

# **Základy chemické termodynamiky a kinetiky**

Učební texty pro studenty 2. ročníku oboru Materiálové inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství  
Fakulta strojního inženýrství  
Vysoké učení technické v Brně

Tyto texty byly připraveny pro studenty 2. ročníku oboru Materiálové inženýrství na FSI VUT v Brně a měly by usnadnit jejich přípravu ke zkoušce z předmětu Základy chemické termodynamiky a kinetiky.

V Brně, květen 2005, RNDr. Karel Maca, Dr.

## OBSAH:

|                                                                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Základní pojmy chemické termodynamiky</b>                                                                                           | <b>1</b>  |
| Klasifikace termodynamických systémů, proměnných a vztahů. Kritéria rovnováhy.                                                            |           |
| <b>2. Termodynamické zákony</b>                                                                                                           | <b>2</b>  |
| 1., 2. a 3. zákon termodynamiky                                                                                                           |           |
| <b>3. Termodynamické vztahy a proměnné</b>                                                                                                | <b>4</b>  |
| Obecná strategie pro odvození termodynamických vztahů. Termochemie.                                                                       |           |
| <b>4. Rovnováha v termodynamických systémech</b>                                                                                          | <b>8</b>  |
| Obecné kritérium a obecné podmínky pro odvození termodynamické rovnováhy.                                                                 |           |
| <b>5. Fázové diagramy. Jednosložkové heterogenní systémy</b>                                                                              | <b>15</b> |
| Jednosložkové fázové diagramy v (p,T) prostoru. Clausiova - Clapeyronova rovnice.                                                         |           |
| <b>6. Vícesložkové, homogenní nereagující systémy - roztoky</b>                                                                           | <b>18</b> |
| Parciální molární vlastnosti. Chemický potenciál ve vícesložkových systémech. Chování zředěných roztoků.                                  |           |
| <b>7. Vícesložkové heterogenní nereagující systémy</b>                                                                                    | <b>21</b> |
| Popis vícefázových, vícesložkových, nereagujících systémů. Podmínky rovnováhy.                                                            |           |
| <b>8. Fázové diagramy v reagujících a nereagujících systémech</b>                                                                         | <b>24</b> |
| <b>9. Podmínky rovnováhy v systémech se zakřivenými povrchy</b>                                                                           | <b>27</b> |
| Povrchové napětí. Young-Laplaceova rovnice. Kapilární jevy.                                                                               |           |
| <b>10. Kinetika a dynamika dějů v tuhé fázi.</b>                                                                                          | <b>31</b> |
| Difúze. Fickovy zákony. Arrheniův vztah. Transport v tuhých látkách.                                                                      |           |
| <b>11. Slinování.</b>                                                                                                                     | <b>34</b> |
| Termodynamika a kinetika slinování. Slinování v tuhé fázi a za přítomnosti kapalné fáze. Beztlaké slinování a slinování s použitím tlaku. |           |
| <b>12. Růst zrn</b>                                                                                                                       | <b>39</b> |
| Termodynamika a kinetika růstu zrn.                                                                                                       |           |
| <b>13. Elektrochemie</b>                                                                                                                  | <b>42</b> |
| Základní pojmy. Faradayův zákon. Výpočet pH.                                                                                              |           |
| <b>Použitá literatura</b>                                                                                                                 | <b>44</b> |

# 1. ZÁKLADNÍ POJMY CHEMICKÉ TERMODYNAMIKY

**TERMODYNAMIKA** je nauka o vzájemných přeměnách různých druhů energie (např. tepla a mechanické práce), o směru samovolných fyzikálních a chemických dějů (změny stavu systémů) a o rovnováhách.

## Termodynamika

- zkoumá makroskopické vlastnosti systémů ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ , ...)
- umožňuje např. posoudit, zda daná chemická reakce může proběhnout (za jakých podmínek) a jaký může být její výtěžek
- umožňuje např. stanovit tepelnou bilanci fyzikálních a chemických dějů
- nehovoří o tom, s jakou rychlostí reakce proběhne

## Termodynamický systém (soustava)

je část prostoru, od svého okolí oddělená skutečnými nebo myšlenkovými stěnami

## Klasifikace termodynamických systémů podle jejich vztahů ke svému okolí



## Klasifikace termodynamických systémů podle jejich chemického složení

Složení systému: počet nezávislých chemických individuí (prvků nebo sloučenin = složek)

## Klasifikace termodynamických systémů podle jejich fázového složení

Homogenní soustava (fáze): vlastnosti ve všech částech systému stejné, popř. spojitě se měnící

Heterogenní soustava: složena ze dvou či více homogenních oblastí (fází), na jejichž rozhraní se vlastnosti mění skokem

## Stav systému

je určen souhrnem jeho vlastností a je určen stavovými veličinami

Stavové veličiny ( $p$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $n$ , ...) jsou funkcí stavu, tzn., že nezávisí na způsobu, jakým se soustava do daného stavu dostala

*Extenzivní vlastnosti* ( $m$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $n$ , ...) – aditivní, dané součtem příspěvků jednotlivých částí soustavy

*Intenzivní vlastnosti* ( $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ,  $V_m$ , ...) – nejsou aditivní, nezávisí na látkovém množství.

Rozdíly těchto veličin uvnitř soustavy jsou příčinou termodynamických dějů, vedoucích k jejich vyrovnání a ustavení termodynamické rovnováhy

Počet stavových veličin nutných k úplnému popisu stavu systému roste s jeho složitostí, tzn. s rostoucím počtem složek ( $s$ ) a fází ( $f$ ).

Například k úplnému popisu stavu jednosložkové, jednofázové soustavy ( $s=1$ ,  $f=1$ ) je potřeba (kromě množství látky) pouze dvou stavových veličin

## **Termodynamický děj a rovnováha**

Termodynamický děj probíhá, mění –li se stav systému

Termodynamická rovnováha nastane, nemění-li se složení ani ostatní stavové veličiny s časem

Reverzibilní (vratný) děj – v jeho průběhu je systém neustále v rovnováze s okolím.

Ireverzibilní (nevratný) děj – jakýkoliv jiný než reverzibilní přechod systému z jednoho stavu do druhého

## **2. NULTÝ, PRVNÍ, DRUHÝ (A TŘETÍ) ZÁKON (VĚTA) TERMODYNAMIKY**

jsou základními axiomy termodynamiky, postulovanými na základě dlouhodobé zkušenosti a pozorování

### **Nultá termodynamická věta**

Jsou-li dvě tělesa v tepelné rovnováze s tělesem třetím, jsou v rovnováze i mezi sebou

Tato věta říká, je možno nalézt a používat „třetí“ těleso jako standard (teploměr) a s jeho pomocí srovnávat teploty jiných těles, bez nutnosti dávat tato tělesa do kontaktu

Tato dodatečná logická myšlenka činí smysluplným pojem teploty: každé těleso, které je ve stavu tepelné rovnováhy má objektivně měřitelnou vlastnost zvanou teplota

### **Měření teploty**

využívá vlastností, které se s teplotou plynule a reprodukovatelně mění:

- délkové (objemové) změny ( $\beta=3 \alpha$ )
- elektrický odpor
- termoelektrické napětí
- ...

#### *Celsiova stupnice*

0°C – teplota tání ledu za normálního tlaku (101 325 Pa)

100°C – teplota varu vody za normálního tlaku

#### *Kelvinova stupnice*

Teplota trojného bodu vody je 273,16 K

Teplota 0°C = 273,15 K

$$\left. \begin{array}{l} 0^{\circ}\text{C} - \text{teplota tání ledu za normálního tlaku (101 325 Pa)} \\ 100^{\circ}\text{C} - \text{teplota varu vody za normálního tlaku} \\ \\ \text{Kelvinova stupnice} \\ \text{Teplota trojného bodu vody je 273,16 K} \\ \text{Teplota } 0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K} \end{array} \right\} T[\text{K}] = t[^{\circ}\text{C}] + 273,15$$

### **Druhy energie v systémech a při jejím přenosu mezi systémy**

Vnitřní energie – souhrn potenciální a kinetické energie spojené s náhodným pohybem atomů nebo molekul systému

Teplo – energie přinesená do systému (kladná) z tělesa teplejšího nebo odvedená ze systému (záporná) na těleso chladnější beze změny objemu systému

Práce – energie přinášena z jednoho systému do druhého formou změny objemu proti působení vnějších sil bere se jako kladná, pokud se objem se zvětšuje)

Výpočet práce vykonané systémem:

$$dW = F \cdot ds = p \cdot S \cdot ds = p \cdot dV$$

$$W = \int dW = \int p dV$$

Př.: Jak v p-V diagramu ukážete, že práce není stavová funkce?

### **První termodynamická věta**

vyjadřuje zákon zachování energie v termodynamických systémech

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - p dV$$

Př.: Jak se mění vnitřní energie při následujících dějích?

- izochorický děj
- izobarický děj
- izotermický děj
- adiabatický děj
- cyklický děj
- volná expanze

### **Druhá termodynamická věta**

rozšiřuje formulaci 1.VT (která sumarizuje energetické bilance termodynamických dějů) o určení směru, druhu a možnosti těchto dějů, tzn., že určuje, které děje mohou při dané teplotě, tlaku a koncentraci probíhat samovolně, tzn. bez spotřeby vnější práce

Rozdíl mezi teplem a prací spočívá v tom, že práce je uspořádaná (makroskopická) forma přenosu energie, zatímco teplo je neuspořádaná (mikroskopická) forma přenosu energie. Tento rozdíl má za následek fakt, že přeměna práce v teplo není omezena žádnými podmínkami, ale naopak je tato přeměna omezena druhou větou termodynamickou:

Nelze sestavit periodicky pracující stroj, který by pouze odebíral tepelnému zásobníku teplo a konal rovnocennou práci (aniž by část tepla předával chladnějšímu tělesu)

Další (ekvivalentní) formulace II. VT:

- nelze přeměnit teplo samovolným dějem na ekvivalentní práci
- nelze dosáhnout teploty 0 Kelvin
- účinnost nejúčinnějšího možného kruhového děje - Carnotova cyklu- je vždy menší než 1

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} < 1$$

- teplo má integrační faktor  $\frac{1}{T}$ , takže  $\oint \frac{1}{T} \delta Q = 0 \Rightarrow$  definice entropie:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

- v uzavřených systémech entropie buď roste (nevratné děje) nebo se nemění (vratné děje)

*Entropie je spojovníkem mezi termodynamikou a statistikou:*

Existují dvě ekvivalentní cesty, jak definovat změny entropie v systému

1) makroskopicky:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

2) mikroskopicky - počítáním možností, jak mohou být uspořádány atomy nebo molekuly v systému

### Třetí termodynamická věta

Při teplotě  $T = 0 \text{ K}$  je  $S = 0 \text{ J/K} \Rightarrow$  entropie je jediná energiová stavová funkce, jejíž hodnotu lze určit absolutně

## 3. TERMODYNAMICKÉ VZTAHY A PROMĚNNÉ.

### TDM potenciály uzavřených systémů

I.VT:  $dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - p dV$

II.VT:  $\delta Q = T dS$

I. + II.VT:  $dU = T dS - p dV,$

$U = U(S, V)$

Vnitřní energie je TDM potenciál (= stavová funkce) s vnějšími parametry  $S$  a  $V$ . Vnější parametry jsou ty fyzikální vlastnosti, které dokážeme ovládat (např. držet konstantní)

Přechod k TDM potenciálům s jinými vnějšími parametry (Legendrova transformace):

$$dU = T dS - p dV - d(pV) + p dV + V dp$$

$$d(U + pV) = dH = T dS + V dp,$$

$$H = H(S, p),$$

$$H = U + pV$$

$$dH = T dS + V dp + d(TS) - T dS - S dT$$

$$d(H - TS) = dG = -S dT + V dp,$$

$$G = G(T, p),$$

$$G = H - TS$$

$$dU = T dS - p dV + d(TS) - T dS - S dT$$

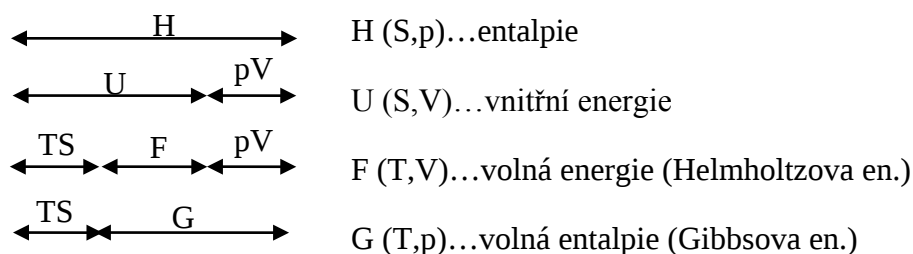
$$d(U - TS) = dF = -S dT - p dV,$$

$$F = F(T, V),$$

$$F = U - TS$$

Př.: jak lze odvodit  $dF$  z  $dG$ ?

Schéma znázornění vztahů mezi různými termodynamickými energiemi



### TERMOCHEMIE

dává odpověď na 2 základní otázky:

1. Jak se změní teplota systému při dodání určitého tepla? (tepelné kapacity)
2. Jaké tepelné efekty doprovází danou chemickou reakci (změnu skupenství, vznik či zředování roztoků, ...)? (reakční tepla)

### Tepelné kapacity

Def.: Tepelná kapacita udává množství tepla potřebné k ohřátí daného množství látky o  $1^\circ\text{C}$

Měrná tepelná kapacita:  $c = \Delta Q / (m \cdot \Delta T) \text{ [J/(kg} \cdot \text{K)]}$

Molární tepelná kapacita:  $C = \Delta Q / (n \cdot \Delta T) \text{ [J/(mol} \cdot \text{K)]}$

střední tepelná kapacita: průměrná hodnota v určitém teplotním intervalu  $\Delta T = T_2 - T_1$   
 pravá tepelná kapacita: hodnota tepelné kapacity platná přesně při dané teplotě ( $\Delta T \rightarrow 0$ )

Př: jaký je vztah mezi  $c$  a  $C$ ?  $n = m/M \Rightarrow C = c \cdot M$  - pozor na jednotky,  $M$  je tabelováno v g/mol !

### Tepelné kapacity za konstantního objemu a tlaku

$$dU = TdS - pdV = \delta Q - pdV, \quad V = \text{konst.} \Rightarrow dU = C_V dT$$

$$dH = TdS + Vdp = \delta Q + Vdp, \quad p = \text{konst.} \Rightarrow dH = C_p dT$$

Spousta fyzikálně-chemických dějů probíhá při konstantním tlaku, proto má entalpie často význam tepla (uvolněného nebo spotřebovaného při ději)

Pro ideální plyn platí  $C_p - C_V = R$  - odvození

Dulong – Petitovo pravidlo:  $C_{\text{tuhých prvků}} = 25\text{--}26 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Př: Kovu byla naměřena  $c = 0,0323 \text{ cal/g}\cdot\text{K}$ . O který kov šlo?

Neuman-Koppovo pravidlo:  $C_{A_x B_y} = x \cdot C_A + y \cdot C_B$

Využíváno např. v metalurgii a slévárenství k odhadu tepelných kapacit struzek

### Závislost tepelných kapacit na teplotě

Teplota má na hodnotu tepelných kapacit značný vliv, který se zjišťuje kalorimetrickými či spektrálními měřeními

$$\Delta Q_{\text{mol}} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

Časté vyjádření závislosti tepelné kapacity na teplotě:

$$C_p(T) = a + b \cdot T$$

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + c' \cdot T^3 + \dots$$

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$$

### REAKČNÍ TEPLA

Def.: Reakční teplo je množství tepla, které si systém při reakci vymění s okolím

Většina chemických reakcí probíhá za stálého tlaku, proto bývá reakční teplo charakterizováno většinou změnou entalpie

$$dH = TdS + Vdp, \quad p = \text{konst.} \Rightarrow dH = \delta Q$$

$\Delta H > 0 \Rightarrow$  entalpie produktů vyšší než výchozích látek  
endotermní reakce (děj)

$\Delta H < 0 \Rightarrow$  entalpie produktů nižší než výchozích látek  
exotermní reakce (děj)

Absolutní hodnoty entalpie (stejně jako vnitřní energie) látek nejsou známy, proto se hodnota entalpie určuje ve vztahu k entalpii látky v přesně definovaném **standardním stavu**

Standardní stav plynů: ideální plyn při  $p = 101\,325\text{ Pa}$  a udané teplotě (nejčastěji  $298,15\text{ K}$ )

Standardní stav kapalin: kapalina za tlaku  $p = 101\,325\text{ Pa}$  a při udané teplotě

Standardní stav tuhých látek: nejstálější tuhá modifikace za tlaku  $p = 101\,325\text{ Pa}$  a při udané teplotě

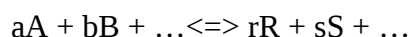
Entalpie látky  $A$  při teplotě  $T$ :  $(\Delta H^0_T)_A$

Otázka: Jaká je entalpie prvků ve standardním stavu?

