

4. Základy chemickej termodynamiky

4.1 ÚVOD

Termodynamika sa zaoberá vzájomnými premenami jednotlivých foriem energie, smerom fyzikálnych a chemických dejov a rovnováhou. Termodynamickú sústavu možno opísať dvoma metódami.

Prvá metóda je založená na tom, že na opis celku treba poznať vlastnosti jednotlivých častíc (atómov, molekúl), z ktorých sa skladá sústava. V tomto prípade treba poznať mikroštruktúru sústavy a opis robiť štatistickými metódami. Tento prístup je vlastný štatistickej termodynamike.

Druhá metóda vychádza z priemerných vlastností častíc (mikročastíc), ktoré sa prejavajú ako tlak, teplota, objem, zloženie, veľkosť povrchu, hmotnosť, látkové množstvo a pod. Pri tomto opise sa nezaobráame rozborom mikročastíc, ale celým súborom častíc, ktoré sa navyše prejavujú ako vlastnosti makroskopickej sústavy. Pri tejto metóde sa nezaujíname o procesy, ktoré sa odohrávajú vo vnútri častíc (atómov, molekúl alebo medzi molekulami). Táto metóda nezávisí od atómovej teórie látky. Získané vzťahy, ktoré sa odvodujú touto metódou majú len všeobecný charakter, t.j. vyjadrujú to čo je pre všetky sústavy spoločné, zatiaľ čo konkrétna aplikácia toho ktorého vzťahu na určitý systém vyžaduje zavedenie koeficientov a konštánt buď empirických alebo vypočítaných zo štruktúrnych údajov. Uvedený prístup k problému je typicky fenomenologický.

Termodynamiku rozdeľujeme na vratnú a nevratnú. Vratná (klasická) termodynamika skúma predovšetkým sústavy, v ktorých prebiehajúce deje sú vratné - reverzibilné a sústavy v rovnováhe. Nevratná termodynamika skúma sústavy, v ktorých sa uskutočňujú procesy nevratné - ireverzibilné.

V nasledujúcich kapitolách sa budeme zaoberať klasickou termodynamikou s fenomenologickým prístupom. Pôjde najmä o aplikáciu termodynamických zákonov na procesy fyzikálne a chemické, ktoré sa uskutočňujú v mnohozložkových sústavách.

Fenomenologická metóda prístupu k termodynamike vychádza zo základných princípov - postulátov, ktoré majú axiomatický charakter.

1. **Tepelná rovnováha (tzv. nultý zákon termodynamiky).** Tepelnou rovnováhou rozumieme stav, v ktorom medzi tepelne neizolovanými sústavami nenastáva výmena tepla. Mierou zmeny tepelnej rovnováhy je rozdiel teplôt. V tepelnej rovnováhe sú tie sústavy, v ktorých je teplota rovnaká. Nultý zákon termodynamiky má základný význam pri kvantitatívnom meraní teploty.
2. **Zákon o zachovaní energie - I. zákon termodynamiky.** Tento zákon uvádza do vzájomného vzťahu dve rôzne formy premeny energie, a to prácu a teplo.

Energia je vlastnosť hmoty vyjadrujúca schopnosť hmoty konať prácu. Energia je mierou pohybu hmoty a predstavuje určitú zásobu pohybu, čiže všeobecnú schopnosť meniť rovnovážny stav hmoty. Pretože pohyb hmoty má veľa foriem, poznáme aj veľa foriem energie. Napr. energiu mechanickú (kinetickú, potenciálnu), elektrickú, magnetickú, povrchovú, chemickú a iné. Tieto formy energie možno zatriediť do dvoch skupín:

Vonkajšie energie - závisia od polohy alebo od rýchlosti sústavy vzhľadom na okolie. Polohová (potenciálna) energia je daná polohou systému na vonkajšom silovom poli. Kinetická energia je daná pohybom systému ako celku. Treba si uvedomiť, že zatiaľ čo kinetická energia je nulová pri každom telese (sústave), ktorá je v klude, neexistuje prirodzený stav, v ktorom by mala nulovú hodnotu energia potenciálna (podobne ako vnútorná energia, entalpia, voľná energia a voľná entalpia). Merať možno len rozdiely potenciálnej energie.

Vnútorná energia je daná energiou molekúl jednak kinetickou, jednak potenciálnou energiou. Celkovú vnútornú energiu i relatívne jednoduchého systému nevieme určiť. Vieme určiť len zmenu vnútornej energie.

