

Termodynamika polymorfních přeměn

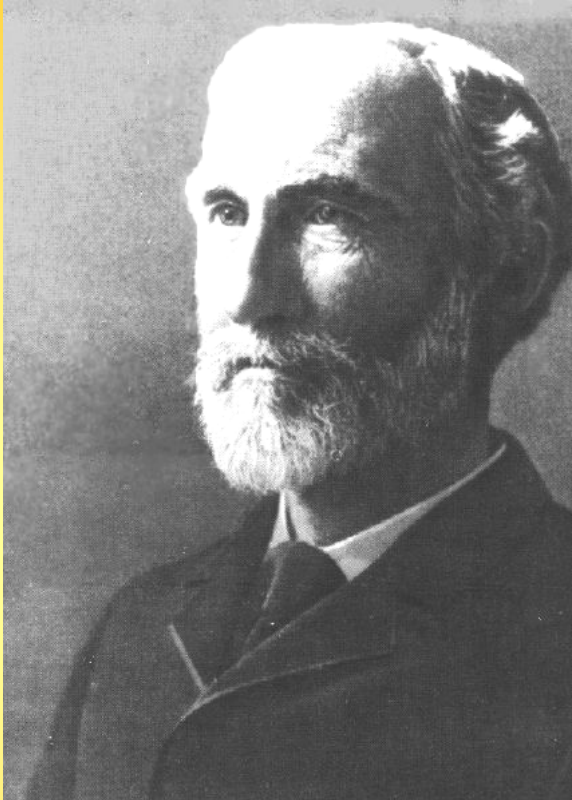
Jindřich Leitner

**Ústav inženýrství pevných látek
VŠCHT Praha**



- ❑ Gibbsova energie a její vlastnosti
- ❑ Podmínky fázové rovnováhy
- ❑ Gibbsovo fázové pravidlo
- ❑ Závislost Gibbsovy energie na teplotě -
enantiotropie a monotropie
- ❑ Závislost Gibbsovy energie na tlaku
- ❑ p - T fázové diagramy
- ❑ Kvantitativní popis hranic stability fází -
Clapeyronova rovnice