**Slučovací teplo:** je množství tepla, které si vymění systém s okolím při reakci, při níž vznikne 1 mol uvažované látky přímo z prvků (vše ve standardních stavech) - sluč. tepla látek jsou tabelovaná

Otázka: Jaké je slučovací teplo prvků?

### Výpočet reakčního tepla chemické reakce



$$(\Delta H^0_{T_0})_r = r \cdot (\Delta H^0_{T_0})_{\text{sluč.},R} + s \cdot (\Delta H^0_{T_0})_{\text{sluč.},S} - a \cdot (\Delta H^0_{T_0})_{\text{sluč.},A} - b \cdot (\Delta H^0_{T_0})_{\text{sluč.},B}$$

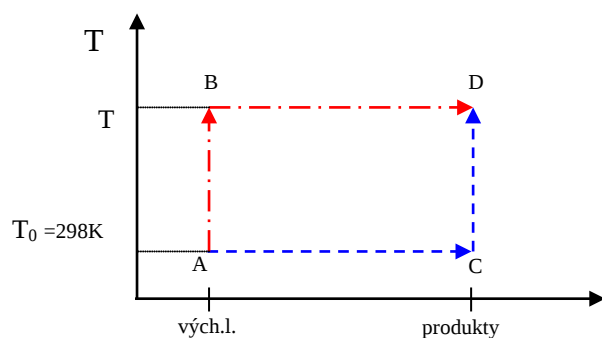
$$(\Delta H^0_{T_0})_r = \sum_{j=\text{produkty}} n_j (\Delta H^0_{T_0})_{\text{sluč.},j} - \sum_{i=\text{vych.l.}} n_i (\Delta H^0_{T_0})_{\text{sluč.},i}$$

Některé zákony termochemie:

1. VTCh (Lavoiser a Laplace, 1780): Reakční teplo při průběhu vratné chemické reakce zleva doprava a ve směru opačném se liší jen znaménkem

2. VTCh (Hessův zákon, 1840): Celkové reakční teplo libovolné reakce je stejné bez ohledu na to, proběhne-li reakce najednou nebo po etapách

### Závislost reakčního tepla na teplotě – Kirchhoffova rovnice



Chceme spočítat reakční teplo při teplotě  $T$  ( $B \rightarrow D$ )  
Protože platí 2.VTCh, je jedno, zda se systém ze stavu  $A$  do stavu  $D$  dostane přes bod  $C$  (reakce proběhne za teploty  $T_0$  a pak se produkty zahřejí), nebo přes  $B$  (nejdříve se zahřejí výchozí látky a poté proběhne reakce)

$$(\Delta H^0_{T_0})_r + \sum_{j=\text{produkty}} n_j \int_{T_0}^T C_{p,j} dT = (\Delta H^0_T)_r + \sum_{i=\text{vych.l.}} n_i \int_{T_0}^T C_{p,i} dT$$

## Kirchhoffova rovnice – integrální tvar

$$(\Delta H_{T_1}^0)_r = (\Delta H_{T_0}^0)_r + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p dT, \text{ kde } (\Delta H_{T_0}^0) = \sum_{j=\text{prod.}} n_j (\Delta H_{T_0}^0)_{\text{sluč.},j} - \sum_{i=\text{vých. l.}} n_i (\Delta H_{T_0}^0)_{\text{sluč.},i}$$

$$\Delta C_p = \sum_{j=\text{prod.}} n_j C_{p,j} - \sum_{i=\text{vých. l.}} n_i C_{p,i}$$

Pro nejčastější typ závislosti měrného tepla na teplotě  $C_p = a + bT + cT^{-2}$  :

$$(\Delta H_{T_1}^0)_r = (\Delta H_{T_0}^0)_r + \Delta a \cdot (T_1 - T_0) + \frac{1}{2} \Delta b \cdot (T_1^2 - T_0^2) - \Delta c \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1)$$

### Příklad:

Vypočítejte tepelnou bilanci reakce  $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{Mn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  při teplotě 1000K.

| Sloučenina           | $(\Delta H_{298}^0)_{\text{sluč}}$<br>[kcal / mol] | $C = a + bT + cT^{-2}$ |                             |                    | tepl. rozsah |
|----------------------|----------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------|
|                      |                                                    | a [cal/K·mol]          | b [cal/K <sup>2</sup> ·mol] | c [cal·K/mol]      |              |
| MnO <sub>2</sub> (s) | -124,3                                             | 16,60                  | $2,44 \cdot 10^{-3}$        | $-3,88 \cdot 10^5$ | 298 – 1000 K |
| H <sub>2</sub> (g)   |                                                    | 6,52                   | $0,78 \cdot 10^{-3}$        | $0,12 \cdot 10^5$  | 298 – 3000 K |
| Mn(s)                |                                                    | 6,03                   | $3,56 \cdot 10^{-3}$        | $-0,44 \cdot 10^5$ | 298 – 1410 K |
| H <sub>2</sub> O(g)  | -57,795                                            | 7,17                   | $2,56 \cdot 10^{-3}$        | $0,08 \cdot 10^5$  | 298 – 2500 K |

### Řešení:

$$(\Delta H_{298}^0)_r = -2 \cdot 57,795 - (-124,3) = +8,71 \text{ kcal/mol}_{\text{Mn}}$$

$$\Delta a = 2 \cdot 7,17 + 6,03 - (2 \cdot 6,52 + 16,60) = -9,27 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}_{\text{Mn}}$$

$$\Delta b = [2 \cdot 1,56 + 3,56 - (2 \cdot 0,78 + 2,44)] \cdot 10^{-3} = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ cal/K}^2 \cdot \text{mol}_{\text{Mn}}$$

$$\Delta c = [2 \cdot 0,08 - 0,44 - (2 \cdot 0,12 - 3,88)] \cdot 10^5 = 3,36 \cdot 10^5 \text{ cal} \cdot \text{K/mol}_{\text{Mn}}$$

$$(\Delta H_{T}^0)_r = (\Delta H_{298}^0)_r + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b \cdot (T^2 - 298^2) - \Delta c \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$(\Delta H_{1000}^0)_r = 8710 - 9,27 \cdot 702 + 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot (1000 \cdot 10^3 - 88,8 \cdot 10^3) - 336 \cdot 10^3 \cdot (1 \cdot 10^{-3} - 3,36 \cdot 10^{-3})$$

$$= 8710 - 6508 + 2132 + 793 = 5127$$

$$(\Delta H_{1000}^0)_r = 5127 \text{ cal/mol}_{\text{Mn}}$$

### Diferenciální tvar Kirchhoffovy rovnice:

$$d(\Delta H_{T}^0) = \Delta C_p dT = (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT$$

po obecné integraci  $(\Delta H_{T}^0)_r = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot \frac{1}{T} + I_H \quad (2)$

### Řešení předchozího příkladu s využitím vztahu (2)

Výpočet integrační konstanty se provádí nejčastěji pro teplotu 298K.

$$8710 = -9,27 \cdot 298 + 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 3,36 \cdot 10^5 / 298 + I_H$$

$$I_H = 8710 + 2762 - 208 + 1128 = 12392$$

$$(\Delta H^0_T)_r = -9,27 \cdot T + 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 3,36 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T} + 12392$$

$$(\Delta H^0_{1000})_r = -9270 + 2340 - 336 + 12392 = 5126$$

$$(\Delta H^0_{1000})_r = 5\,126 \text{ cal/mol Mn}$$

## 4. ROVNOVÁHA V TERMODYNAMICKÝCH SYSTÉMECH

### ZÁVISLOST ENTROPIE NA TEPLOTĚ

$$\text{II.VT: } \delta Q = T dS \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$p = \text{konst.} \Rightarrow dS = \frac{C_p dT}{T}$$

Pro chemickou reakci, jejíž zúčastněné látky mají závislosti měrného tepla na teplotě

$$\underline{C_p = a + bT + cT^{-2}}$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}}{T} \right) dT$$

$$(\Delta S^0_{T_1})_r = (\Delta S^0_{T_0})_r + \Delta a \cdot \ln \frac{T_1}{T_0} + \Delta b \cdot (T - T_0) - \frac{1}{2} \Delta c \cdot \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right)$$

 (3)

### Změna Gibbsovy energie při samovolných dějích

$$\text{II.VT: } T dS \geq \delta Q \Rightarrow \delta Q - T dS \leq 0$$

$$dG = dH - d(TS) = dU + d(pV) - T dS - S dT = \delta Q - p dV + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$\text{pro } T, p = \text{konst.: } dG = \delta Q - T dS \leq 0$$

$$\underline{dG \leq 0}$$

## ZÁVISLOST GIBBSOVY ENERGIE NA TEPLOTĚ

1. Výpočtem z hodnot entalpie a entropie

$$(\Delta G_T^0)_r = (\Delta H_T^0)_r - T(\Delta S_T^0)_r \quad (4)$$

a dosazením ze vztahů (1) a (3)

2. Obecná závislost  $(\Delta G_T^0)_r = f(T)$

Srovnáním níže uvedených vztahů

$$dG = -S dT + V dp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{takovýto vztah je platný pro každý totální diferenciál})$$

$$\text{dostaneme } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$(\Delta G_T^0)_r = (\Delta H_T^0)_r - T(\Delta S_T^0)_r = (\Delta H_T^0)_r + T \left( \frac{\partial (\Delta G_T^0)_r}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \quad \text{využijeme faktu, že } \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\frac{\partial \Delta G}{\partial T} T - \Delta G}{T^2}$$

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \Rightarrow \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \Delta H \delta T$$

Pro nejčastější typ závislosti měrného tepla na teplotě  $C_p = a + bT + cT^{-2}$  a s využitím (2)

$$\int \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} dT = \int -\frac{\Delta a T + 0,5 \Delta b T^2 - \Delta c / T + I_H}{T^2} dT$$

$$(\Delta G_{T}^0)_r = -\Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c / T + I_H + I_G \cdot T \quad (5)$$

Integrační konstanta  $I_H$  se vypočte ze vztahu (2) dosazením slučovacích tepel a teploty 298K, integrační konstanta  $I_G$  se vypočte ze vztahu (5), když

$$(\Delta G_{298}^0)_r = (\Delta H_{298}^0)_r - 298 \cdot (\Delta S_{298}^0)_r$$

**Příklad:**

Vypočtete závislost Gibbsovy energie na teplotě u reakce  $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{Mn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  a spočítejte její hodnotu při teplotě 1000K -  $(\Delta G^0_{1000})_r$ .

| Sloučenina           | $(\Delta H^0_{298})_{\text{slu}}$ | $S^0_{298}$ | $C = a + bT + cT^{-2}$ |                             |                    |                     |
|----------------------|-----------------------------------|-------------|------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------|
|                      | $\bar{c}$<br>[kcal/mol]           | [cal/mol·K] | a [cal/K·mol]          | b [cal/K <sup>2</sup> ·mol] | c [cal·K/mol]      | tepl. rozsah<br>[K] |
| MnO <sub>2</sub> (s) | -124,3                            | 12,7        | 16,60                  | $2,44 \cdot 10^{-3}$        | $-3,88 \cdot 10^5$ | 298– 1000 K         |
| H <sub>2</sub> (g)   |                                   | 31,21       | 6,52                   | $0,78 \cdot 10^{-3}$        | $0,12 \cdot 10^5$  | 298– 3000 K         |
| Mn(s)                |                                   | 7,65        | 6,03                   | $3,56 \cdot 10^{-3}$        | $-0,44 \cdot 10^5$ | 298– 1410 K         |
| H <sub>2</sub> O(g)  | -57,795                           | 45,11       | 7,17                   | $2,56 \cdot 10^{-3}$        | $0,08 \cdot 10^5$  | 298– 2500 K         |

**Řešení:**

$$(\Delta H^0_{298})_r = -2 \cdot 57,795 - (-124,3) = +8,71 \text{ kcal/mol}_{\text{Mn}}$$

$$(\Delta S^0_{298})_r = 2 \cdot 45,11 + 7,65 - (2 \cdot 31,21 + 12,7) = 22,75 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}_{\text{Mn}}$$

$$(\Delta G^0_{298})_r = (\Delta H^0_{298})_r - 298 \cdot (\Delta S^0_{298})_r = 8710 - 298 \cdot 22,75 = 1\,930 \text{ cal/mol}_{\text{Mn}}$$

**Za pokojové teploty** by byla potřeba dodat teplo, entropie by se zvýšila, ale přesto **reakce není termodynamicky pravděpodobná**

$$\Delta a = 2 \cdot 7,17 + 6,03 - (2 \cdot 6,52 + 6,60) = -9,27 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}_{\text{Mn}}$$

$$\Delta b = [2 \cdot 2,56 + 3,56 - (2 \cdot 0,78 + 2,44)] \cdot 10^{-3} = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ cal/K}^2 \cdot \text{mol}_{\text{Mn}}$$

$$\Delta c = [2 \cdot 0,08 - 0,44 - (2 \cdot 0,12 - 3,88)] \cdot 10^5 = 3,36 \cdot 10^5 \text{ cal} \cdot \text{K/mol}_{\text{Mn}}$$

$$(\Delta H^0_T)_r = (\Delta H^0_{298})_r + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b \cdot (T^2 - 298^2) - \Delta c \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\begin{aligned} (\Delta H^0_{1000})_r &= 8710 - 9,27 \cdot 702 + 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot (1000 \cdot 10^3 - 88,8 \cdot 10^3) - 336 \cdot 10^3 \cdot (1 \cdot 10^{-3} - 3,36 \cdot 10^{-3}) \\ &= 8710 - 6508 + 2132 + 793 = 5\,127 \text{ cal/mol}_{\text{Mn}} \end{aligned}$$

$$\left( \Delta S^0_T \right)_r = \left( \Delta S^0_{298} \right)_r + \Delta a \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta b \cdot (T - 298) - \frac{1}{2} \Delta c \cdot \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

$$\begin{aligned} (\Delta S^0_{1000})_r &= 22,75 - 9,27 \cdot 1,21 + 4,68 \cdot 10^{-3} \cdot 702 + 1,68 \cdot 10^5 \cdot 1,03 \cdot 10^{-5} = 22,75 - 11,22 + 1,64 \\ &= 22,75 - 11,22 + 3,29 + 1,73 = 16,55 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}_{\text{Mn}} \end{aligned}$$

$$(\Delta G^0_{1000})_r = (\Delta H^0_{1000})_r - 1000 \cdot (\Delta S^0_{1000})_r = 5127 - 16550 = -11\,423 \text{ cal/mol}_{\text{Mn}}$$

**Při teplotě 1000 K** by dodané teplo bylo asi o 40% menší než při pokojové, entropie by vzrostla o něco méně, a reakce **by proběhla**.