Práca je dej výmeny energie medzi dvoma systémami alebo medzi systémom a okolím, pri ktorom vždy možno definovať smer pôsobenia sily a dráhy. Treba zdôrazniť, že práca je dej a nie stav a preto nemôže charakterizovať stav sústavy, lebo sama je príčinou zmeny stavu. Práca je usporiadaná forma výmeny energie, ktorá podľa pôsobenia sily vymieňa určitý druh energie.

Teplo je druhým spôsobom výmeny energie medzi systémom a okolím. Pritom je to neusporiadaná forma výmeny energie, ktorá na rozdiel od práce mení len vnútornú energiu sústavy. Podobne ako práca aj teplo je dej výmeny energie, t.j. prebieha v čase, čiže nie je stavovou veličinou. O teple budeme hovoriť vtedy, ak výmena nastáva cez neizolovanú hranicu sústavy (napr. cez stenu zariadenia).

Predpokladajme, že v uzavretej neizolovanej sústave sa uskutočňuje fyzikálny, chemický alebo biologický proces, ktorého výsledkom je prechod sústavy z počiatočného stavu A do nového stavu B. Ak jedinou formou interakcie sústavy s okolím je to, že sústava prijme z okolia (cez neizolované hranice)

teplo Q a prácu A , nastane v uvedenej sústave zmena vnútornej energie U , pre ktorú platí vzťah

$$\Delta U = U_B - U_A = Q + A \quad (4.1-1)$$

Zmena vnútornej energie ΔU pritom nezávisí od cesty, po ktorej sa proces uskutočnil z počiatočného stavu A do nového stavu B . Táto zmena závisí len od vlastností sústavy v počiatočnom a novom stave. Teplo Q a práca A môžu nadobudnúť rôzne hodnoty podľa toho, akým spôsobom sa uskutoční proces, avšak algebraický súčet oboch hodnôt je vždy rovnaký a nezávisí od spôsobu uskutočnenia.

Zmena vnútornej energie sa prejaví zmenou stavu sústavy, napr. zmenou tlaku P a teploty T . Keďže experimenty dokazujú, že rovnakému algebraickému súčtu práce A a tepla Q odpovedá rovnaká zmena stavu, má vnútorná energia charakter stavovej funkcie a jej diferenciál je úplným diferenciálom

$$dU = \delta Q + \delta A$$

I. zákon termodynamiky. (4.1-2)

kde δQ , δA znamenajú neúplné diferenciály tepla a práce (nestavové funkcie).

Rovnica (4.1-1) alebo (4.1-2) je matematickou formuláciou I. termodynamického zákona pre uzavretý systém. Poznáme niekoľko formulácií tohto zákona: energia v prírode nevzniká ani nezaniká, možné sú len premeny rôznych foriem energie, alebo množstvo energie v uzavretej sústave je konštantné.

Vzťah medzi prácou a teplom (premena práce na teplo) - I. zákon termodynamiky bol formulovaný na základe experimentálnych meraní, ktoré uskutočnili Rumford a Joule v minulom storočí. Výsledky týchto meraní dokázali ekvivalenciu tepla a práce v tom zmysle, že prácu ekvivalentne a neobmedzene možno premeniť na teplo, nie však naopak.

V tejto súvislosti si treba uvedomiť, že I. zákon termodynamiky, rovnako ako zákon o zachovaní hmotnosti, neposkytuje informáciu o možnosti uskutočnenia procesu. V zásade možno uskutočniť látkovú a energetickú bilanciu takých procesov, ktoré sú v prírode nepravdepodobné alebo dokonca nemožné. Pre reakciu $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$ možno urobiť látkovú aj energetickú bilanciu, ale z týchto zákonov nevieme nič o tom, či dej v danom smere môže prebiehať.

Na základe zákona o zachovaní hmotnosti a zákona o zachovaní energie nemožno rozhodnúť o miere samovoľnosti procesov ani o tom, či sústava je v termodynamickej rovnováhe alebo nie. Súborom týchto otázok sa zaoberá II. zákon termodynamiky.

3. II. zákon termodynamiky. Ak sa stav sústavy mení hovoríme, že v sústave prebieha termodynamický proces. Proces je fyzikálny, chemický alebo biologický dej uskutočňujúci sa v sústave ako funkcia času.