Gibbsova energie a její vlastnosti



$$G = H - TS$$

$$\Delta H = q_{[p]} \quad \Delta S = \frac{q_{[p, \text{rev.}]}}{T}$$

$$H(T) = H(T_0) + \int C_p dT$$

$$S(T) = S(T_0) + \int \frac{C_p}{T} dT$$

Uzavřený systém
Vratné děje
Pouze objemová práce

$$dG = -SdT + Vdp$$

Podmínky termodynamické rovnováhy

Uzavřený systém, pouze objemová práce $[T, p]$

$$dG = 0, G \rightarrow \min$$

$$G_m(\alpha) = G_m(\beta)$$

Gibbsovo fázové pravidlo

N -složkový uzavřený systém, v rovnováze F fází

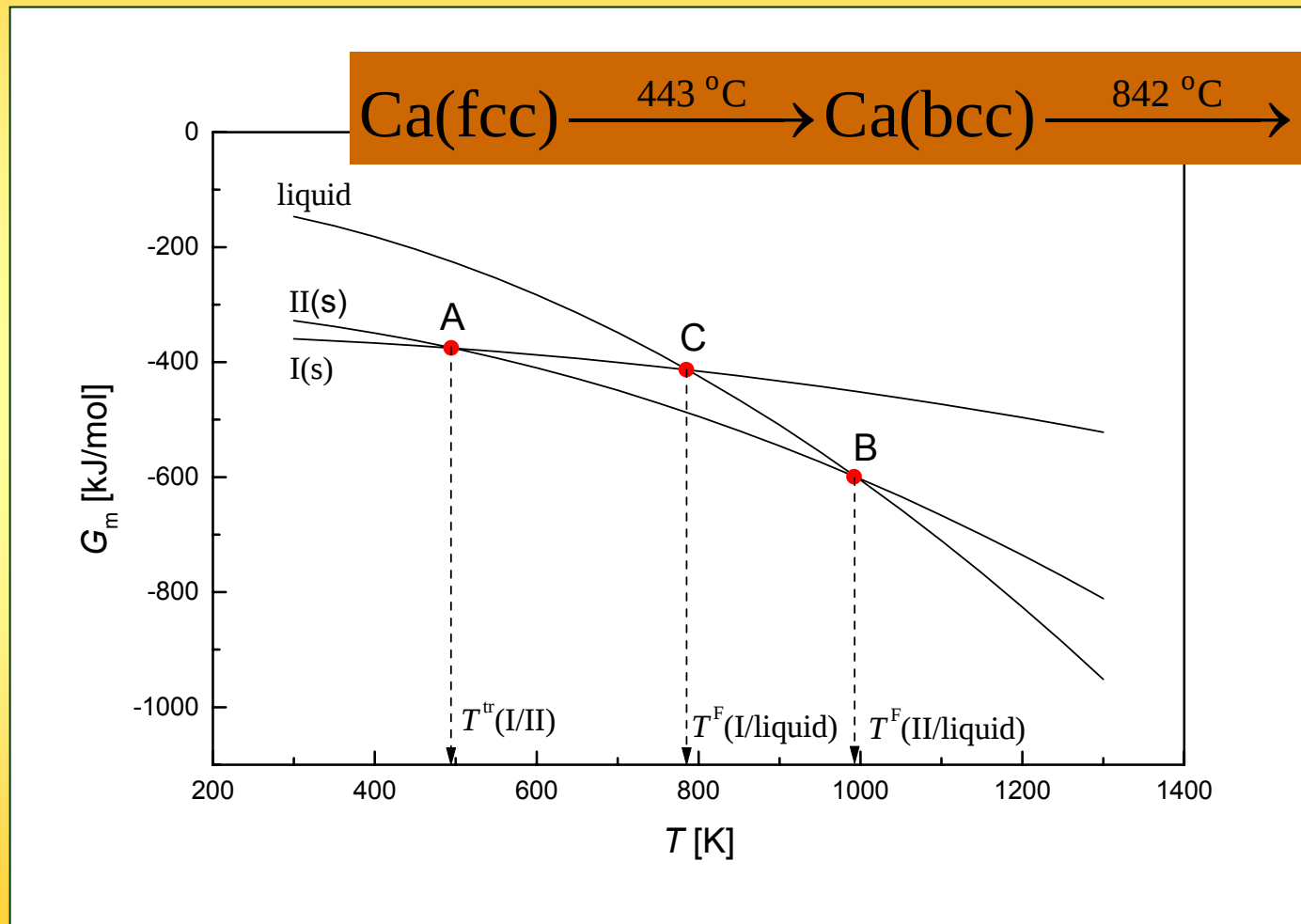
$$\nu = N - F + 2$$

$$\nu = 3 - F$$

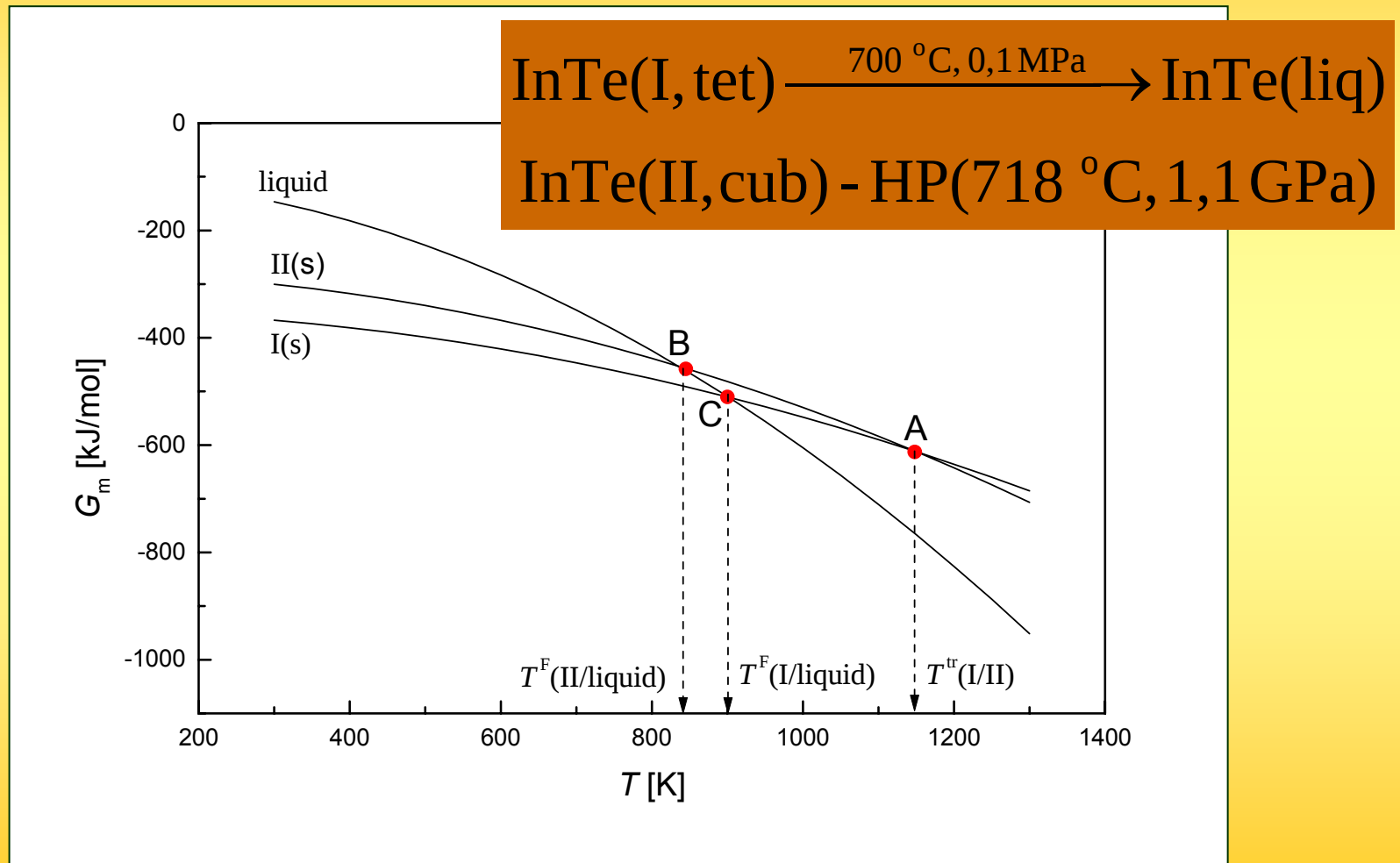


Při libovolně zvolených hodnotách T a p je termodynamicky stabilní pouze jedna fáze a to s nejnižší hodnotou Gibbsovy energie

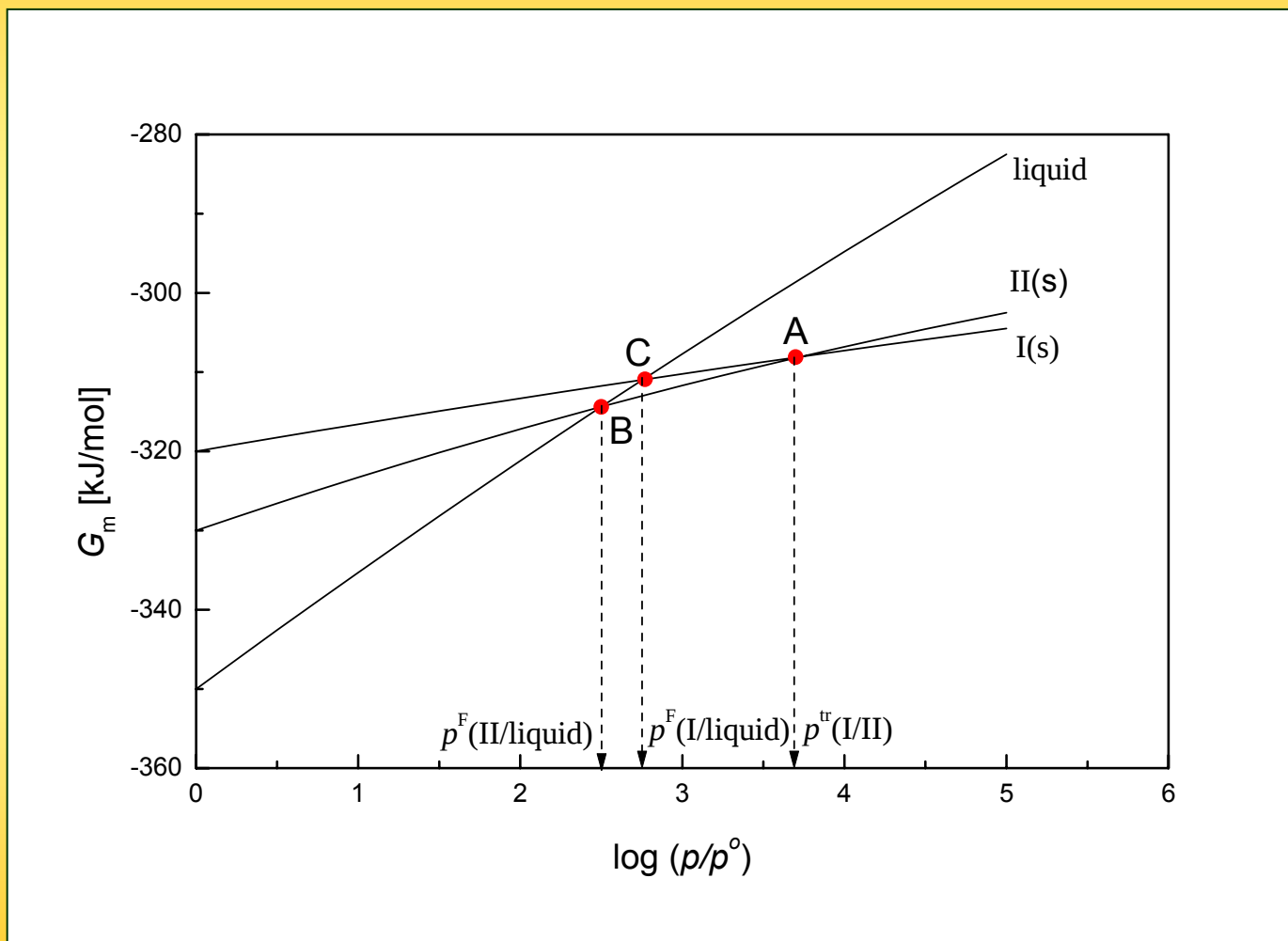
Závislost Gibbsovy energie na teplotě *enantiotropie*