Abychom určili, na jakou minimální teplotu je třeba systém zahřát, aby reakce proběhla, musíme znát teplotní závislost Gibbsovy energie. První přiblížení by přinesla lineární aproximace, přesnější vyjádření však není o moc složitější:

$$(\Delta G^0_T)_r = -\Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c / T + I_H + I_G \cdot T$$

Výpočet integrační konstanty  $I_H$  se provádí pro známé  $(\Delta H^0_{298})_r = 8\,710 \text{ cal/mol}_{Mn}$ :

$$(\Delta H^0_T)_r = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot \frac{1}{T} + I_H$$

$$8710 = -9,27 \cdot 298 + 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 3,36 \cdot 10^5 / 298 + I_H$$

$$I_H = 8710 + 2762 - 208 + 1128 = 12392 \text{ cal}$$

Výpočet integrační konstanty  $I_G$  opět pro známé  $(\Delta G^0_{298})_r = 1\,930 \text{ cal/mol}_{Mn}$ :

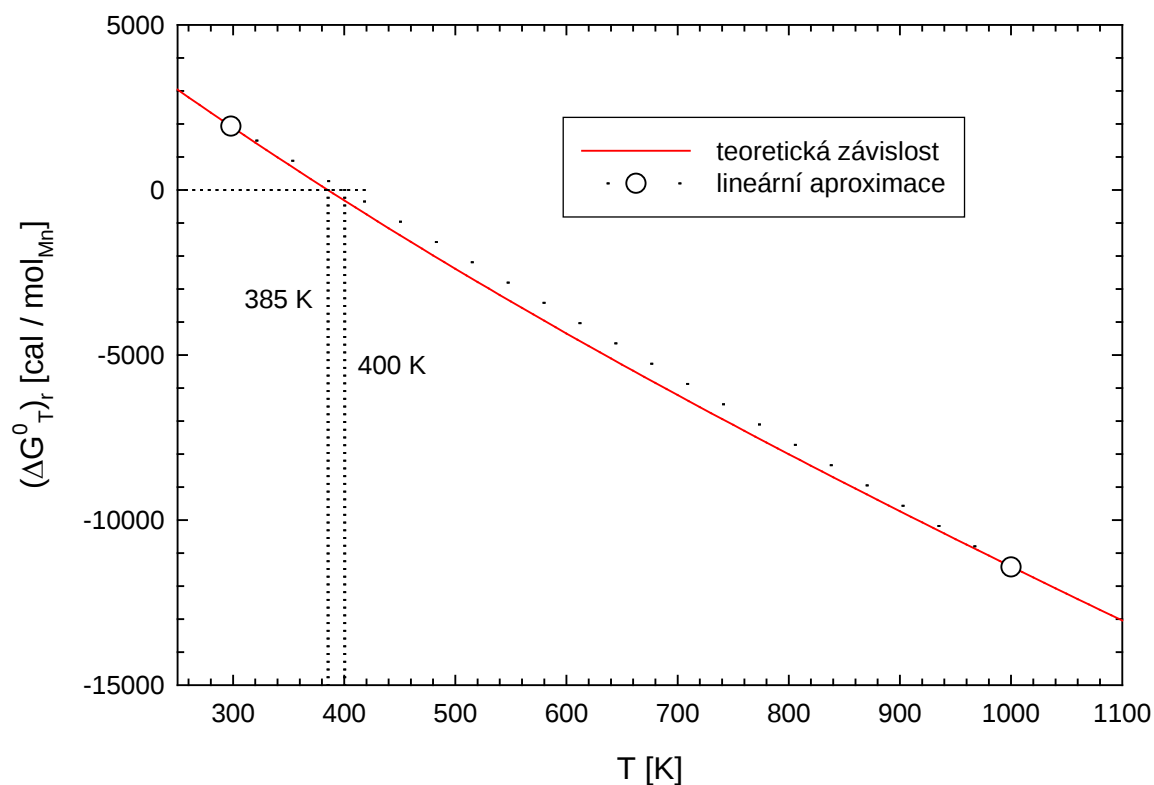
$$(\Delta G^0_T)_r = -\Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c / T + I_H + I_G \cdot T$$

$$1930 = +9,27 \cdot 298 \cdot \ln 298 - 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 1,68 \cdot 10^5 / 298 + 12392 + I_G \cdot 298$$

$$I_G = 1/298 \cdot (1930 - 15738 + 208 + 564 - 12392) = -85,33 \text{ cal/K}$$

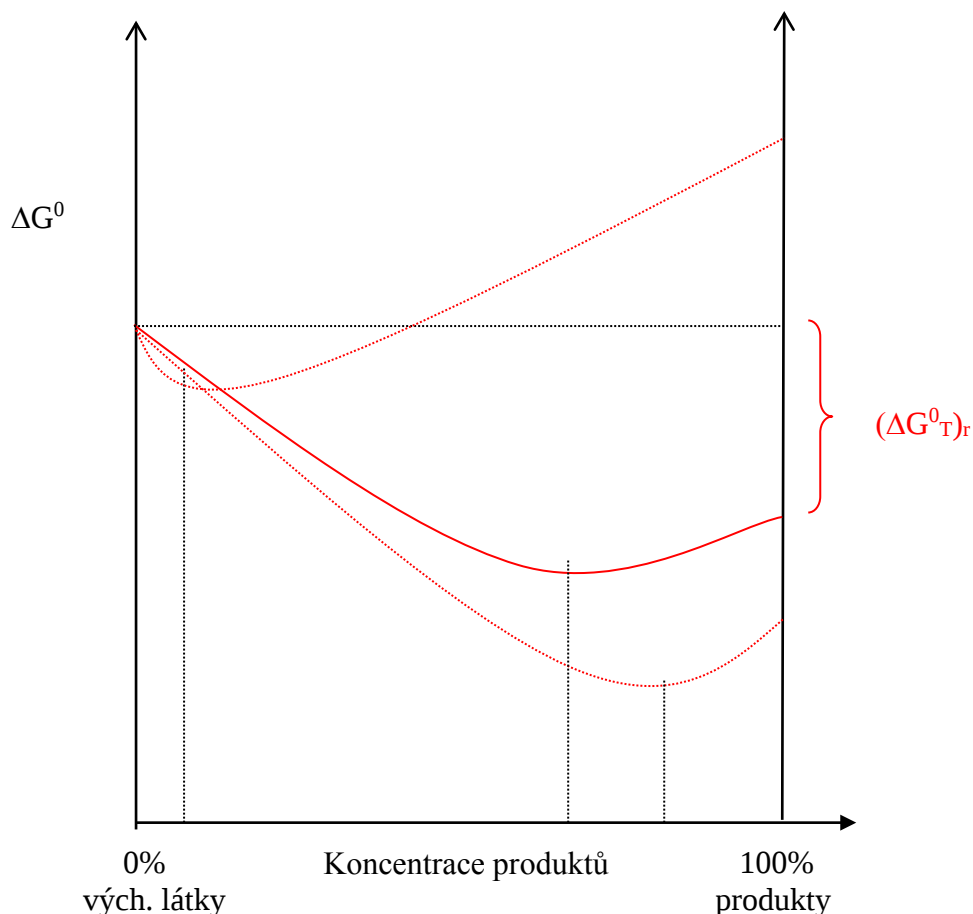
$$(\Delta G^0_T)_r = 9,27 \cdot T \cdot \ln T - 2,34 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,68 \cdot 10^5 / T + 12392 - 85,33 \cdot T$$

$$(\Delta G^0_{1000})_r = 64035 - 2340 - 168 + 12392 - 85330 = -11\,411 \text{ cal/mol}_{Mn}$$



Výpočty Gibbsovy energie mají značný praktický význam, neboť umožňují zjišťovat, jak dalece jsou reakce za uvažovaných podmínek termodynamicky schůdné.

Reakce probíhají tím úplněji, čím zápornější je hodnota reakční změny Gibbsovy energie.



## CHEMICKÝ POTENCIÁL

Vztahy dosud odvozované a používané se týkaly uzavřených systémů. Ovšem v uzavřených systémech, ve kterých dochází ke změnám složení (např. výše zmiňované chemické reakce), tyto vztahy nejsou jednoznačné:

Př. č. 1: V uzavřeném systému za konstantního tlaku a teploty probíhá chemická reakce, Gibbsova energie by měla být konstantní ( $dG = -SdT + Vdp$ ), ona však klesá

Př. č. 2: V izolovaném systému ( $dU = 0$ ) probíhá chemická reakce za konstantního objemu, entropie by měla být konstantní ( $dU = TdS - pdV$ ), ona však roste

V uzavřených systémech, ve kterých dochází ke změnám složení, a v otevřených systémech nestačí dvě proměnné k určení stavu

$$G = f(p, T, n_i)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i \dots \dots \dots \text{chemický potenciál}$$

Chemické potenciály vystihují závislost Gibbsovy energie dané fáze na změnách jejího složení.

Chemický potenciál  $\mu_i$  udává množství energie, o kterou se změní Gibbsova energie dané fáze, když přijme 1 mol  $i$ -té složky, při zachování konstantního tlaku, teploty a látkového množství ostatních složek.

Za konstantní teploty a tlaku platí:

$$dG = \sum_{i=1}^s \mu_i dn_i$$

$$\sum_{i=1}^s \mu_i dn_i = 0 \quad \text{v rovnováze}$$

Podobně jako u ostatních termodynamických potenciálů není známá absolutní hodnota chemického potenciálu, počítá se shodnotou vyjádřenou vzhledem k chemickému potenciálu standardního stavu dané složky ( $\mu^0$ )

### Aktivity a aktivitní koeficienty

**Aktivita** vyjadřuje aktivní koncentraci složky  $i$ , tj. skutečný podíl atomů/molekul, které se mohou efektivně podílet na reakcích a nejsou v systému jakkoli vázány

- je dána závislostí

$$\mu_i = RT \ln \lambda_i \quad \begin{array}{l} \mu_i - \text{chemický potenciál složky } i \text{ v systému} \\ \lambda_i - \text{absolutní aktivita složky } i \text{ v systému} \end{array}$$

Relativní aktivita  $a_i$  je rozdíl chemických potenciálů složky  $i$  v roztoku a ve stand. stavu

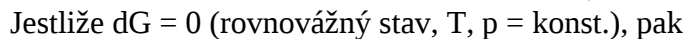
$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0}$$

### Aktivitní koeficient

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad \text{x}_i \text{ je molární zlomek složky } i \text{ v roztoku}$$

Molární aktivní koeficient  $\frac{a_i}{c_i}$  ( $c_i$  koncentrace složky  $i$  v roztoku)

Uzavřená soustava (konst.  $T$ ,  $p$ ):



$$dG = \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \dots + \mu_R dn_R + \mu_S dn_S = 0$$

definujeme:  $d\lambda$  (tzv. reakční obrát) =  $-dn_B/b = -dn_C/c = \dots = +dn_R/r = +dn_S/s$

V rovnováze nepřibývají ani neubývají reaktanty

$$\frac{dG}{d\lambda} = (r\mu_R + s\mu_S + \dots - b\mu_B - c\mu_C - \dots) = 0$$

$$\text{dosazení: } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0}$$

$$r\mu_R^0 + rRT \ln a_R + s\mu_S^0 + sRT \ln a_S + \dots = b\mu_B^0 + bRT \ln a_B + c\mu_C^0 + cRT \ln a_C + \dots$$

$$-(r\mu_R^0 + s\mu_S^0 + \dots - b\mu_B^0 - c\mu_C^0 - \dots = -\Delta G^0 = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdot \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots}_{rovn.} = RT \ln K_a$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[ \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{rown}}$$

## 5. FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

Stručné opakování z úvodní kapitoly:

**Homogenní soustava:** vlastnosti ve všech částech systému stejné,  
popř. spojitě se měnící => **1 fáze**

**Heterogenní soustava:** složena ze dvou či více homogenních oblastí (fází),  
na jejichž rozhraní se vlastnosti mění skokem => **více než 1 fáze**

**Složení systému:** počet nezávislých chemických individuí (= počet složek)

### PODMÍNKY ROVNOVÁHY V HETEROGENNÍ UZAVŘENÉ SOUSTAVĚ

Označování složek a fází:

**Složky:** A, B, C, .... s      **Fáze:** I, II, III, ..... f

Při ustavení rovnováhy platí:

**Tepelná rovnováha:**  $T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^f$

**Mechanická rovnováha:**  $p^I = p^{II} = p^{III} = \dots = p^f$

**Chemická rovnováha:**  $n^I + n^{II} + n^{III} + \dots n^f = \text{konst} \Rightarrow \sum dn^i = 0$

**Energetická rovnováha:**  $dG = 0$

Z podmínky chemické a energetické rovnováhy lze odvodit, že v rovnováze platí

$$\mu_A^I = \mu_A^{II} = \mu_A^{III} = \dots \mu_A^f$$

$$\mu_B^I = \mu_B^{II} = \mu_B^{III} = \dots \mu_B^f, \dots$$

$$\mu_S^I = \mu_S^{II} = \mu_S^{III} = \dots \mu_S^f$$

**Chemické potenciály téže složky jsou v rovnováze stejné ve všech fázích**

### GIBBSŮV FÁZOVÝ ZÁKON

je jedním z nejobecnějších zákonů fyzikální chemie, který určuje, kolik intenzivních parametrů ( $p$ ,  $T$ ,  $n_i$ ) lze v systému nezávisle měnit, aniž se změní složení systému, tj. aniž některá složka zanikne

v...počet stupňů volnosti (počet proměnných minus počet vazeb mezi nimi)

f...počet fází

s...počet složek zmenšený o počet možných chem. reakcí mezi nimi

Počet proměnných: složení každé fáze + teplota a tlak =>  $f \cdot s + 2$

Počet vazeb mezi nimi: rovnost chem. potenciálů v každé fázi:  $s \cdot (f - 1)$

konstantní počet molů každé fáze:  $f$

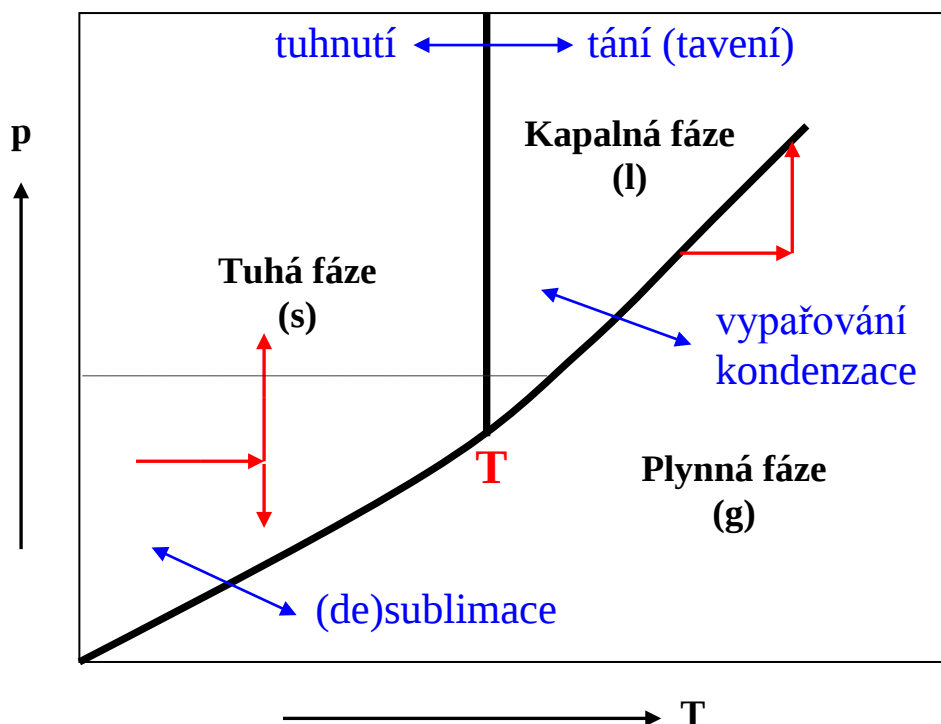
$$v = f \cdot s + 2 - s \cdot (f - 1) - f = s - f + 2$$

$$v = s - f + 2$$

## JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

### Fázový diagram jednosložkové soustavy

$v = 1 - f + 2 = 3 - f \Rightarrow$  maximální počet koexistujících fází je 3



**Fázová přeměna** je fyzikální děj, při němž dochází k nespojitě změně některé vlastnosti soustavy. Dochází k ní při přesně definovaných hodnotách teploty a tlaku

**Bivariantní soustava ( $v=2$ ):** lze v určitých mezích nezávisle změnit teplotu a tlak, aniž by došlo k fázové přeměně  $\Rightarrow$  oblasti uvnitř fází

**Monovariantní soustava ( $v=1$ ):** nelze měnit nezávisle tlak a teplotu, aniž by došlo ke změně počtu přítomných fází  $\Rightarrow$  křivky fázových rozhraní

**Invariantní soustava ( $v=0$ ):** nelze vůbec měnit ani tlak a ani teplotu, aniž by došlo ke změně počtu přítomných fází  $\Rightarrow$  trojný bod

### CLAPEYRONOVA ROVNICE

udává vztah mezi rovnovážnou teplotou a tlakem ( $p = f(T)$ ) fázových rozhraní s-g, s-l, l-g

Rovnováha dvou fází jedné složky:  $\mu^I = \mu^{II}$   
 $\Rightarrow d\mu^I = d\mu^{II}$

$$dG = -SdT + Vdp, \mu = \frac{dG}{dn} \Rightarrow -S_m^I dT + V_m^I dp = -S_m^{II} dT + V_m^{II} dp$$

zavedeme veličiny:  $\Delta V_m = V_m^{\text{II}} - V_m^{\text{I}}$ , rozdíl molárních objemů obou fází

$\Delta S_m = S_m^{\text{II}} - S_m^{\text{I}}$ , molární entropie nebývají tabelované => zavádí se

