1982) 143-149).
- 📖 *Simultaneous optimization of thermochemical data for liquid iron alloys containing C, N, Ti, Si, Mn, S, and P*, (Bouchard D., Bale C.W., Metall. Mater. Trans. B 26B, (1995) 467-484).
- 📖 *Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties of liquid tin solutions* (Heuzey M.-C., Pelton A.D., Metall. Mater. Trans. B 27B (1996) 810-828).
- 📖 *Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi* (Bůžek Z.: Hutnické aktuality 20 (1979) 5-111).
- 📖 *The Solubility of Gases in Liquid Metals and Alloys* (Chang Y.A., Fitzner K., Zhang M.X.: Progress in Materials Science 32 (1988) 97-259).

Rovnovážné fázové diagramy

- 📖 *Behavior of the Elements at High Pressures* (Cannon J.F.: Journal of Physical and Chemical Reference 3 (1974) 781-824).
- 📖 *Fázovye diagramy elementov pri vysokom davlenii* (Tonkob E.Ju., Nauka, Moskva 1979).
- 📖 *Behavior of the AB Type Compounds at High Pressures and High Temperatures* (Merrill L.: Journal of Physical and Chemical Reference 6 (1977) 1205-1252).
- 📖 *Behavior of the AB₂ Type Compounds at High Pressures and High Temperatures* (Merrill L.: Journal of Physical and Chemical Reference 11 (1982) 1005-1064).
- 📖 *Constitution of Binary Alloys* (Hansen M., Anderko K., McGraw Hill, New York 1958), 1st. Supplement (Elliot R.P., Mc Graw Hill, New York 1965), 2nd. Supplement (Schunk F.A., Mc Graw Hill, New York 1969).
- 📖 *Diagramy sostojanija metaličeskych systém, Tom I* (editor Agejev N.V, VINITI, Moskva 1959).
- 📖 *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (Hultgren R. a kol., ASM, Metals Park Ohio 1973).
- 📖 *Handbook of Binary Phase Diagrams, Vol. I - III* (Moffatt W.G., Genium Publ.Corp., New York 1978).

Program ASM

(<http://www.asminternational.org/>)

- 📖 *Binary Alloy Phase Diagram Monograph Series, Vol. I - XII*

Vol. I – Au	Vol. V – V	Vol. IX – Fe
Vol. II – Ti	Vol. VI – Ni	Vol. X – Cu
Vol. III – Be	Vol. VII – W	Vol. XI – Actinide
Vol. IV – Mg	Vol. VIII – In	Vol. XII – Ta

(ASM, Metals Park Ohio 1987 - 1996).
- 📖 *Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. I - III* (editoři Massalski T.B. a kol., ASM, Metals Park Ohio 1990).
- 📖 *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (editoři Villars P., Prince A., Okamoto H., ASM, Metals Park Ohio 1995).
- 📖 *Phase Diagram of Ternary Iron Alloys, Vol. I - VI* (editor Raghavan V., Indian Institute of Metals, Calcutta 1987 - 1993).
- 📖 *Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys* (Prince A.A., Raynor G.V., Evans D.S., Institute of Materials, London 1990).
- 📖 *Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys, Vol. I - II* (Gupta K.P., Indian Institute of

Metals, Calcutta 1990).

- 📖 *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems* (Rogl P., Schuster J.C., ASM, Metals Park Ohio 1992).

Program ACerS (The American Ceramic Society)

(<http://www.ceramics.org/>)

- 📖 *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I - XIV. (The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1964 - 2005).
- 📖 *Phase Diagrams for High- T_c Superconductors, Vol. I*, (editoři Whittler J.D., Roth S.R., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1991).
- 📖 *Phase Diagrams for High- T_c Superconductors, Vol. II*, (editoři Vanderah T.A., Roth S.R., McMurdie H.F., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1997).
- 📖 *Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems*, (editoři Ondik H.M. a McMurdie H.F., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 1998).
- 📖 *Phase Diagrams for Electronics Ceramists I*, (editor Roth S.R., The American Ceramic Society, Columbus Ohio 2003).

6.2. Počítačové databáze

V současné době jsou knižní publikace stále častěji nahrazovány počítačovými databázemi, které nabízejí vyšší uživatelský komfort. S uloženými daty lze např. provádět jednoduché termodynamické výpočty nebo měnit formát zobrazovaných fázových diagramů (složení v molárních zlomcích nebo hmotnostních procentech, teplota ve °C nebo Kelvinech). Databáze jsou dostupné buď na CD nebo v režimu *on-line* prostřednictvím internetové sítě. Přehled databází volně přístupných po internetu je zpracován a průběžně aktualizován na webové stránce <http://www.vscht.cz/ipl/termodyn/Internet.htm>.