Závislost Gibbsovy energie na teplotě *monotropie*



Závislost Gibbsovy energie na tlaku



$$A(s,I) = A(s,II)$$

$$\Delta G_m^{\text{tr}} = G_m(A, s, II) - G_m(A, s, I), \quad \Delta G_m^{\text{tr}}(T^{\text{tr}}, p^{\text{tr}}) = 0$$

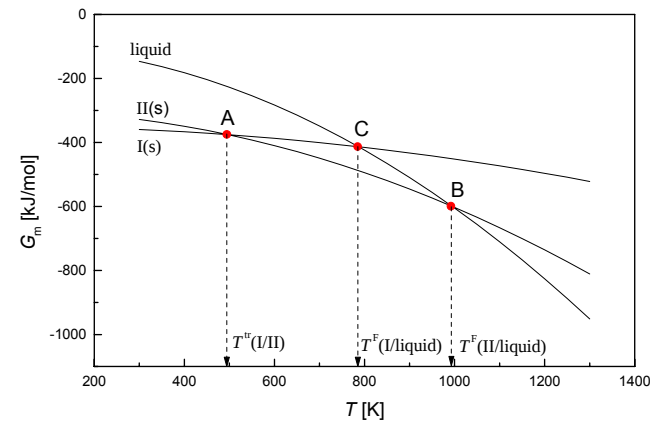
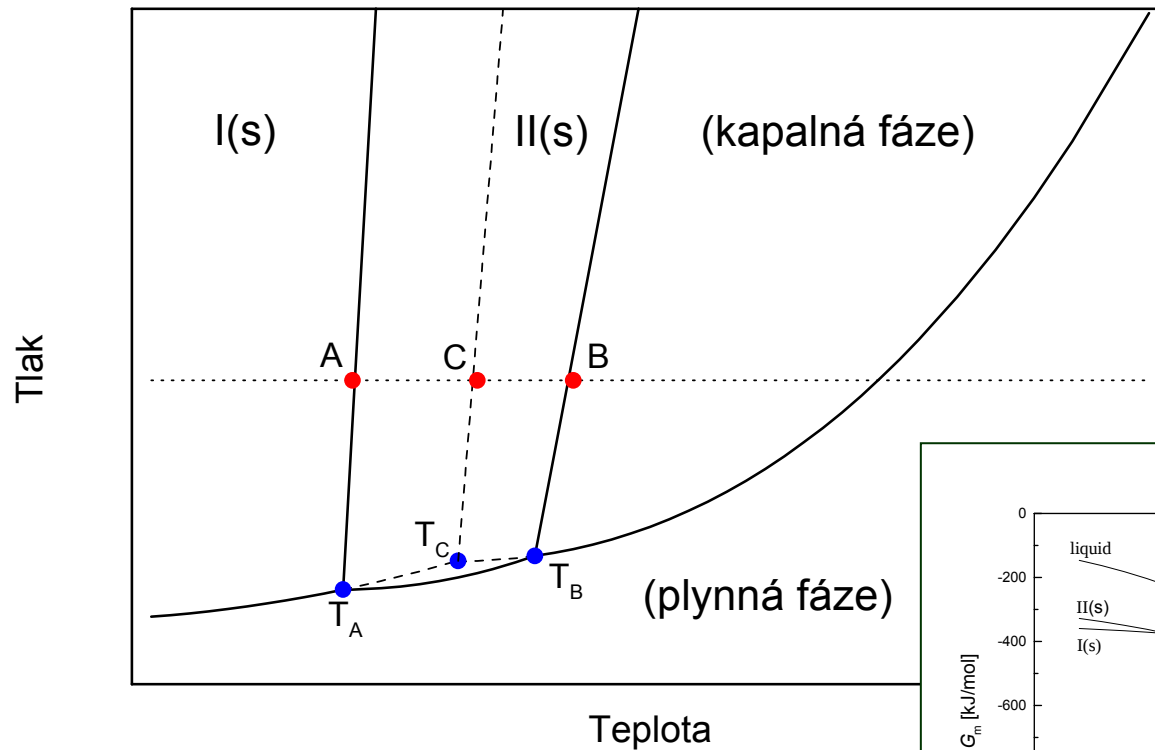
$$d\Delta G_m^{\text{tr}} = -\Delta S_m^{\text{tr}} dT + \Delta V_m^{\text{tr}} dp$$

$$[p] \quad \Delta G_m^{\text{tr}}(T) = -\Delta S_m^{\text{tr}} [T - T^{\text{tr}}(p)] = \Delta H_m^{\text{tr}} \left[1 - \frac{T}{T^{\text{tr}}(p)} \right]$$