$\Delta H_m = \Delta S_m \cdot T = H_m^{\text{II}} - H_m^{\text{I}}$ , tzv. latentní teplo fázové přeměny

Latentní teplo se měří kalorimetricky a je tabelováno, v analogii s 1.VTCh platí např.

$$\Delta H_{m,\text{tání}} = -\Delta H_{m,\text{tuhnutí}}, \quad \Delta H_{m,\text{vypř.}} = -\Delta H_{m,\text{kond.}}$$

$$-S_m^{\text{I}}dT + V_m^{\text{I}}dp = -S_m^{\text{II}}dT + V_m^{\text{II}}dp$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} \quad \text{Clapeyronova rovnice v diferenciálním tvaru}$$

Clapeyronova rovnice se používá pro kondenzované systémy (s-s, s-l)

Často se zanedbává závislost latentních tepel a molárních objemů na teplotě

$$V_m, \Delta H_m \neq f(T) \Rightarrow p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Clapeyronova. rce v integrálním tvaru}$$

### CLAUSIOVA- CLAPEYRONOVA ROVNICE

je-li jednou z fází v rovnováze plynná fáze, lze Clapeyronovu rovnici zjednodušit

$$V_m^{\text{II}}(g) \gg V_m^{\text{I}}(s, l) \Rightarrow \Delta V_m \cong V_m^g = \frac{RT}{p}$$

Př.: Jaký je rozdíl v molárním objemu vody a vodní páry při teplotě 273K?

$$\Delta V_m = V_m^g - V_m^l = 22,4 \text{ l/mol} - \frac{18 \text{ g/mol}}{1000 \text{ g/l}} = (22,4 - 0,018) \text{ l/mol} \cong 22,4 \text{ l/mol}$$

Pro vypařování nebo sublimaci platí:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} = \frac{p \cdot \Delta H_m}{R \cdot T^2} \quad \text{Claus.-Clap. rce v diferenciálním tvaru}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Claus.-Clap. rce v integrálním tvaru}$$

## 6. DVOU A VÍCESLOŽKOVÉ HOMOGENNÍ SYSTÉMY = ROZTOKY

### Dvousložkové soustavy

$$v = s - f + 2 = 4 - f$$

U dvousložkových systémů mohou být v rovnováze 1 - 4 fáze. Jestliže dvousložková soustava tvoří jednu fázi (tzn. že je homogenní), má tři stupně volnosti ( $p$ ,  $T$ ,  $n_A$ )

**Roztok** je každá fáze, která obsahuje více než jednu složku

Př.: plyny (navzájem nereagující) - navzájem mísitelné ve všech poměrech

kapaliny - vzájemná mísitelnost může být omezena, stejně jako rozpustnost plynů a tuhých látek v kapalinách

tuhé roztoky - vzniká rozpuštěním plynu, kapaliny nebo tuhé látky v jiné tuhé látce

### Vyjadřování složení

| Veličina            | Symbol                         | Definice                                                                             | Jednotka                   |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Molalita            | $m$                            | látkové množství složky rozpuštěné látky dělené hmotností rozpouštědla               | $\text{mol} / \text{kg}$   |
| Látková koncentrace | $c$                            | látkové množství složky rozpuštěné látky dělené objemem roztoku                      | $\text{mol} / \text{dm}^3$ |
| Molární zlomek      | $N, x, y, \dots$               | látkové množství dané složky dělené látkovým množstvím všech složek (celého roztoku) | -                          |
| Molární procenta    | $\text{mol}\%$                 | stonásobek molárního zlomku                                                          | %                          |
| Hmotnostní zlomek   | $w$                            | hmotnost dané složky dělené hmotností všech složek (celého roztoku)                  | -                          |
| Hmotnostní procenta | $\%, \text{hm}\%, \text{wt}\%$ | stonásobek hmotnostního zlomku                                                       | %                          |

### Parciální molární veličiny

Př.: dvousložkový roztok ( $n_1, n_2$ ), jehož objem je tak velký, že přidání 1 molu jedné nebo druhé složky zanedbatelně nezmění koncentrace složek. Přidáme 1 mol první složky a změříme, jak se změní za konstantní teploty a tlaku celkový objem roztoku  $\Rightarrow$  měříme parciální molární objem první složky za dané teploty a tlaku

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2}$$

Přidáme-li do roztoku infinitezimální (malé) množství složky 1 i 2, dostaneme

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} dn_2$$

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2$$

po integraci

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad (\text{platí díky Eulerově větě pro totální diferenciály})$$

Z předchozích dvou rovnic plyne

$$0 = d\bar{V}_1 n_1 + d\bar{V}_2 n_2 = d\bar{V}_1 x_1 + d\bar{V}_2 x_2$$

$\Rightarrow$  parciální molární veličiny nejsou nezávislé (Gibbs-Duhemova rovnice)

Odvozené vztahy platí pro všechny (extenzivní) stavové funkce: (V, H, S, F, G)  
TDM teorie roztoků pracuje s parciálními molárními veličinami stejně jako teorie jednosložkových systémů s obyčejnými TDM potenciály

Př.: Jaká je TDM pravděpodobnost vzniku roztoku z  $n_1$  molů složky A a  $n_2$  molů složky B?  
Hledáme tedy  $\Delta G$  rozpouštěcího děje:

$$\Delta G_{směš.} = G_{roztok} - G_{čistá fáze} = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 - n_1(G_m)_1 - n_2(G_m)_2$$

$$\Delta G_{směš.} = n_1[\bar{G}_1 - (G_m)_1] + n_2[\bar{G}_2 - (G_m)_2] = n_1\Delta G_1 + n_2\Delta G_2$$

Pozn.: parciální molární Gibbsova energie je chemický potenciál  $\bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i$

## IDEÁLNÍ ROZTOKY

Směšování ideálních plynů:

Př.: V oddělených zásobnících při teplotě T a tlaku p je  $n_A$  molů plynu A a  $n_B$  molů plynu B.  
Co se stane při jejich smíchání?

$$\Delta G_{směš.} = G_{směs\_plynů} - G_{čistá\_fáze} = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B - n_A(G_m)_A - n_B(G_m)_B$$

Před smícháním:  $G_{čistá\_fáze} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

$$\text{s využitím } \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T = V_{m,A} = \frac{RT}{p} \Rightarrow d\mu_A = RT d(\ln p) \Rightarrow \mu_A - \mu_A^0 = RT \ln \frac{p}{p^0} = RT \ln p(atm)$$

$$G_{čistá\_fáze} = n_A(\mu_A^0 + RT \ln p) + n_B(\mu_B^0 + RT \ln p)$$

Po smíchání:  $G_{směs\_plynů} = n_A(\mu_A^0 + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^0 + RT \ln p_B)$

$$\Delta G_{směš.} = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

Daltonův zákon: při ideálním chování směsi plynů platí  $\frac{p_i}{p} = x_i$

Pro mísení ideálních plynů platí:

$$\Delta G_{směš.} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \dots \text{vždy } < 0, \text{ nezávisle na tlaku}$$

$$\Delta S_{směš.} = - \left( \frac{\partial \Delta G_{směš.}}{\partial T} \right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \dots \text{vždy } > 0, \text{ nezávisle na tlaku}$$

$$\Delta H_{směš.} = \Delta G_{směš.} + T \Delta S_{směš.} = 0 \quad \dots \text{žádné tepelné efekty}$$

$$\Delta V_{směš.} = \left( \frac{\partial \Delta G_{směš.}}{\partial p} \right)_{T,n_A,n_B} = 0 \quad \dots \text{žádná změna celkového objemu}$$

Při směšování ideálních plynů neroste vnitřní energie, neuvolňuje ani nepotřebává se teplo, nemění se celkový objem, ale roste entropie (rozuspřádanost) a proto klesá i Gibbsova energie

:

### Směšování ideálních kapalin

Využívá se faktu, že v rovnováze je chemický potenciál dané složky (A) v kapalně fázi roven chemickému potenciálu této složky v plynné fázi

$$\mu_A^l = \mu_A^g$$

Proto lze psát

$$\mu_A^l = \mu_A^g = \mu_A^0 + RT \ln p_A$$

Označíme  $\mu_A^{l*}$  chemický potenciál jednosložkové ( $x_A=1$ ) kapaliny A

$$\mu_A^{l*} = \mu_A^0 + RT \ln p_A^*$$

$$\mu_A^l - \mu_A^{l*} = RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Chemický potenciál složky A v roztoku ( $\mu_A^l$ ) - je vyjádřen pomocí chemického potenciálu čisté složky A ( $\mu_A^{l*}$ ), tlaku páry nad ní ( $p_A^*$ ) a tlaku páry složky A nad roztokem ( $p_A$ )

Podíl  $\frac{p_A}{p_A^*}$  se mění od nuly ( $x_A=0$ ) po jedničku ( $x_A=1$ )

F.M. Raoult (1886) zjistil, že mezi těmito mezemi se tento podíl mění lineárně:

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A \quad \Rightarrow \quad p_A = x_A \cdot p_A^*$$

**Raoultův zákon** směšování ideálních kapalin: Tlak par kterékoliv složky nad ideálním roztokem je úměrný jejímu molárnímu zlomku v roztoku. Konstantou úměrnosti je tlak par této složky v čistém stavu a při téže teplotě.

$$\mu_A^l - \mu_A^{l*} = RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \quad \Rightarrow \quad \mu_A^l = \mu_A^{l*} + RT \ln x_A$$

Tlak páry nad roztokem vystihuje tendenci daného druhu molekul uniknout z roztoku do plynné fáze. Tato snaha přímo odráží přitažlivé síly mezi molekulami, takže parciální tlaky složek (v závislosti na tlaku, teplotě a složení) odráží vlastnosti roztoků

### Ideální roztoky plynů v kapalinách

$$\text{Henryho zákon} \quad p_B = k_H \cdot x_B$$

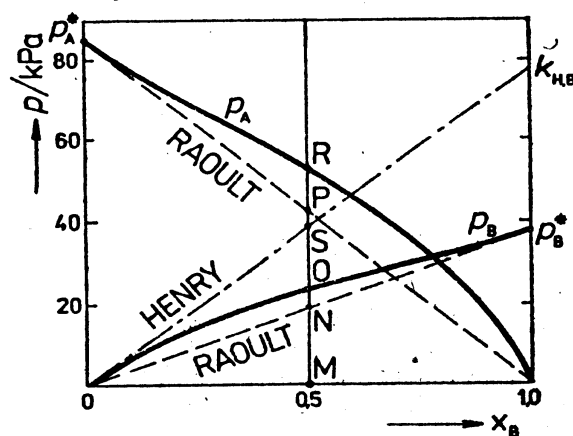
Rozpustnost plynu v kapalině, s níž nereaguje, je přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem.

Henryho konstanta  $k_H$  nabývá např. pro rozpustnost kyslíku ve vodě hodnot 2,6-7,1·10<sup>3</sup> MPa (0-100°C)

## Reálné roztoky

Ideální roztoky slouží jako standard, vůči němuž se porovnává chování reálných soustav

Např.: Henryho zákon platí nejen pro soustavu plyn - kapalina, ale i pro mnohé zředěné roztoky, je limitním zákonem, kterým se řídí všechny rozpuštěné látky při velkých zředěních ( $x_B \rightarrow 0$ )



Parciální tlaky par směsi éter-aceton při 303K. Znázornění odchylek od Henryho a Raoultova zákona

## 7. DVOUSLOŽKOVÉ HETEROGENNÍ SOUSTAVY

Dosud jsme diskutovali jednosložkové systémy a rovnováhu mezi fází pevnou, kapalnou a plynnou v jednosložkových systémech. Poté jsme diskutovali podmínky, za kterých vzniká jednofázová směs dvou složek. Nyní se budeme věnovat problému rovnováhy kapalně a plynné fáze (později pevné a kapalně fáze), které mají více složek (nejdou čisté).

U dvousložkových systémů mohou být v rovnováze 1 - 4 fáze ( $v = s - f + 2 = 4 - f$ ). Jestliže dvousložková soustava tvoří jednu fázi (tzn. že je homogenní), má tři stupně volnosti ( $p$ ,  $T$ ,  $x_A$ )

Úplné grafické znázornění všech možných stavů dvousložkové soustavy by vyžadovalo trojrozměrný diagram. V praxi používáme

diagram  $p - x$  ( $T = \text{konst.}$ )

diagram  $T - x$  ( $p = \text{konst.}$ )

### Rovnováha plynné a kapalně fáze směsi

V plynné fázi platí:

Daltonův zákon:

$$p_A = y_A \cdot P$$

$y_A$  ... mol. zlomek A v plynné fázi  
 $P$  ... celkový tlak plynu

Př.: jaký je parciální tlak kyslíku ve vzduchu?  $20 \text{ obj. \% O}_2 = 20 \text{ mol \% O}_2 \Rightarrow p_{\text{O}_2} = 0.2 \cdot 1 \text{ atm} = 0.2 \text{ atm}$

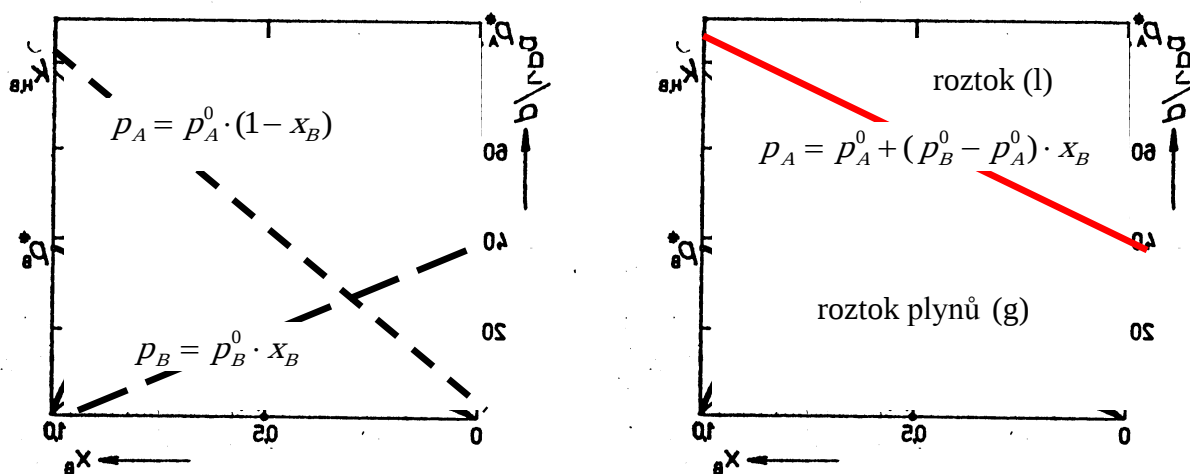
Raoultův zákon:

$$p_A = x_A \cdot p_A^0$$

$x_A$  ... mol. zlomek A v kap. fázi

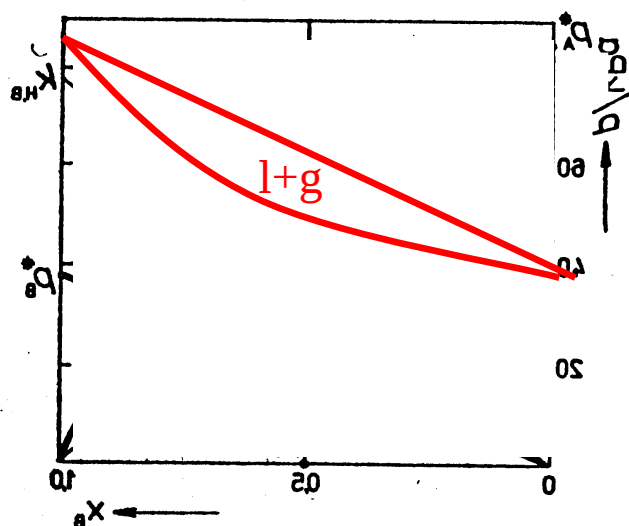
$p_A^0$  ... tlak nasycených par čisté složky A

Tlak par nad roztokem:  $P = p_A + p_B = p_A^0 \cdot x_A + p_B^0 \cdot x_B = p_A^0 \cdot (1 - x_B) + p_B^0 \cdot x_B$   
 $P = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) \cdot x_B$



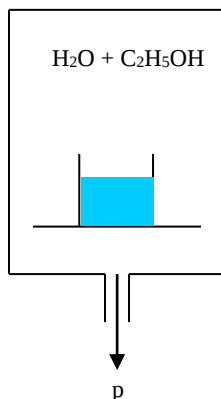
Obr.: Schéma odvození závislosti celkového tlaku par nad roztokem na složení roztoku

Rovnováha na rozhraní dvou fází musí být bivariantní ( $v = s + 2 - f = 4 - 2 = 2$ ), proto musí ve fázovém diagramu existovat plocha, níž existuje v rovnováze plynná a kapalná fáze



Obr.: Oblast koexistence plynné a kapalné fáze

Př.: Máme roztok  $C_2H_5OH$  v  $H_2O$ . Snižujeme okolní tlak, co se děje?