Termodynamický proces možno rozdeliť na vratný a nevratný. Vratný proces je fyzikálna abstrakcia skutočného nevratného termodynamického procesu. Vratný proces sa vyznačuje tým, že všetky stavy, ktorými sústava v danom procese prechádza sú rovnovážne. To znamená, že vratný proces sa uskutočňuje pod vplyvom rovnovážnych síl, t.j. sily odporu sústavy sa líšia iba diferenciálne od deformačnej sily. Smer takéhoto procesu sa môže zmeniť nekonečne malou zmenou vonkajších podmienok. Vratný proces v skutočnosti nemožno realizovať, pretože by proces musel prebiehať nekonečne pomaly. Všetky termodynamické procesy, ktoré sa uskutočňujú v prírode sú nevratné. Vratný proces je medzným spôsobom uskutočnenia nevratného procesu.

Z hľadiska zmeny energie sústavy rozlišujeme procesy samovoľné (bez obmedzenia) a vynútené (s obmedzením).

Samovoľný proces prebieha v dôsledku toho, že sústava prechádza zo stavu nerovnovážneho s vyššou energiou do stavu rovnovážneho s nižšou energiou. Samovoľný proces prebieha konečnou rýchlosťou a preto je nevratný. Príkladov na samovoľný proces je ľubovoľné množstvo. Napr. tok tekutiny z miesta vyššieho tlaku na miesto s nižším tlakom, tok tepla z miesta vyššej teploty na miesto s nižšou teplotou, transport mechanickej práce na zvýšenie vnútornej energie sústavy atď.

Spoločným znakom všetkých samovoľných procesov je, že ich nemožno v adiabatической sústave uskutočniť v obrátenom smere v plnom rozsahu.

Vynútené procesy sú vyvolané zvonka, t.j. na ich uskutočnenie treba do sústavy dodať energiu z okolia, čím sa sústava vyvedie zo stavu rovnovážneho do nerovnovážneho, ktorý má vyššiu energiu. Vynúteným procesom je napr. tok tekutiny z miesta nižšieho tlaku na miesto vyššieho tlaku prostredníctvom dopravného zariadenia, prestup tepla z telesa chladnejšieho na teleso teplejšie prostredníctvom určitého chladiaceho okruhu, premena tepla na prácu v tepelnom stroji, rozdelenie kvapalných zmesí destiláciou atď.

Vynútené procesy možno uskutočniť len s určitým obmedzením. Tieto obmedzenia sú formulované do II. termodynamického zákona.

Poznáme niekoľko formulácií II. termodynamického zákona, ktoré vyplynuli zo štúdia tepelných strojov.

a) Clausiova formulácia - teplo nemôže samovoľne prechádzať z telesa nižšej teploty na teleso vyššej teploty; alebo nemožno zostrojiť cyklicky pracujúci stroj, ktorý by nekonal inú prácu, len prenášal teplo z chladnej-

šieho telesa na teplejšie teleso (dej sa môže uskutočniť ak sústava z okolia prijme prácu).

- b) Carnotova formulácia - účinnosť Carnotovho tepelného stroja nezávisí od charakteru pracovnej látky, ale iba od teplotného intervalu, v ktorom cyklus prebieha; alebo zo všetkých cyklicky pracujúcich strojov, ktoré pracujú medzi tými istými teplotami, najvyššiu účinnosť má Carnotov pracovný cyklus.
- c) Planckova, Thomsonova (Kelvinova) formulácia - nemožno zostrojiť cyklicky pracujúci stroj, ktorý by iba odoberal z okolia teplo a premieňal toto teplo ekvivalentne na prácu.

Všeobecnejšie II. zákon termodynamiky formuloval grécky matematik Caratheodory ako tzv. princíp adiabatickej nedosažiteľnosti.

V blízkosti ľubovoľného rovnovážneho stavu termodynamického systému existuje ľubovoľný počet iných rovnovážnych stavov, ktoré sú z pôvodného stavu nedosažiteľné žiadnym adiabatickým procesom (vratným či nevratným); alebo iná formulácia: systém, v ktorom prebehol samovoľný dej zo stavu A do stavu B, nemožno priviesť späť do stavu A bez toho, aby nenastali trvalé zmeny v okolí systému.

Matematickú formuláciu II. zákona termodynamiky vyjadruje rovnica

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

(4.1-3)

kde relačné znamienko $=$ platí pre vratný termodynamický dej, znamienko $>$ pre dej nevratný a S je entropia, ktorá je stavovou funkciou.