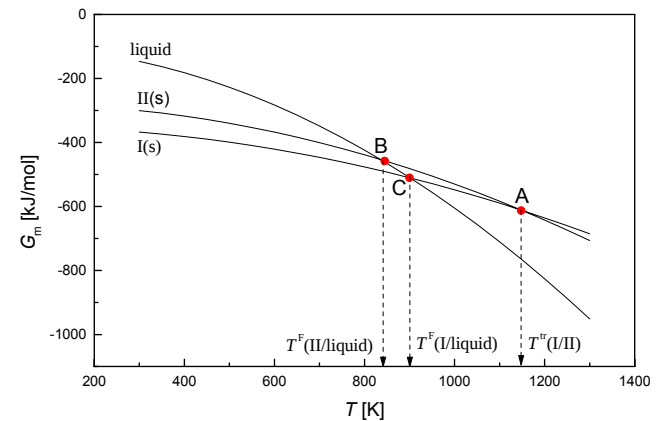
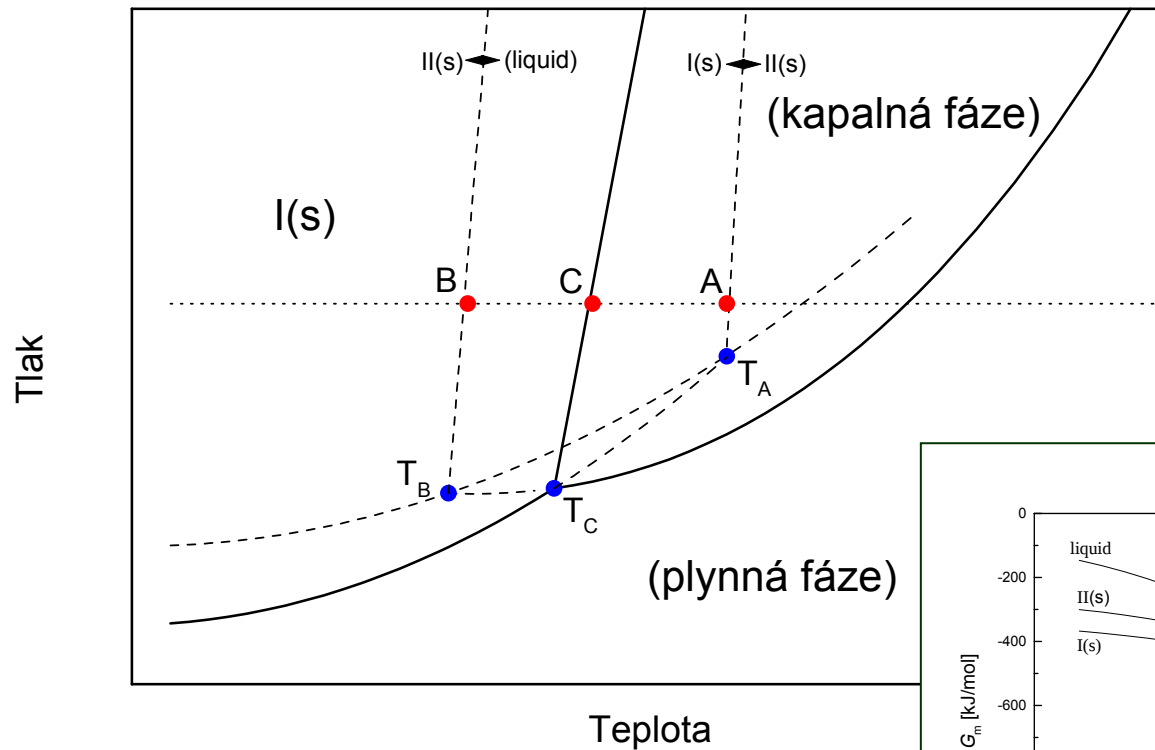
$$[T] \quad \Delta G_m^{\text{tr}}(p) = \Delta V_m^{\text{tr}} [p - p^{\text{tr}}(T)]$$