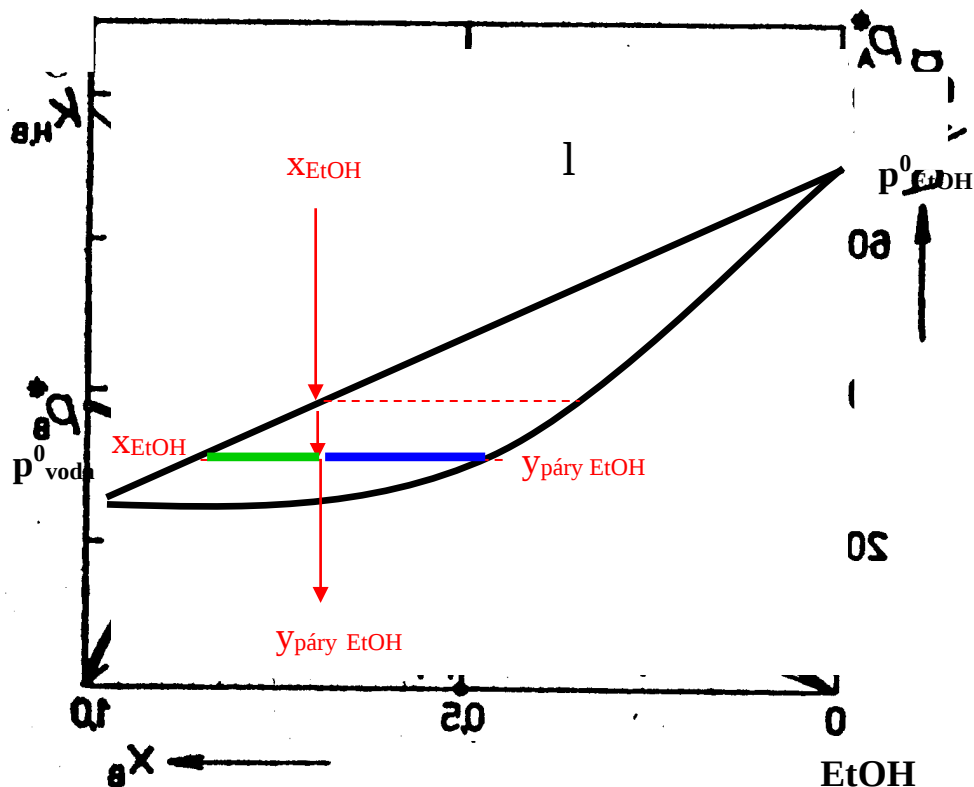


Jakmile okolní tlak dosáhne hodnoty tlaku nasycených par směsi, odpaří se malá část roztoku, složení těchto par je bohatší na líh, než kapalina. Při dalším snížení okolního tlaku se odpaří větší množství kapaliny, molární poměr kapalné a plynné fáze je dán pákovým pravidlem

$n_l:n_g$  je v poměru délky modré k délce zelené úsečky

Molární zlomek lihu je dán polohou bodu  $x_{EtOH}$  (roztok je ochuzen o svou těkavější složku), obsah lihu v parách je dán polohou bodu  $y_{EtOH}$ .

Jakmile se odpaří veškerá kapalina, mají páry stejné složení jako původní kapalina.



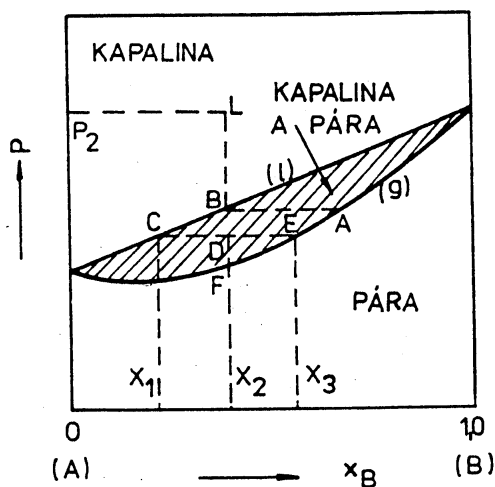
Př.: Roztok 20mol% benzenu a 80mol%tetrachlorethanu je při 50°C v rovnováze s plynnou fází obsahující 17,65mol% benzenu.  $p_{benzen}^0 = 272$  torr,  $p_{TChE}^0 = ?$

Výsledek:  $p_{TChE}^0 = 317$  torr

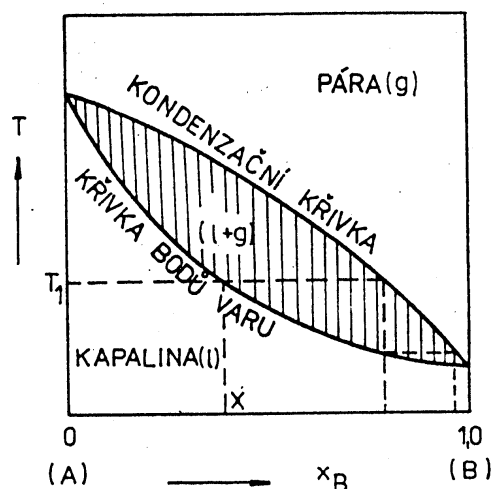
Př.: 1 mol benzenu a 3 moly oktanu tvoří ideální roztok. Při 30°C je  $p_{benzen}^0 = 119,3$  torr,  $p_{oktan}^0 = 18,5$  torr. Jaký je molární zlomek benzenu v kapalné a jaký v plynné fázi? Jaký je tlak nasycených par nad roztokem?

$P = 43,7$  torr,  $x_{oktan} = 0,25$ ;  $y_{oktan} = 0,6825$

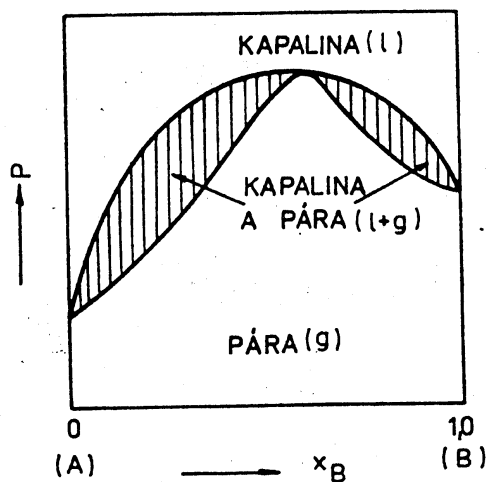
## Příklady dvousložkových, dvoufázových fázových diagramů



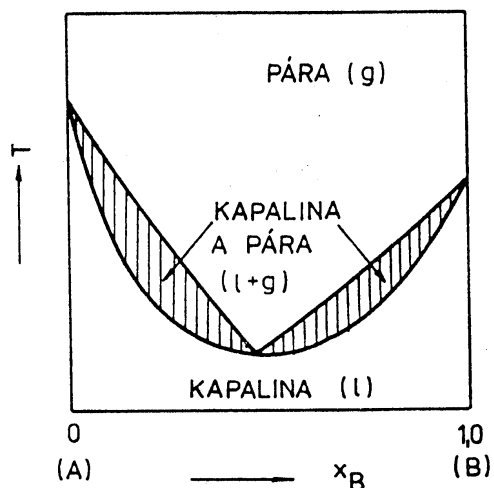
T-x diagram kapalina-plyn při ideálním chování



p-x diagram kapalina-plyn při ideálním chování



p-x diagram kapalina-plyn při kladné odchylce od Raoultova zákona



T-x diagram kapalina-plyn při kladné odchylce od Raoultova zákona

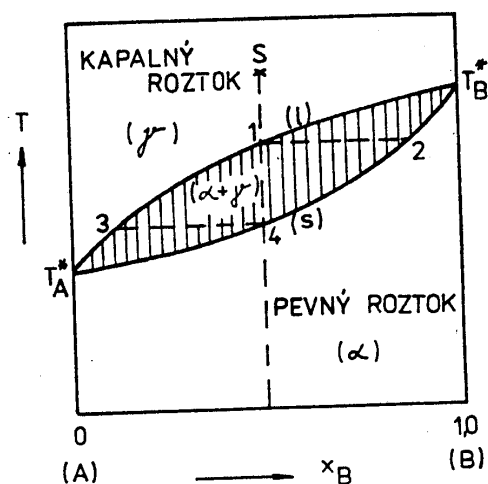
Ideální kapaliny jsou dokonale mísitelné. Jakmile je odchylka od Raoultova zákona příliš velká, objeví se mez rozpustnosti, za níž existuje směs dvou kapalin

## 8. FÁZOVÉ DIAGRAMY V REAGUJÍCÍCH A NEREAGUJÍCÍCH SYSTÉMECH

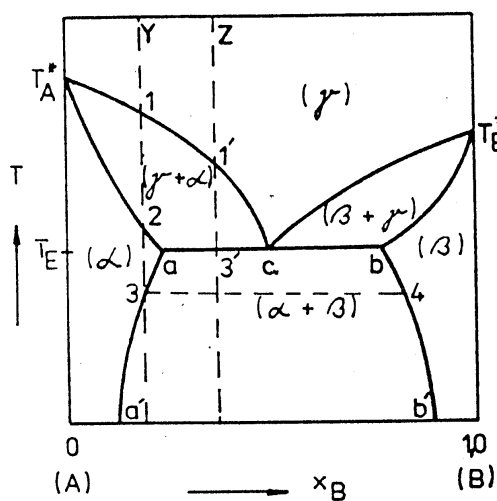
### Rovnováha kapalina – tuhá fáze v dvousložkových systémech

1. Složky netvoří sloučeniny
  - 1a. Složky jsou v tuhé fázi neomezeně mísitelné
  - 1b. Složky jsou v tuhé fázi mísitelné omezeně
2. Složky tvoří sloučeniny
  - 2a. Sloučeniny s kongruentním bodem tání

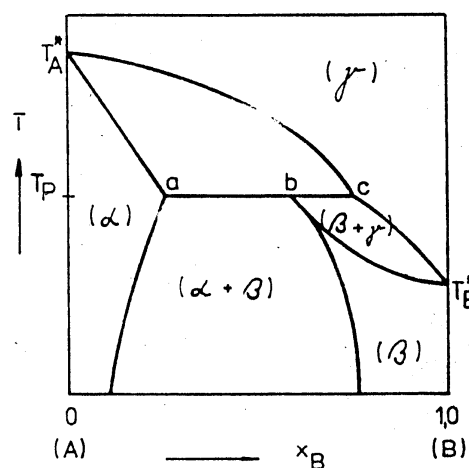
2b. Sloučeniny s inkongruentním bodem tání  
 3. Soustava s polymorfními přeměnami



Rovnováha kapalina - pevná fáze. Typ 1a: bez sloučenin, s neomezenou mísitelností



Rovnováha kapalina - pevná fáze. Typ 1b: bez sloučenin, omezená mísitelnost, eutektický typ



Rovnováha kapalina - pevná fáze. Typ 1b: bez sloučenin, omezená mísitelnost, peritektický typ

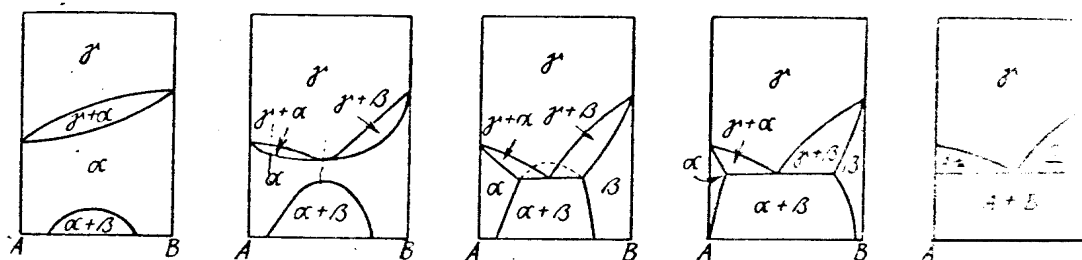
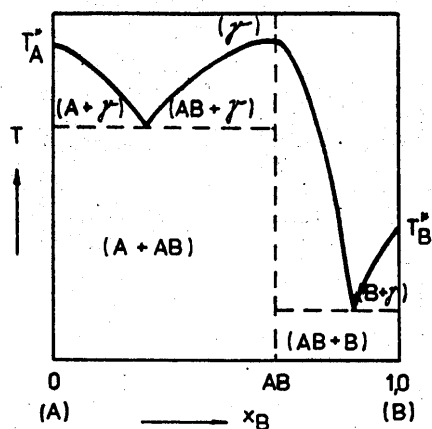
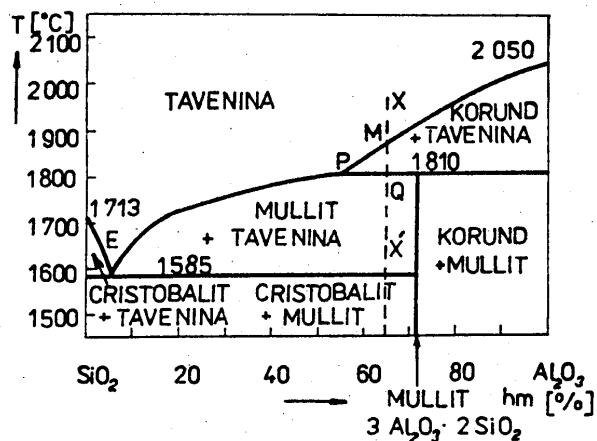


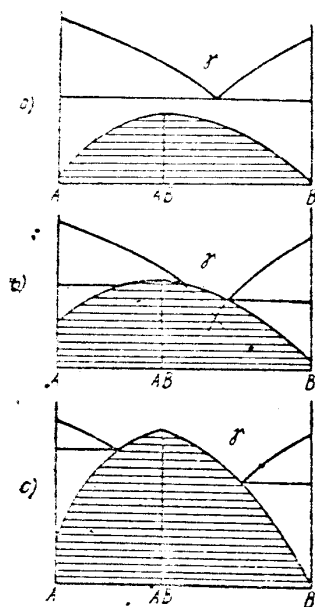
Schéma přechodu od mísitelných složek k eutektickému typu fázového diagramu



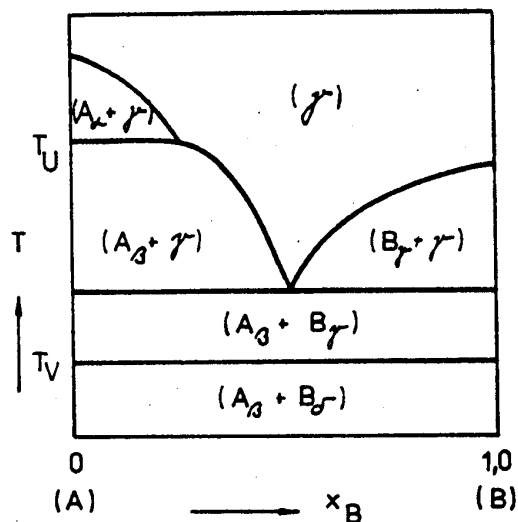
Rovnováha kapalina - pevná fáze. Typ 2a: se sloučeninou, kongruentní bod tání



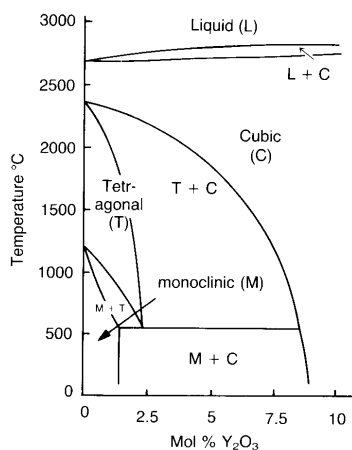
Rovnováha kapalina - pevná fáze. Typ 2b: se sloučeninou, inkongruentní bod tání



Rovnováha kapalina - pevná fáze. Schéma vzniku sloučeniny s inkongruentním a kongruentním bodem tání