Entropia je vnútorná vlastnosť hmoty definovaná tak, že vzrast entropie odpovedá vzrastu nevyužitelnosti celkovej energie na prácu, t.j. entropia je mierou degradácie energie systému, ako aj mierou samovoľnosti a nevratnosti dejov. Veľkosť entropie závisí iba od vnútorného stavu systému.

Ak uvažujeme sústavu spolu s tepelným zásobníkom ako novú dokonale izolovanú sústavu (napr. plyn vo valci pod piestom, spojený cez stenu valca s tepelným výmenníkom), v ktorej prebieha termodynamický dej vratne, potom zmena entropie takejto sústavy sa rovná nule, t.j.

$$\Delta S_{iz} = \Delta S_s + \Delta S_{zás} = 0 \quad (4.1-4)$$

V prípade, že dej v takejto sústave prebehne nevratne - samovoľne, potom zmena entropie je väčšia od nuly, t.j.

$$\Delta S_{iz} = \Delta S_s + \Delta S_{z\acute{a}s} > 0 \quad (4.1-5)$$

To znamená, že pokiaľ budeme hľadať kritérium samovoľnosti nejakého procesu, bude účelné skúmať tento proces v tepelne izolovanej sústave.

4. III. zákon termodynamiky. Pri výpočte zmeny entropie sústavy pri chemických reakciách treba poznať absolútnu hodnotu entropie. Podľa II. termodynamického zákona vieme, že diferenciál entropie je

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.1-6)$$

avšak rovnica nehovorí nič o vlastnej entropii. Na jednoznačné určenie entropie treba poznať okrajovú podmienku (integračnú konštantu rovnice (4.1-6)). Táto okrajová podmienka nevyplýva ani z jedného doteraz uvedeného termodynamického zákona a preto musí byť obsahom nového nezávislého termodynamického princípu.

Nový princíp prvý formuloval Nerst. V blízkosti absolútnej nuly prebiehajú vratné izotermické procesy bez zmeny entropie. Planck neskôršie vyslovil ďalší predpoklad, že pri teplote absolútna nula kelvinov nielen zmena entropie sa rovná nule, ale aj vlastná entropia.

Matematická formulácia III. zákona termodynamiky má tvar rovnice

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (4.1-7)$$

a slovné vyjadrenie je nasledujúce: Entropia každého stabilného termodynamického rovnovážneho stavu sa pri teplote 0 K rovná nule.

III. zákon termodynamiky dovoľuje určiť absolútnu hodnotu entropie k ideálnemu kryštalickému stavu látky pri 0 K. Iná formulácia III. termodynamického zákona je od Simonova - tzv. nedosažiteľnosť absolútnej teploty rovnej 0 K. Bod $T = 0$ K - absolútna teplota rovná 0 K - je asymptotickým bodom, ku ktorému sa možno ľubovoľne priblížiť, ale túto teplotu nemožno dosiahnuť konečným počtom krokov.

5. Minimálny počet premenných potrebných na opis jednoduchého homogénneho systému sú dve + počet jednotlivých zložiek.

Postuláty 1. až 5. sú podkladom na odvodenie celého súboru rovníc termodynamiky, a to účelnou definíciou termodynamických funkcií a dedukciou pomocou formálnej matematickej logiky. Pretože testy takto odvodených rovníc potvrdzujú správnosť týchto postulátov, možno ich považovať za zákony.

V tejto súvislosti si treba uvedomiť, že platnosť týchto zákonov nemožno dokázať pomocou matematického aparátu. Fenomenologický prístup k opisu termodynamického systému má tú výhodu, že úvahy o sústave nie sú zatažené žiadnymi hypotézami o študovaných dejoch a závery odvodené sú do takej miery hodnoverné, pokiaľ sú hodnoverné axiómy, z ktorých úvahy vychádzali.