Látka	$T^{\text{tr}} (p^{\circ})$ [°C]	ΔH^{tr} [kJ.mol ⁻¹]	ΔH^{tr} [kJ.g-at ⁻¹]
KNO ₃	129	5,1	1,02
NH ₄ Cl	185	3,9	0,65
NaBF ₄	243	6,7	1,12
Paracetamol C ₈ H ₉ NO ₂	87	0,4	0,02
Kofein C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	130 - 150	3,6 - 4,2	0,15 – 0,18

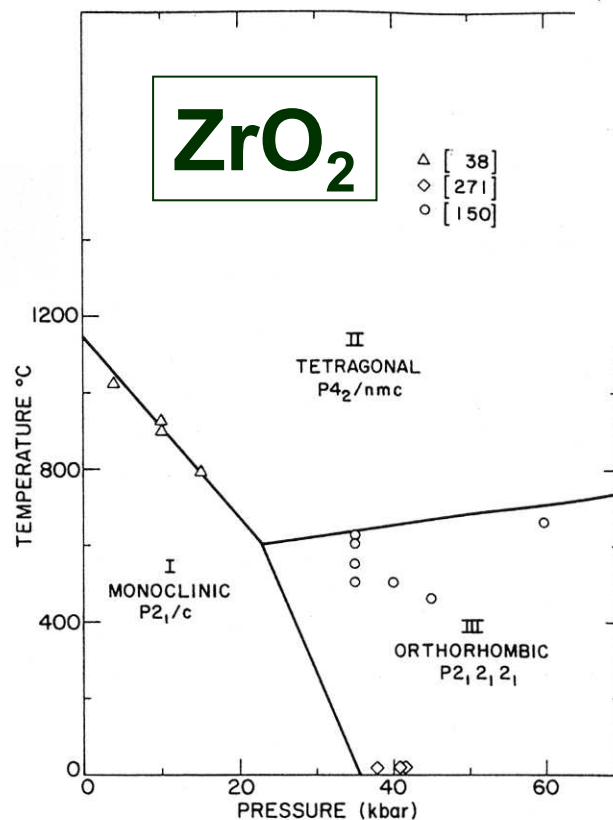
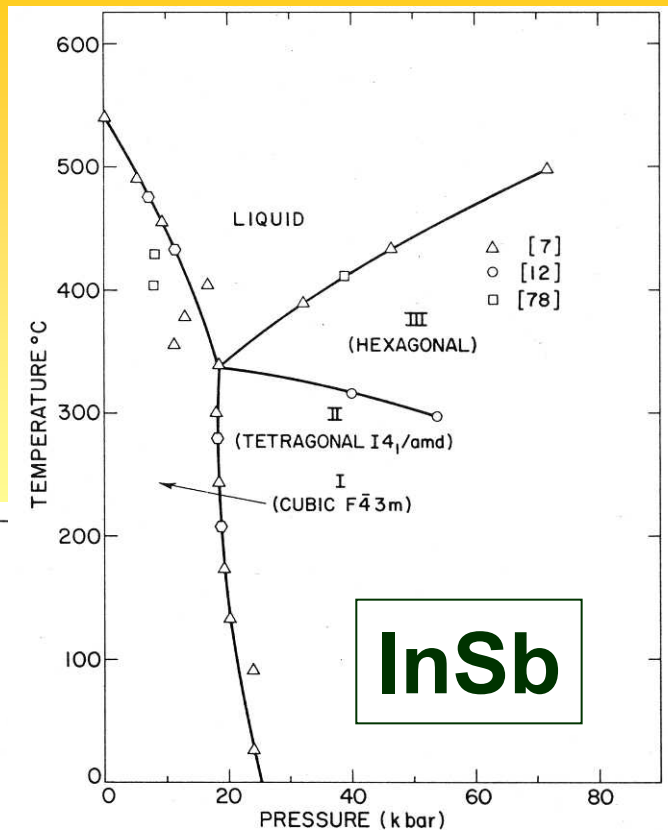
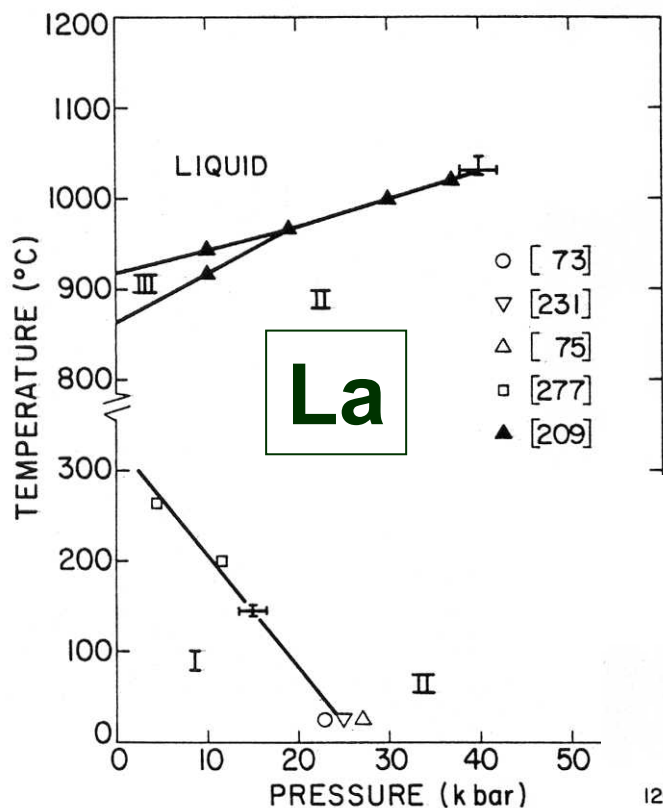
p - T fázový diagram (1)