Rovnováha kapalina - pevná fáze. Typ 3: s polymorfními přeměnami

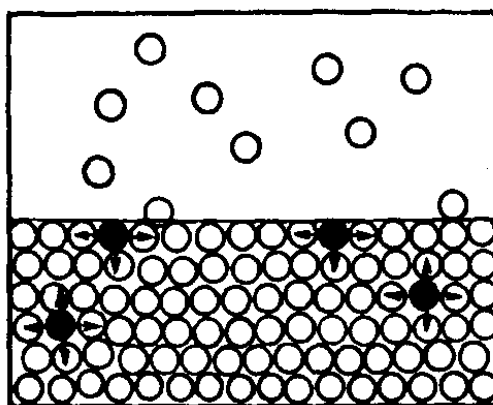


Fázový diagram v keramické praxi:  $\text{ZrO}_2$  stabilizované  $\text{Y}_2\text{O}_3$

## 9. PODMÍNKY ROVNOVÁHY V SYSTÉMECH SE ZAKŘIVENÝMI POVRCHY

**Fáze** (z řeckého vzhled) = část systému se stejnými (popř. spojitě se měnícími) intenzívními fyzikálními veličinami, od svého okolí oddělená fázovým rozhraním (kde se vlastnosti mění skokem)

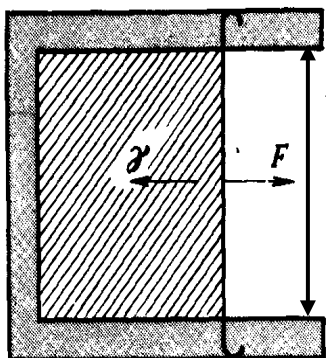
Tato definice není zcela přesná v blízkosti rozhraní dvou nebo více fází



V blízkosti rozhraní fáze není zcela homogenní => nutnost zavést nové TDM fázové proměnné vyjadřující energii povrchů

### Povrchové napětí v soustavě kapalina -plyn

Thomas Young 1805 : mechanické vlastnosti povrchu kapaliny je možné přirovnat k vlastnostem hypotetické blány napnuté přes povrch kapaliny

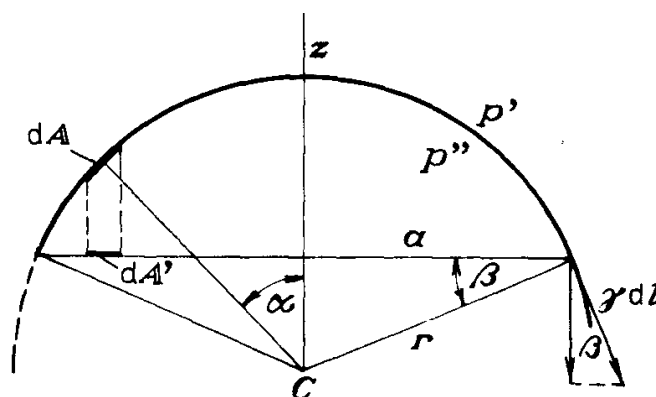


Napětí je forma tlaku, jednotka  $\text{Pa} = \text{N/m}^2$ . Vzhledem k tomu, že tloušťka povrchové vrstvy je konstantní, je povrchové napětí definováno jako

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad [\text{N/m}, \text{J/m}^2]$$

Povrchové napětí působí v rovině povrchu a vždy takovým směrem, že klade odpor všem snahám zvětšit plochu povrchu

**Youngova – Laplaceova rovnice** - odvození podmínky mechanické rovnováhy pro obecný zakřivený povrch mezi dvěma fázemi



V rovině xy je problém symetrický, řešíme proto pouze rovnováhu sil v ose z

Síla (ve směru osy z) způsobená rozdílem tlaků nad a pod rozhraním:

$$F_{1z} = \int_A p \cdot dA = \int_A (p'' - p') \cdot dA \cos \alpha = (p'' - p') \cdot \pi \cdot a^2$$

Síla (ve směru osy z) způsobená povrchovým napětím

$$F_{2z} = \int -\gamma \cdot \cos \beta \cdot dl = -\gamma \cdot \cos \beta \cdot 2\pi \cdot a = \frac{2\pi \cdot a^2}{r} \cdot \gamma$$

V rovnováze  $F_{1z} + F_{2z} = 0 \Rightarrow$   $p'' - p' = \frac{2\gamma}{r}$  Youngova – Laplaceova rovnice

Pro obecně zakřivená rozhraní:  $p'' - p' = \gamma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

Př.: Jaký je rozdíl hydrostatických tlaků nad a pod povrchem kapičky rtuti o poloměru 0,1mm?  $\gamma_{\text{Hg}} = 476 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$

$$p'' - p' = 2\gamma / r = 2 \cdot 476 \cdot 10^{-3} / 10^{-4} = 9,52 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 9,52 \text{ kPa}$$

Pozor! Nejedná se o tlak par rtuti, jde o rozdíl hydrostatických tlaků

Energie síly povrchového napětí (povrchová energie) přispívá k celkové energii systému.

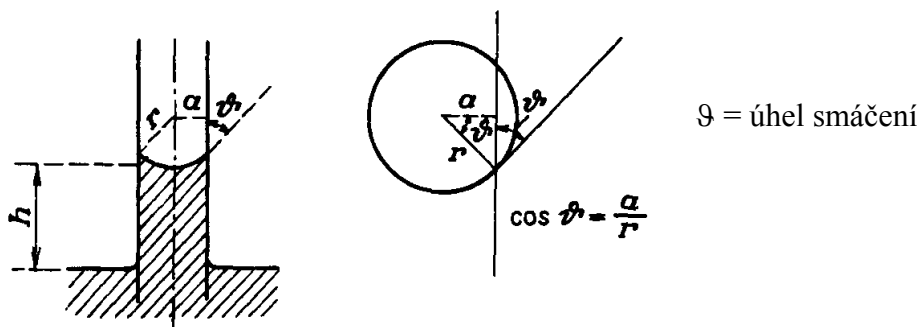
$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA, \quad \gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T}$$

Příspěvek povrchové energie není příliš velký, přesto však přináší některé zajímavé efekty.

## Kapilarita

Vzestup hladiny kapaliny v úzké trubici (kapiláře): kapilární elevace (voda)

Pokles hladiny kapaliny v úzké trubici (kapiláře): kapilární deprese (rtuť)



Tlakový rozdíl způsobený zakřivením povrchu je kompenzován hydrostatickým tlakem

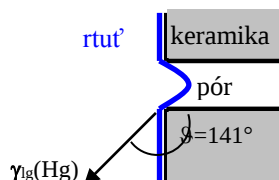
sloupce kapaliny:  $p'' - p' = \Delta p = h\rho g$

$$\frac{2\gamma}{r} = h\rho g$$

$$\frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{a} = h\rho g \quad \text{přesněji} \quad \left(h + \frac{a}{3}\right)(\rho - \rho_{\text{vzduch}})g$$

Využití kapilární deprese ve rtuťovém porozimetru měřícího distribuci velikosti pórů. Měří se tlak, který je potřeba vyvinout, aby byla rtuť vtlačena do póru o poloměru  $a$ . Čím menší je pór, tím větší sílu je třeba vyvinout

Povrchové napětí rtuti  $\gamma_{\text{Hg}}$  je při 25,2°C 480 dyn/cm (1 dyn = 10<sup>-7</sup> J/cm), kontaktní úhel pro kontakt s většinou keramik je od 125° do 152°, pro účely rtuťové porozimetrie se bere 141,3°. Náš rtuťový porozimetr dokáže vyvinout tlak 440 MPa, jaký nejmenší pór můžeme změřit?



$$p = \frac{2\gamma_{lg}}{r} = \frac{2\gamma_{lg} \cos \vartheta}{a} \Rightarrow$$

$$a = \frac{2\gamma_{lg} \cos \vartheta}{p} = \frac{2 \cdot 0,480 \cdot 0,78}{440 \cdot 10^6} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,7 \text{ nm}$$

**Kelvinova rovnice** vyjadřuje zvýšení tlaku par nad malými kuličkami

Uvažujme kapičku v rovnováze se svojí párou

$$p^l - p^g = \frac{2\gamma}{r} \Rightarrow dp^l - dp^g = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

V rovnováze dvou fází:

$$\mu^l = \mu^g \Rightarrow d\mu^l = d\mu^g \Rightarrow -S_m^l dT + V_m^l dp^l = -S_m^g dT + V_m^g dp^g$$

Za konstantní teploty ( $dT = 0$ ):  $dp^l = \frac{V_m^g}{V_m^l} dp^g$

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = dp^l - dp^g = \frac{V_m^g - V_m^l}{V_m^l} dp^g \cong \frac{V_m^g}{V_m^l} dp^g$$

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{R \cdot T}{V_m^l} \frac{dp^g}{p^g}$$

Integrujeme v mezích od rovinného povrchu ( $r = \infty, p = p_0$ ) do zakřivení  $r$  (tlak par  $p$ )

$$\int_{\frac{1}{r}=\infty}^{\frac{1}{r}} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \int_{p_0}^p \frac{R \cdot T}{V_m^l} \frac{dp^g}{p^g} =$$

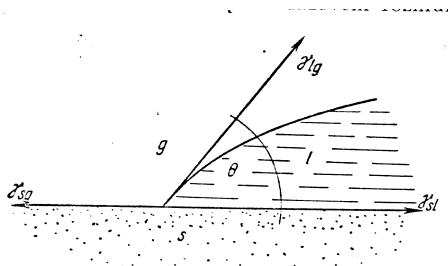
Kelvinova rovnice:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma_{lg} V_m^l}{rRT} = \frac{2\gamma_{lg} M}{rRT\rho_l}$$

nebo:

$$p = p_0 \cdot e^{\frac{2\gamma_{lg} V_m^l}{rRT}} = p_0 \cdot e^{\frac{2\gamma_{lg} M}{rRT\rho_l}}$$

### Rozhraní tří fází:



$\gamma_{lg}$ .....mezipovrchové napětí na rozhraní l-g

$\gamma_{sg}$ .....mezipovrchové napětí na rozhraní s-g

$\gamma_{sl}$ .....mezipovrchové napětí na rozhraní s-l

Stanovení kontaktního úhlu metodou ležící kapky

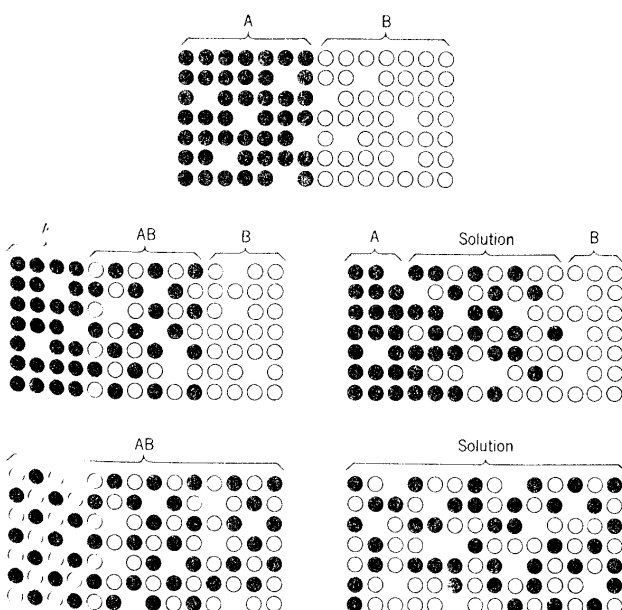
$$\Rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \Rightarrow$$

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta - \gamma_{sg} = 0$$

## 10. KINETIKA A DYNAMIKA DĚJŮ V TUHÉ FÁZI: DIFÚZE. TRANSPORT V TUHÝCH LÁTKÁCH.

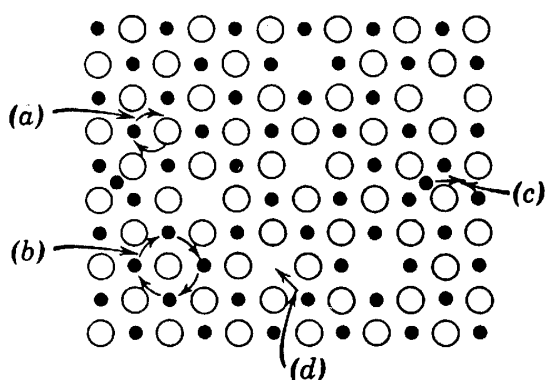
### Pohyblivost atomů

Aby mohly v pevné látce probíhat jakékoli mikrostrukturní změny (fázové transformace, chemické reakce, slinování, růst zrn, ...) je nezbytné, aby se atomy mohly v tuhé látce (krystalické či nekrystalické) pohybovat.



Obr: Pohyb atomů skrz rozhraní dvou fází A a B vede ke vzniku sloučeniny AB nebo ke vzniku tuhého roztoku

### Mechanismy difúze v krystalech



- Přímá výměna dvou atomů - energeticky nevýhodná (nejen u iont. krystalů)
- Kruhová výměna – možná, ale nepozorovaná
- Pohyb atomu intersticiálními polohami – z energetických důvodů spíše vždy přes uzlový bod („interstitialcy mechanism“)
- Pohyb vakancí

## Difúze a Fickovy zákony

Uvažujme jednofázový systém za konstantní teploty a tlaku, ale nerovnoměrným rozložením koncentrace částic. Pohyb částic (v případě tuhých látek se nazývá difúze) nastává v takovém směru, aby se zmenšoval gradient (rozdíl) chemického potenciálu, a tedy i gradient koncentrace. Pro takový systém platí

### 1. Fickův zákon

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

kde  $J$  [ $\text{t}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ] je tok částic (množství částic, které projdou jednotkovou plochou za jednotku času)

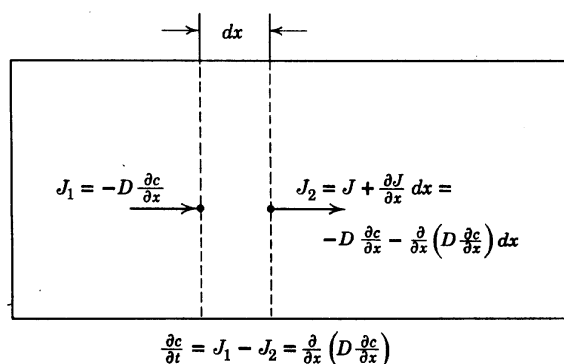
$c$  [ $\text{m}^{-3}$ ] je objemová koncentrace (množství částic v jednotce objemu)

$x$  [m] je vzdálenost ve směru difúze

$D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] je difúzní koeficient

Analogie s Ohmovým zákonem (tok nabitých částic v gradientu elektrického potenciálu) a Fourierovým zákonem (tok tepla v gradientu teploty)

Časovou změnu koncentrace v daném místě určíme z rozdílu toků do místa a z něj



Rychlost růstu koncentrace v objemovém elementu  $dV = S dx$  je dána rozdílem (gradientem) toků do tohoto objemu ( $J_1$ ) a z něj ( $J_2$ ):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Jestliže  $D$  je nezávislé na koncentraci a místě, dostaneme

### 2. Fickův zákon

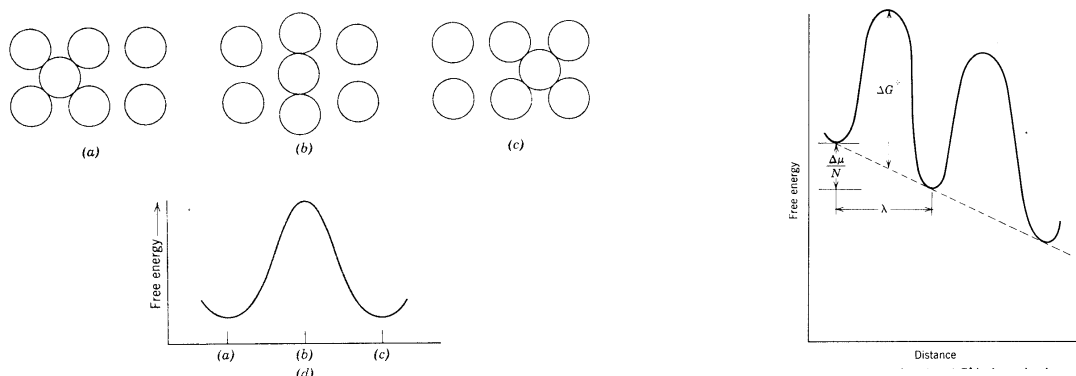
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

## Praktické aplikace Fickových zákonů

1. Fickův zákon – řeší ustálené toky

2. Fickův zákon – parciální diferenciální rovnice 2.řádu, nutno znát dvě okrajové a jednu počáteční podmínku, řešením je funkce  $c(x,t)$ , v jednodušších případech existuje i analytické řešení

## Difúze jako tepelně aktivovaný proces



K postupu částice z polohy a) do polohy c) je třeba překonat energetickou bariéru v místě b). K tomu je třeba zvýšených teplot, s nimiž souvisí zvýšené kmity mřížky

Difúzní koeficient má závislost na teplotě Arrheniovského typu:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

V literatuře se často vyskytují různé typy difúzních koeficientů

*Podle toho, jaké částice difundují:*

$D^T$ ,  $D^*$ ,  $D_{\text{self}}$  – tracer (self) diffusion coefficient (koeficient samodifuze) popisuje pouze random-walk process (náhodné přeskoky), nepostihuje gradient chem. potenciálu

$D_V$  – vacancy diffusion coefficient (difúzní koeficient vakancí)

Intrinsic diffusion – difúze defektů vzniklých přirozeným tepelným procesem

Extrinsic diffusion – difúze příměsí (nevznikly přirozeným tepelným procesem)

*Podle toho, kudy částice difundují:*

$D_l$ ,  $D_v$  – lattice (volume, bulk) diffusion coefficient (difúze kryst. mřížkou)

$D_s$  – surface diffusion coefficient (difúze po povrchu pevné fáze)

$D_b$  – boundary (interface) diffusion coefficient (difúze po fázových rozhraních)  
nejčastěji difuze po hranicích zrn

$$D_b, D_s > D_l$$

$D_a$  – apparent diffusion coefficient (zdánlivý difúzní koeficient)

zahrnuje veškerou probíhající difúzi bez ohledu na difúzní cestu

## 11. SLINOVÁNÍ

Slinování je proces „spékání“ keramických nebo kovových částic. Jeho složitost vystihuje i množství různých definicí tohoto procesu:

W.D.Kingery (Introduction to Ceramics, 1960):

Slinování jsou změny, které nastávají během zahřívání keramiky:

1. změny ve velikosti a tvaru částic (zrn),
2. změny v tvaru pórů
3. změny ve velikosti pórů

V. Šatava (Úvod do fyz. chem. silikátů, 1965):

Slinování je pochod, při kterém se shluk jemných částic pevné hmoty při zahřátí na vhodnou teplotu zpevňuje v jediný celek. Přitom dochází ke spojování drobných částic a k poklesu porozity.