4.2 SPOJENÁ FORMULÁCIA I. A II. ZÁKONA TERMODYNAMIKY VO VIACZLOŽKOVÝCH SÚSTAVÁCH

Stav sústavy a jeho zmeny určíme pomocou nasledujúcich premenných:

$$m_i(\text{kg}), n_i(\text{mol}), T(\text{K}), P(\text{Pa}), V(\text{m}^3) \\ S(\text{J/K}), U(\text{J}), H(\text{J}), F(\text{J}), G(\text{J})$$

Uvažujme sústavu v ľubovoľnom skupenstve, sústavu uzavretú, ktorá koná prácu, a to len objemovú, t.j.

$$\delta A = -P\delta V \quad (4.2-1)$$

I. zákon termodynamiky v tomto prípade má tvar rovnice

$$dU = \delta Q - P\delta V \quad (4.2-2)$$

Ďalší predpoklad je, že procesy, ktoré prebiehajú v sústave sú vratné, t.j. pre zmenu entropie platí rovnica (4.1-6), z ktorej úpravou dostaneme

$$\delta Q = T\delta S \quad (4.2-3)$$

Najprv uvažujme, že sústava je homogénna a pozostáva len z čistej látky alebo zo zmesi látok stáleho zloženia (medzi látkami neprebíha chemická reakcia, $n_i = \text{konšt.}$ pre každé i). V tomto prípade spojením I. a II. termodynamického zákona možno vyjadriť zmenu vnútornej energie rovnicou

$$dU = T\delta S - P\delta V, \quad \text{t.j.} \quad U = U(S, V) \quad (4.2-4)$$

Entalpia je definovaná rovnicou

$$H = U + PV$$

Zmena entalpie bude

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

lebo za dU sme dosadili z rovnice (4.2-4). Takto dostaneme ďalšiu matematickú formuláciu spojenia I. a II. termodynamického zákona

$$dH = TdS + VdP, \quad \text{t.j.} \quad H = H(S, P) \quad (4.2-5)$$

Podobným spôsobom možno odvodiť vzťahy pre zmenu voľnej energie a voľnej entalpie.

Voľná energia je definovaná rovnicou

$$F = U - TS$$

a jej zmena bude

$$dF = -SdT - PdV, \quad \text{t.j.} \quad F = F(T, V) \quad (4.2-6)$$

Voľná entalpia je definovaná rovnicou

$$G = H - TS$$

a jej zmena bude

$$dG = -SdT + VdP, \quad \text{t.j.} \quad G = G(T, P) \quad (4.2-7)$$

Termodynamické funkcie U , H , F a G za príslušných podmienok nazývame termodynamickými potenciálmi a sú stavovými funkciami. Majú podobnú vlastnosť ako má v mechanike potenciál.

Práca, ktorú vykoná sústava v dôsledku pôsobenia určitej sily je daná rozdielom potenciálov týchto síl, pričom tieto sily nezávisia od cesty, po ktorej mechanický dej prebieha.

Ak bude v sústave prebiehať taký dej, pri ktorom sa mení aj látkové množstvo jednotlivých zložiek, teda

$$n_i \neq \text{konšt.} \quad dn_i \neq 0$$

budú zmeny termodynamických funkcií závisieť aj od zmeny zloženia.

Napr. vnútorná energia sústavy bude nielen funkciou S a V , ale aj funkciou množstiev jednotlivých zložiek $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k, \dots$, t.j.

$$u = u(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_t)$$

Úplný diferenciál v takomto prípade bude

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (4.2-8)$$

kde $i = 1, 2, 3, \dots, k, \dots, t$ označuje zložky v zmesi a j označuje postupne všetky i okrem práve uvažovaného, teda

$$j = 1, 2, 3, \dots, k, \dots, t \quad \text{a súčasne} \quad j \neq i$$

Použitím tejto symboliky možno vyjadriť rovnice (4.2-6), (4.2-8) a (4.2-9) pre viaczložkovú sústavu.

Entalpia zmesi je $H = H(S, P, n_i)$ a úplný diferenciál bude

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} dn_i \quad (4.2-9)$$

Podobne pre voľnú energiu a voľnú entalpiu možno napísať

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

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} dn_i \quad (4.2-10)$$

a

$$G = G(T, P, n_i)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (4.2-11)$$

Pre prípady, keď látkové množstvá zložiek i budú konštantné ($n_i = \text{konšt.}$, $dn_i = 0$), budú rovnice (4.2-4) až (4.2-7) s rovnicami (4.2-8) až (4.2-11) totožné.