p - T fázový diagram (2)



p-T fázové diagramy

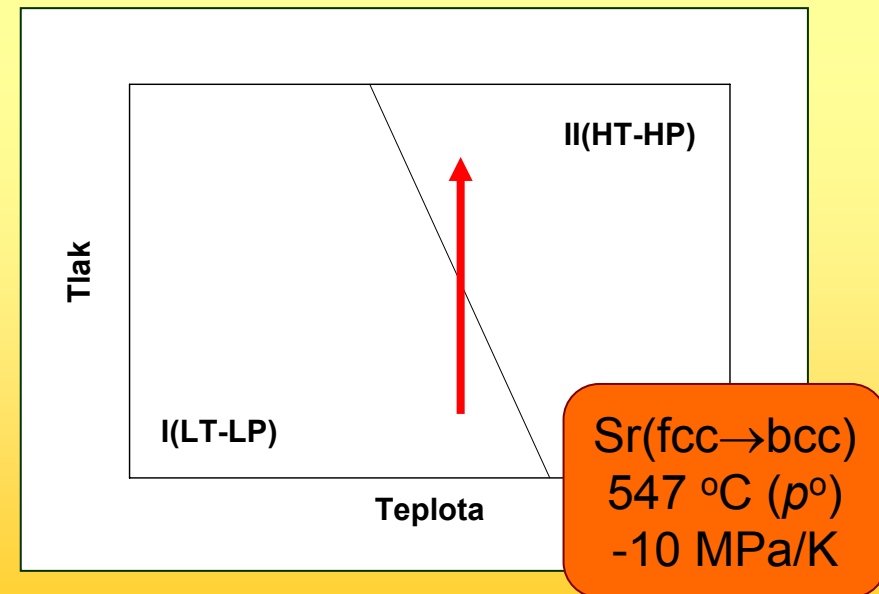
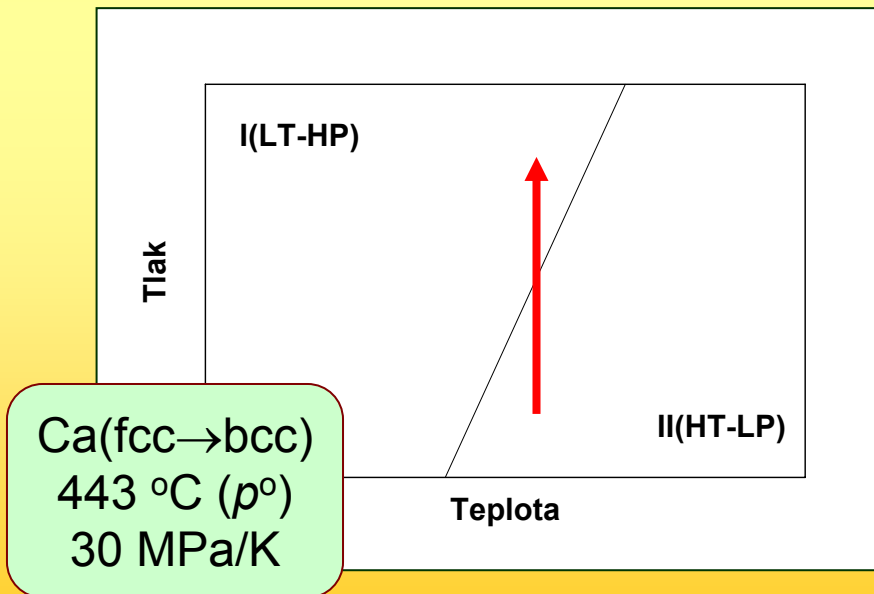


Clapeyronova rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m^{\text{tr}}}{\Delta V_m^{\text{tr}}} = \frac{\Delta H_m^{\text{tr}}}{T \Delta V_m^{\text{tr}}}$$

$$\Delta H_m^{\text{tr}} > 0, \quad \Delta V_m^{\text{tr}} > 0, \quad \frac{dp}{dT} > 0$$

$$\Delta H_m^{\text{tr}} > 0, \quad \Delta V_m^{\text{tr}} < 0, \quad \frac{dp}{dT} < 0$$