H.E. Exner (Principles of single phase sintering, 1979):

Slinování je proces, při kterém za zvýšené teploty získávají porézní tělesa (green bodies) nebo volné prášky své technicky významné vlastnosti

R.W. German (Sintering Theory and Practice, 1996):

Slinování je tepelně aktivovaný proces, při kterém dochází pohybem atomů a iontů ke tvorbě vazeb mezi částicemi, k eliminaci pórů v materiálu a ke vzniku koherentního, obvykle hutného tělesa

J. Kriegesmann, (Technische keramische Werkstoffe, 1999):

Slinování je tepelný proces zpevňování práškovité struktury nebo porézního tělesa při zachování jeho tvaru

**Hnací silou slinování** je snížení povrchové energie systému, když rozhraní s-g je nahrazováno energeticky příznivějším rozhraním s-s

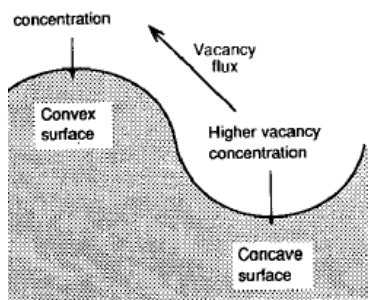
**Mechanismus slinování**: ke snížení povrchové energie systému dochází prostřednictvím:

- Viskózní tok (skla, polymery)
- Vypařování - kondenzace
- **Difúze** (hlavní mechanismem slinování v krystalických pevných látkách)

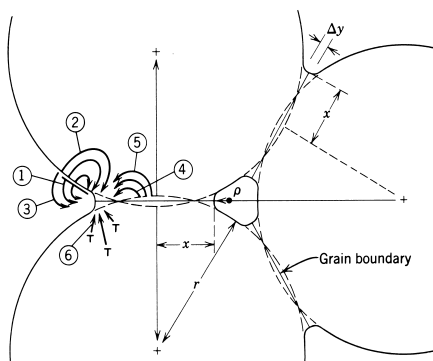
Typy difúze

- povrchová  $D_s$
- po hranicích zrn  $D_{gb}$
- objemová  $D_v$

Gibbs-Thompson-Freundlichova relace říká, že koncentrace vakancí je větší pod konkávním povrchem (negativní poloměr křivosti) než pod konvexním ( $r > 0$ )



$$C = C_0 \left[ 1 - \frac{\gamma M}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right]$$

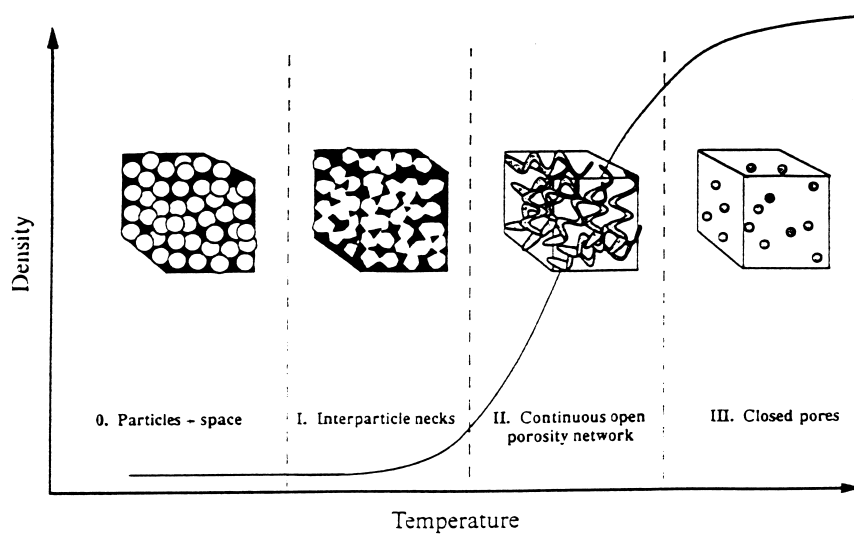


| Mechanismus (číslo) | Druh transportu           | Odkud       | Kam   |
|---------------------|---------------------------|-------------|-------|
| 1                   | Povrchová difúze          | Povrch      | Krček |
| 2                   | Difúzemřížkou (objemová)  | Povrch      | Krček |
| 3                   | Difúze plynou fází        | Povrch      | Krček |
| 4                   | Difúze po hranicích zrn   | Hranice zrn | Krček |
| 5                   | Difúze mřížkou (objemová) | Hranice zrn | Krček |
| 6                   | Difúze mřížkou (objemová) | Dislokace   | Krček |

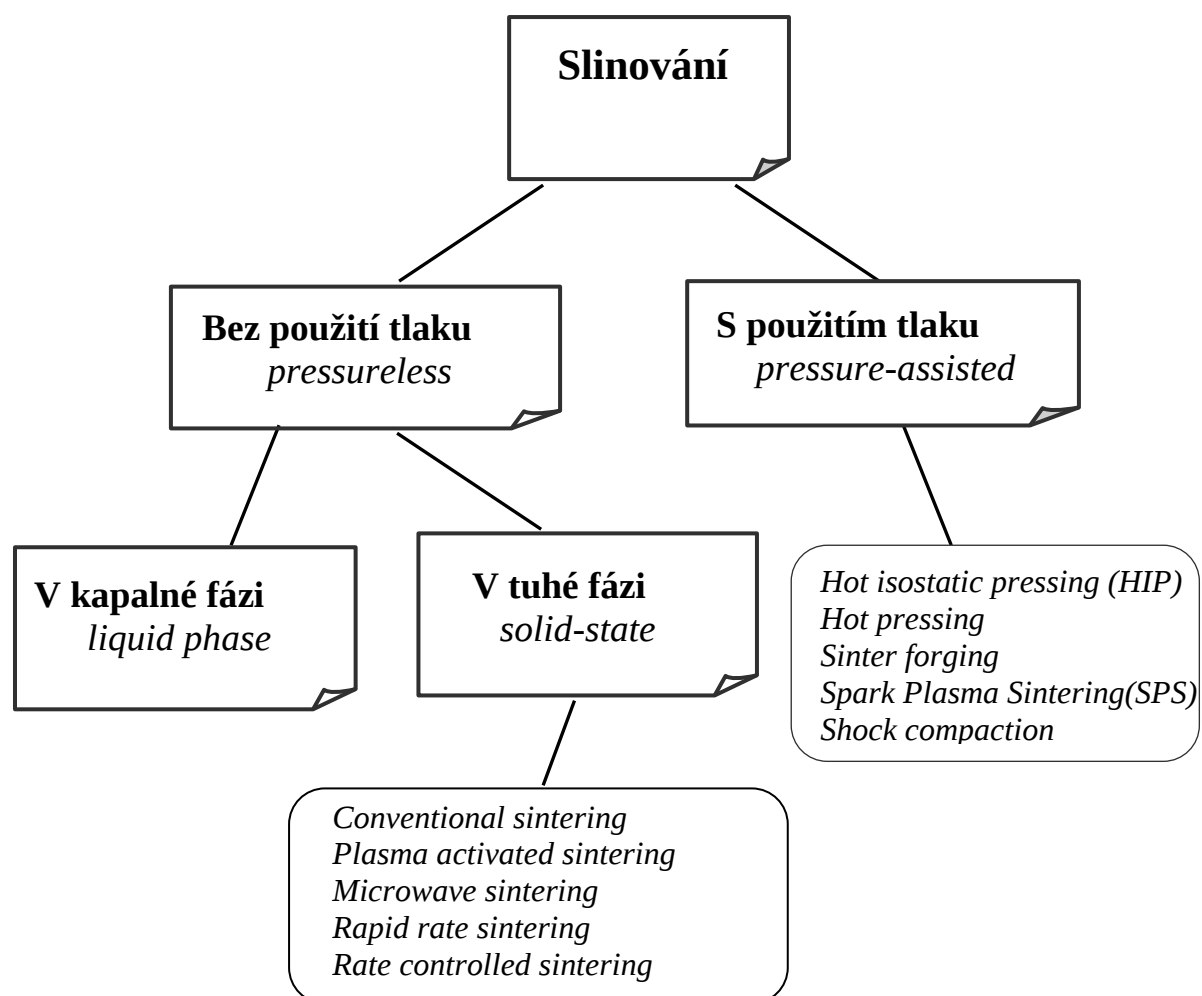
Schéma možného pohybu částic při slinování tří kulových částic

Pouze mechanismy 4 a 5, které přenášejí hmotu z oblasti hranice zrn, způsobují slinování (smršťování a zánik póru).

## Fáze slinovacího procesu

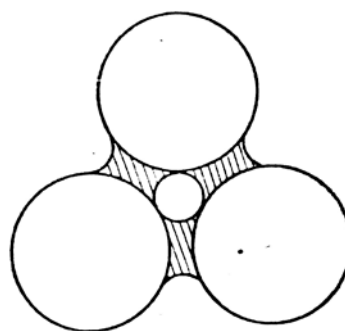
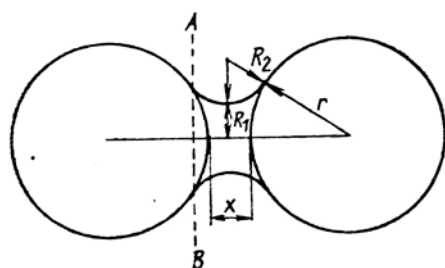


## Metody slinování



### **Slinování v kapalně fázi**

Smáčivá kapalina mezi částicemi zvyšuje (pomocí kapilárních sil) slinovací tlak



Využíváno zejména při slinování kovů

### Plasmou aktivované slinování

- Vystavení keramického polotovaru elektrickému výboji může podstatně snížit slinovací teplotu a čas
- Vhodné pro materiály s vysokou dielektrickou konstantou (AlN), nevhodné naopak pro materiály s nízkým  $\epsilon$  (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)
- Lze použít i v kombinaci se zvýšeným tlakem

### Mikrovlnné slinování

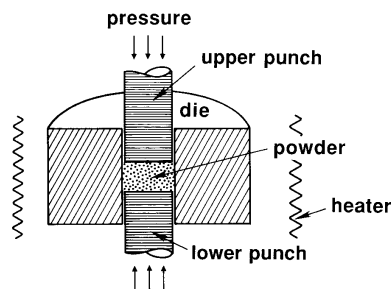
- Interakce mikrovlnného pole s elektrickými dipóly v materiálu vede k vývinu tepla.
- Hloubka průniku mikrovln:  $\sim 10^2$  mm (oxidová keramika)  
 $\sim 10^0$  mm (neoxidová keramika)
- Homogenní ohřev vzorku v celém objemu tělesa => snížení slinovacích teplot a časů => omezení růstu zrn
- Vyšší spotřeba energie (to už dnes možná neplatí)
- Nelze slinovat velké množství vsázky v jednom cyklu

### HIP = Hot isostatic pressing Izostatické lisování za horka

- Současné působení tepla a tlaku (vyvozeného plynem)
- Těleso musí být zapouzdřeno do kapsle (skelné) nebo předslinuto do fáze uzavřené pórovitosti

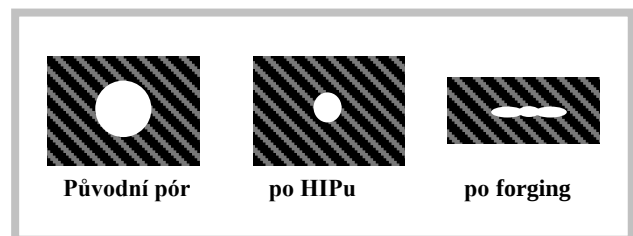
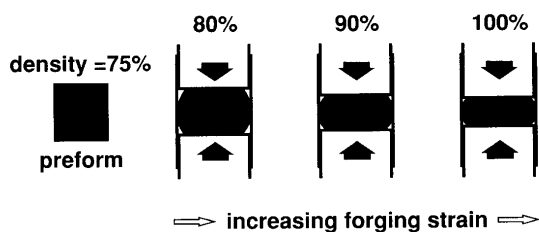
### Hot pressing (lisování za horka)

- Současné tvarování a slinování
- Současné působení tlaku a teploty



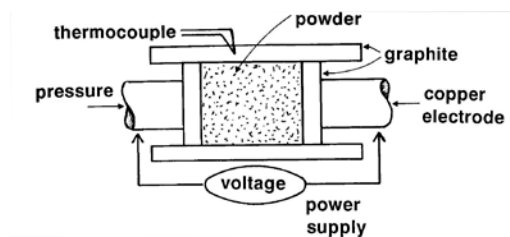
### Sinter forging (slinování kováním)

- Od Hot pressing se liší pouze tím, že těleso se může deformovat do stran a tím dochází ke změně geometrie pórů



### Spark plasma sintering (slinování v jiskrovém plazmatu)

- Současné působení tlaku a pulsního elektrického pole
- V současné době nejpoužívanější metoda z plasma activated sintering



### Konvenční beztlaké slinování

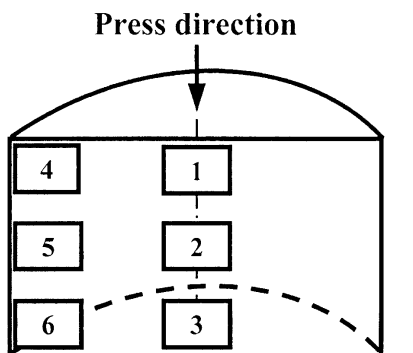
- Experimentálně nejjednodušší technika – prosté zahřívání těles v peci.
- Přesto však jde o děj teoreticky velmi složitý, většina modelů slinování vychází z této slinovací metody
- Vzhledem ke své složitosti není proces slinování teoreticky plně popsán dodnes

### Vliv atmosféry na slinování

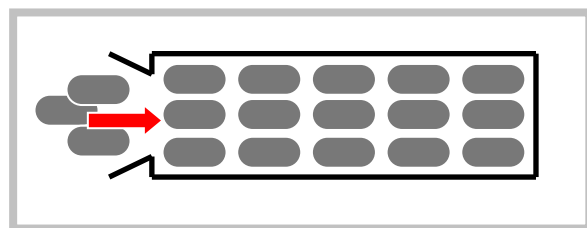
- Velký význam při řízení odstraňování pojiva
- Stabilizace fázového složení materiálu (nitridy,  $\text{CeO}_2$ )
- Slinování za vakua
- Slinování ve vodíku