Porovnaním rovnice (4.2-4) a (4.2-8) dostaneme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P \quad (4.2-12)$$

Rovnakým spôsobom možno vyjadriť aj ďalšie rovnice pre parciálne zmeny stavových funkcií.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} = V \quad (4.2-13)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} = -P \quad (4.2-14)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (4.2-15)$$

Ak teraz dosadíme do rovnice (4.2-8) až (4.2-11) dostaneme diferenciálne rovnice

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (4.2-16)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} dn_i \quad (4.2-17)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} dn_i \quad (4.2-18)$$

Voľná energia

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (4.2-19)$$

Gibsova energia

Možno dokázať, že posledné členy v týchto rovniciach sa sebe rovnajú, t.j.

$$\begin{aligned} \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i &= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} dn_i = \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} dn_i = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \end{aligned}$$

a parciálne derivácie v nich možno označiť jedným symbolom μ_i

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i \end{aligned} \quad (4.2-20)$$

Veličina μ_i sa nazýva chemický potenciál zložky i. Je to dôležitá veličina v chemickej termodynamike, pretože je mierou zmeny fyzikálnych a chemických

kých dejov v sústave, t.j. rozdiel chemického potenciálu je hnacou silou procesu.

Použitím chemického potenciálu možno rovnice (4.2-16) až (4.2-19) napísať nasledovne

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.2-21)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.2-22)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.2-23)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.2-24)$$

Najdôležitejšia z týchto rovníc je rovnica (4.2-21), ktorá je základným vyjadrením spojenej formulácie I. a II. termodynamického zákona pre viacčložkovú sústavu. Ostatné rovnice boli z nej odvodené pomocou definičných vzťahov termodynamických funkcií H, F a G.

4.3 MAXWELLOVE ROVNICE

Maxwellovo odvodenie týchto užitočných rovníc je aplikácia čisto matematického postupu na fyzikálny problém. Tento postup možno stručne zhrnúť takto:

Ak možno definovať nejakú vlastnosť sústavy ako spojitú funkciu s niekoľkými (a len týmito) nezávisle premennými a táto funkcia má spojité 1. a 2. derivácie, napr.

$$f = f(x, y, z, u)$$

potom existuje pre túto funkciu úplný diferenciál

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z,u} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z,u} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y,u} dz + \left(\frac{\partial f}{\partial u} \right)_{x,y,z} du$$

Pre úplný diferenciál potom platí, že druhé parciálne derivácie pre ľubovoľný pár sa rovnajú. To znamená, že platí napr. pre y a z:

$$\left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z,u} \right]_{x,y,u} = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y,u} \right]_{x,z,u}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$$

Stavové funkcie spĺňajú uvedené podmienky a preto majú úplný diferenciál.

Aplikáciou uvedeného postupu na rovnice (4.2-21) až (4.2-24) získame Maxwellove rovnice. Tieto rovnice sú v tab. 4.1.

4.4 TEPELNÁ KAPACITA, MÓLOVÁ TEPELNÁ KAPACITA A ŠPECIFICKÁ TEPELNÁ KAPACITA

Medzi najvýznamnejšie experimentálne veličiny na výpočet energetických bilancí patrí tepelná kapacita, prípadne jej špecifické varianty tzv. mólová tepelná kapacita, alebo špecifická tepelná kapacita.

Tepelná kapacita sa vzťahuje na celú sústavu. Je to množstvo tepla, ktoré treba dodať do sústavy, aby teplota v sústave stúpila o 1 K.

Na presnú definíciu tepelnej kapacity treba poznať za akých podmienok sa dodáva teplo (vzhľadom na to, že teplo je procesová veličina). V prípade izochorického deja I. zákon termodynamiky je

$$dU = dQ_{(V)}$$

To znamená, že teplo dodané do sústavy za daných podmienok zvýši vnútornú energiu sústavy.

Parciálna derivácia vnútornej energie podľa teploty pri stálom objeme potom definuje tepelnú kapacitu za konštantného objemu

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dQ_{(V)}}{dT} \quad (4.4-1)$$

Pre izobarický dej platí

$$dH = dQ_{(P)}$$

Porovnanie členov rovníc (4.2-21) až (4.2-24)			
Funkcia	1. a 2. člen (číslo rov.)	1. a 3. člen (číslo rov.)	2. a 3. člen (číslo rov.)
$U=U(S, V, n_i)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i}$ (U-1.2)	$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V, n_i}$ (U-1.3)	$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S, n_i}$ (U-2.3)
$H=H(S, P, n_i)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n_i}$ (H-1.2)	$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{P, n_i}$ (H-1.3)	$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{S, n_i}$ (H-2.3)
$F=F(T, V, n_i)$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i}$ (F-1.2)	$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V, n_i}$ (F-1.3)	$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T, n_i}$ (F-2.3)
$G=G(T, P, n_i)$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i}$ (G-1.2)	$(-s_i) = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i}$ (G-1.3)	$(-v_i) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$ (G-2.3)

Tepelná kapacita za konštantného tlaku bude

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dQ_{(P)}}{dT} \quad (4.4-2)$$

Mólová (špecifická) tepelná kapacita je tepelná kapacita vzťahovaná na jednotku látkového množstva, prípadne hmotnosti, t.j.