Tenze nasycených par

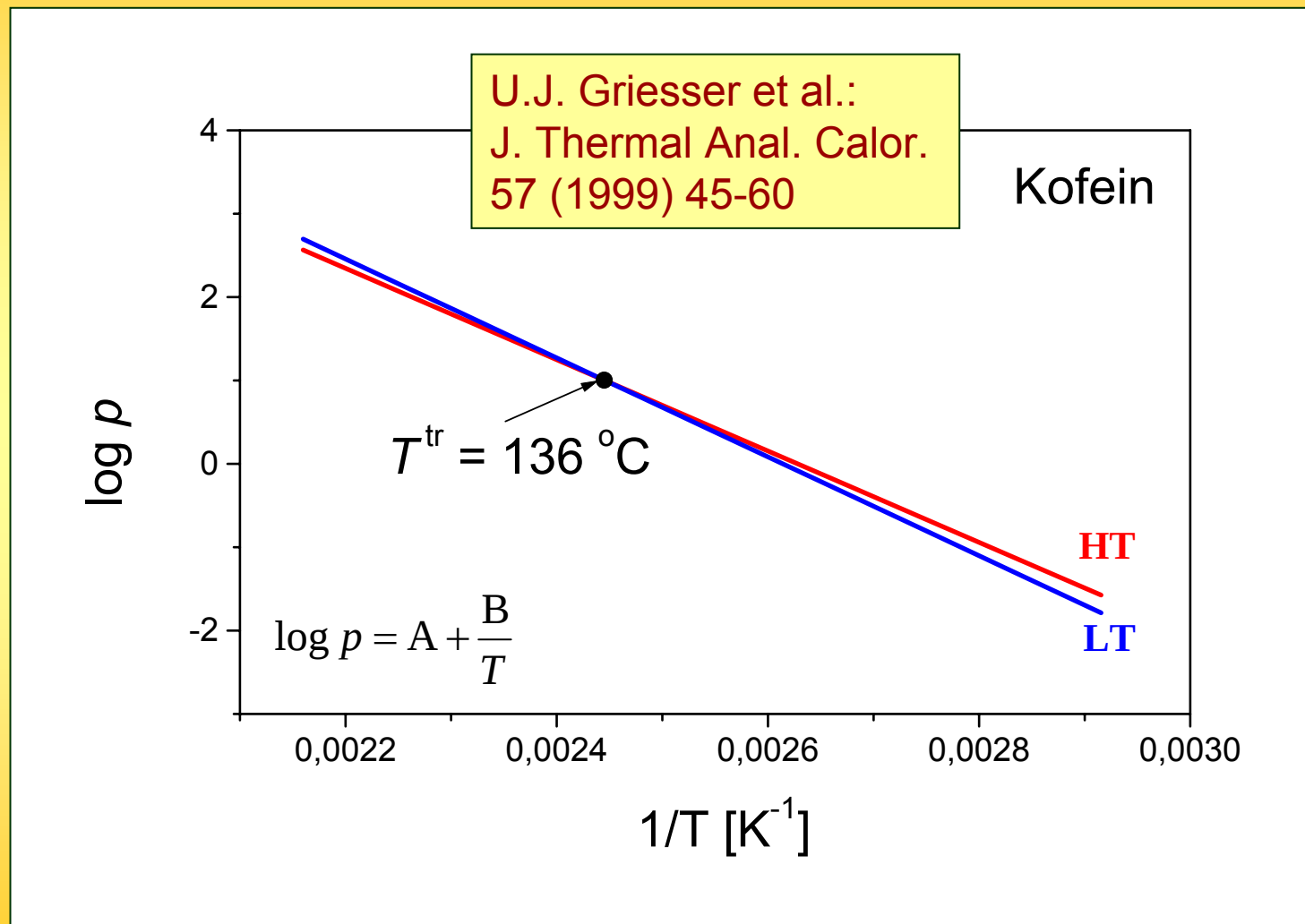
Clausius - Clapeyronova rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m^{\text{subl}}}{RT^2}$$

$$\log p = A + \frac{B}{T}$$

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \log T$$

Tenze nasycených par



Termodynamická data

C_{pm} Kalorimetrie (adiabatická, DSC)

ΔH_{sl} Kalorimetrie (spalovací, rozpouštěcí)

ΔH^{tr} Kalorimetrie (rozpouštěcí, DSC)

Teplotní závislost rozpustnosti

Teplotní závislost tenze nasycených par

S_m Kalorimetrie (měření teplotní závislosti
molární tepelné kapacity)