### Anizotropie slinování

Způsobená heterogenitou výlisku



Způsobená uspořádáním nekulových částic před slinováním



### Požadavky na slinutý díl v sériové výrobě:

- minimum defektů
  - chemické a fázové složení
  - mikrostruktura
  - rozměrová přesnost
  - reprodukovatelnost
  - nízká cena
  - .....
- } požadované vlastnosti slinutých dílů

## Shrnutí poznatků o slinování

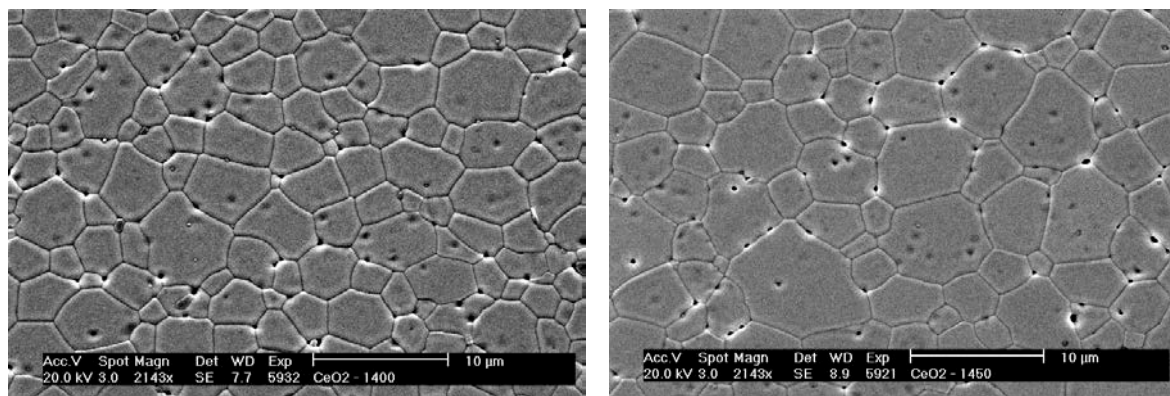
- ✓ Slinování je nezbytným krokem přípravy keramických (a v případě práškové metalurgie i kovových) materiálů
- ✓ Hnací silou slinovacího procesu je snižování povrchové energie, které se uskutečňuje prostřednictvím difúze, a proto je třeba použít zvýšených teplot
- ✓ Slinování je velmi složitý proces, který závisí zejména na typu materiálu, tvaru a velikosti slinovaných částic, mikrostruktuře (tvaru, velikosti a rozložení pórů) slinovaného tělesa (green body), teplotě, tlaku, použití aditiv, ....
- ✓ Slinování neodstraní defekty, které byly do tělesa vneseny v předchozích technologických krocích, ale slinovací proces je možno optimalizovat (volbou teplotního cyklu, volbou atmosféry, ...)

## 12. RŮST ZRN

Hnací silou slinování je snižování povrchové energie, když energeticky nevýhodné rozhraní s-g je nahrazováno rozhraním s-s s nižší energií.

I rozhraní s-s má svou mezipovrchovou energii, při růstu zrn dochází ke snižování mezipovrchové energie s-s díky celkovému snížení plochy rozhraní

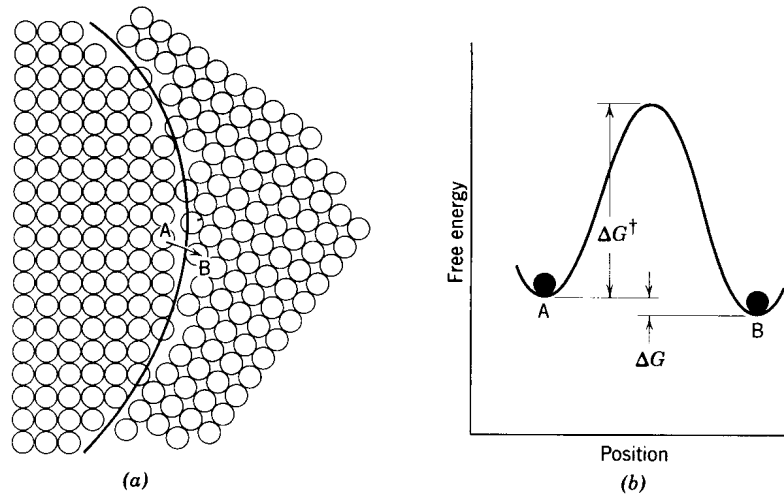
Př.: narostou-li zrna keramiky z 1mm na 1cm, poklesne mezipovrchová energie o 0,1-0,5cal/g (40-200 J/100g)



Př.: Vlevo je CeO<sub>2</sub> keramika slinutá při teplotě 1400°C, vpravo při teplotě 1450°C. Je evidentní menší počet hranic zrn u vzorku zpracovávaného při vyšší teplotě.

Při růstu zrn nedochází ke smrštění tělesa, pouze k posouvání hranic mezi jednotlivými zrny. Některá zrna rostou, jiná se zmenšují a postupně zanikají a následkem je zvyšování střední velikosti zrn.

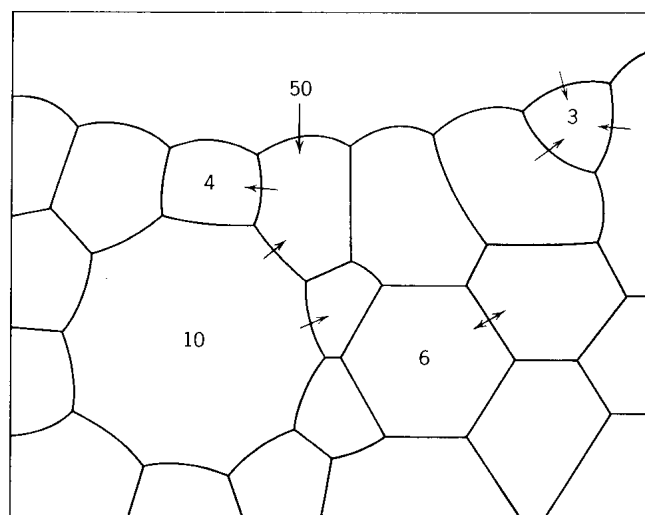
Mechanismem migrace hranic zrn (s následným snížením mezipovrchové energie) je difúze



Podle Gibbs-Thompson-Freundlichovy rovnice (viz předchozí kapitola) je koncentrace vakancí v místě B větší než v místě A, to je příčinou pohybu částic z místa A do místa B a výsledkem je pohyb hranice zrna směrem ke svému středu křivosti, což je doprovázeno snížením energie o  $\Delta G$

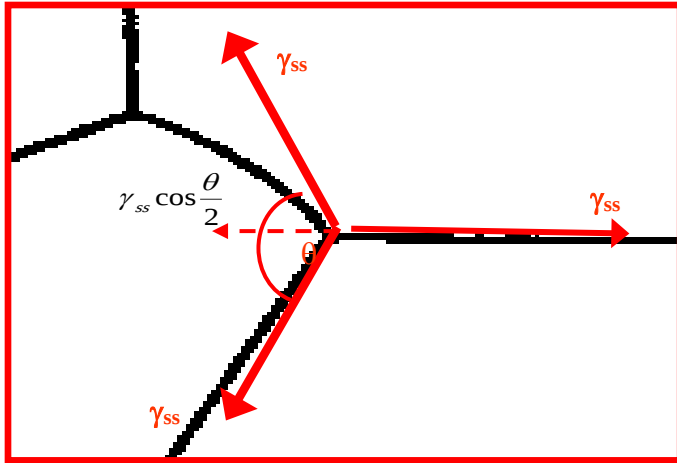
**Hranice zrn se vždy pohybují směrem do centra své křivosti**

- => rovinné hranice zůstávají stabilní
- => velká zrna rostou a malá zanikají



Proč jsou hranice zrn zakřivené a proč jsou zakřivení hranic velkých zrn opačná než malých zrn?

Důvodem je dihedrální úhel – úhel, který svírají hranice zrn v místě kontaktu tří zrn



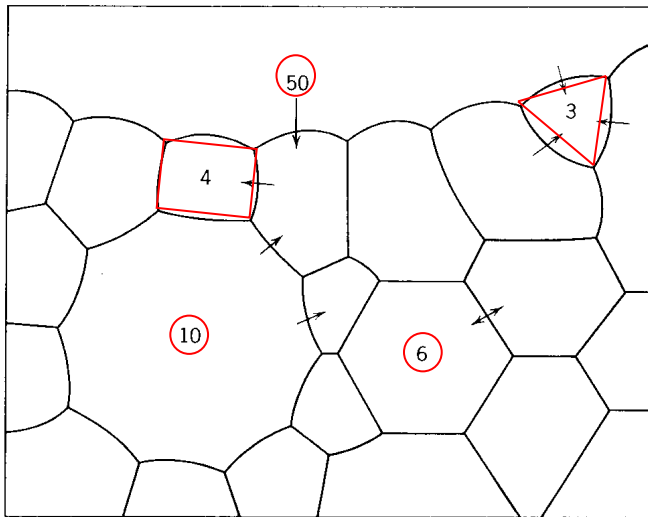
$$2\gamma_{ss} \cos \frac{\theta}{2} = \gamma_{ss}$$

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\theta}{2} = 60^\circ$$

**Rozhraní tří stejných fází:**

$$\underline{\theta = 120^\circ}$$



**Vnitřní úhel pravidelného n-úhelníka:**

$$\phi = 180^\circ - 360^\circ/n$$

$$n = 3 \Rightarrow \phi = 60^\circ$$

$$n = 4 \Rightarrow \phi = 90^\circ$$

$$n = 5 \Rightarrow \phi = 108^\circ$$

$$n = 6 \Rightarrow \phi = 120^\circ$$

$$n = 7 \Rightarrow \phi = 129^\circ$$

$$n = 8 \Rightarrow \phi = 135^\circ$$

$$n = 10 \Rightarrow \phi = 144^\circ$$

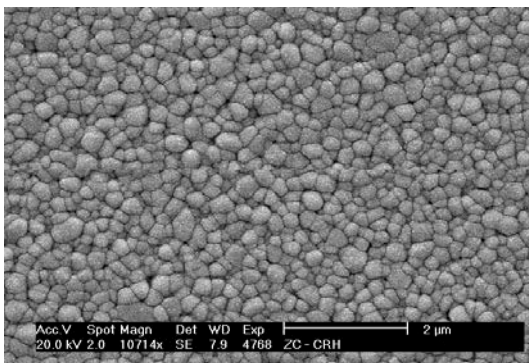
$$n = 50 \Rightarrow \phi = 173^\circ$$

**Zvýrazňování hranic zrn:** vzorek je vyleštěn a poté

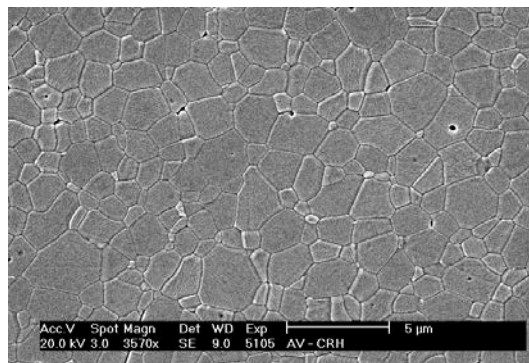
- Chemické leptání (zejména u kovů)

- Tepelné leptání (keramika)

teplota tepelného leptání: cca 50°C pod slinovací teplotou, krátký čas



ZrO<sub>2</sub> tepelně leptané při 1400°C/5 min)



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tepelně leptané při 1400°C/10 min)

### 13. ELEKTROCHEMIE

se zabývá studiem chemických dějů vyvolaných elektrickým polem v místech styku kovových vodičů s určitými druhy roztoků nebo pevných látek. Přenos elektrického náboje je v těchto prostředích uskutečňován prostřednictvím nabitých částic.

Faraday tyto částice nazval ionty, vodiče pak elektrolyty.

Vodič I. třídy (kov) – přenos el. náboje prostřednictvím volných elektronů

Vodič II. třídy (elektrolyt) – uskutečňuje přenos el. náboje prostřednictvím iontů

Katoda – záporná elektroda      Kation – ion s kladným nábojem (pohybuje se ke katodě)

Anoda – kladná elektroda      Anion – ion se záporným nábojem (pohybuje se k anodě)

Slabý elektrolyt – skládá se jak z iontů, tak molekul

Silný elektrolyt – skládá se výhradně z iontů

Solvatace (v případě vodných roztoků hydratace) iontů - obklopení iontů dipóly rozpouštědla je spojena s uvolněním energie, která je pak spotřebována k disociaci molekul  
=> silný elektrolyt vznikne, když jsou solvatační energie kationu + anionu větší než disociační energie molekuly

#### Faradayův zákon

kvantifikuje hmotnost látky  $m$  vyloučené na příslušné elektrodě za dobu  $t$  v důsledku průchodu elektrického proudu  $I$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot e \cdot N_A} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$M$  je molekulová hmotnost iontu (molekuly)

$e$  je náboj elektronu

$z$  je mocnoství iontu

$F$  je Faradayova konstanta

Př.: Jaká je hodnota Faradayovy konstanty?

$$F = e \cdot N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 96\,487 \text{ C/mol}$$

#### Disociační konstanta

V analogii s rovnovážnou konstantou chemické reakce  $bB + cC \leftrightarrow rR + sS$

$$K = \frac{a_R^r \cdot a_S^s}{a_B^b \cdot a_C^c}$$

je termodynamická disociační konstanta elektrolytu  $A_xB_y$  ( $A_xB_y \leftrightarrow xA^{y-} + yB^{x+}$ )

$$K = \frac{a_{A^{y-}}^x \cdot a_{B^{x+}}^y}{a_{A_xB_y}}$$

V přibližných výpočtech jsou aktivity nahrazeny koncentracemi, vzniklá zdánlivá disociační konstanta elektrolytu  $A_xB_y$  je

$$K' = \frac{c_{A^{y-}}^x \cdot c_{B^{x+}}^y}{c_{A_xB_y}}$$

## Stupnice kyselosti

Většina chemických reakcí probíhá ve vodném prostředí. V čisté (destilované) vodě se ustavuje rovnováha



Rovnovážná koncentrace této reakce je dána vztahem

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Aktivita vody je pro její velký nadbytek konstantní, proto definujeme tzv. iontový součin vody, který je

$$K_V = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,008 \cdot 10^{-14}$$

V čisté vodě nebo neutrálním zředěném roztoku je tedy

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Př.: jaká je hmotnostní koncentrace  $\text{H}_3\text{O}^+$  v destilované vodě?

$$\text{hm}\% \text{H}_3\text{O}^+ = \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_{\text{roztok}}} \cdot 100\% = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot M_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{roztok}}} \cdot 100\% = \frac{19 \cdot 10^{-7} \text{ g}}{1000 \text{ g}} \cdot 100\% = 19 \cdot 10^{-8} \text{ hm}\% \text{H}_3\text{O}^+$$

## Vodíkový exponent pH

Protože se špatně pracuje s tak malými čísly, byl definován tzv. vodíkový exponent

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Neutrální prostředí:  $\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$

Kyselé prostředí:  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} > 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} < 7$

Zásadité prostředí:  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} < 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} > 7$

Př.: jaké pH bude mít roztok kyseliny sírové o koncentraci 0,04mol/l?



Kyselina sírová je silná kyselina, disociují všechny její molekuly v roztoku, aktivita je proto rovna koncentraci

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cong -\log c_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log(2 \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = -\log 0,08$$

$$\text{pH} = 1,1$$

Př.: jaké pH bude mít roztok kyseliny octové o koncentraci 0,2mol/l?

Kyselina octová není silná kyselina, je proto třeba znát disociační konstantu, která udá hodnotu skutečné aktivity (koncentrace)  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů v roztoku

### **Použitá literatura**

- J. Cihlář: Chemie slévarenských materiálů, Nakladatelství VUT v Brně, 1991  
O. Fischer: Fyzikálna chémia, Slovenské pedagogické nakladateľstvo 1989  
V. Šatava: Úvod do Fyzikální Chemie Silikátů: SNTL, Praha, 1965  
W.Y.Moore: Fyzikální chemie, SNTL, Praha 1979  
W.D. Kingery, K.H. Bowen, R.H. Uhlmann: Introduction to Ceramics, Second Edition: John Wiley & Sons. Inc., 1976  
D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: Fyzika, Část 2: Mechanika – Termodynamika, VUTIUM, Brno, 2000