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (4.4-3)$$

$$c_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (4.4-4)$$

kde n je látkové množstvo [mol],

u - mólová vnútorná energia [J/mol] a

h - mólová entalpia sústavy [J/mol].

Tepelná kapacita všetkých látok závisí predovšetkým od teploty a v menšej miere od tlaku a objemu.

Závislosť mólovej tepelnej kapacity od teploty sa určuje experimentálne a vyjadruje sa spravidla formou polynómu, napr.

$$c_P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (4.4-5)$$

alebo

$$c_P = a + bT - cT^{-2} \quad (4.4-6)$$

Z publikovaných údajov sú uvedené v tab. III. mólové tepelné kapacity za stáleho tlaku ($P_0 = 101,3$ kPa) pre najbežnejšie látky.

Závislosť mólovej tepelnej kapacity od tlaku, prípadne od objemu treba uvažovať v prípade, keď tlak v sústave sa značne líši od 101,3 kPa, t.j. sústava je za vyššieho až vysokého tlaku.

Túto závislosť odvodíme zo základných termodynamických rovníc (spojenie I. a II. TZ pre 1 mol látky)

$$du = Tds - PdV$$

$$dh = Tds + v dP$$

z ktorých sú mólové tepelné kapacity definované nasledujúcimi rovnicami

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = c_v \quad (4.4-7)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = c_P \quad (4.4-8)$$

Deriváciou podľa objemu pri stálnej teplote dostaneme pre c_v

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right]_v \quad (4.4-9)$$

Podľa Maxwellovej rovnice (F-1.2) (pozri kap. 4.1) platí pre 1 mol čistej látky (prípadne zmes stáleho zloženia)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Dostaneme

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right]_v = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \quad (4.4-10)$$

Analogicky možno odvodiť vzťah pre c_P :

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]_P = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \quad (4.4-11)$$

Výpočet c_P pri inom tlaku ako $P_0 = 101,3 \text{ kPa}$ možno určiť zo vzťahu

$$c_{P_1} = c_P^0 + \Delta c_P \quad (4.4-12)$$

Diferenciu Δc_P pre vzrast c_P medzi tlakmi P_0 a P_1 dostaneme integráciou rovnice (4.4-11)

$$\Delta c_P = - \int_{P_0}^{P_1} T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P dP \quad (4.4-13)$$

Na výpočet 1. a 2. derivácie v podľa T pri konšt. P použijeme vhodnú stavovú rovnicu, pre jednoduchosť napr. van der Waalsovú

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v-b) = RT$$

Z tejto rovnice vypočítame 1. deriváciu

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - av^{-2} + 2 abv^{-3}} \quad (4.4-14)$$

a 2. deriváciu

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P = \frac{-R(2 av^{-3} - 6 abv^{-4})\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{(P - av^{-2} + 2 abv^{-3})^2} \quad (4.4-15)$$

Rovnicu (4.4-15) dosadíme do rovnice (4.4-13) a grafickou integráciou určíme Δc_p .

Zmenu c_v a c_p podľa P , prípadne v pri stálej teplote možno odvodiť z rovnice (4.4-10) a (4.4-11)

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad (4.4-16)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (4.4-17)$$

Pre ideálny plyn $c_p - c_v = R$

4.5 APLIKÁCIA MERATEĽNÝCH TERMODYNAMICKÝCH VELIČÍN

Rovnice ako napr. (4.2-8) až (4.2-11) vyjadrujú spojenie I. a II. zákona termodynamiky pre uzavretú sústavu. Tieto rovnice umožňujú opísať tie deje v sústave, ktoré prebiehajú vratne. Tieto rovnice majú všeobecný charakter a nemožno ich priamo použiť na termodynamické výpočty. Aby sme ich (ako i ďalšie) mohli použiť na konkrétny opis sústavy, treba v rovniciach jednotlivé parciálne derivácie nahradiť merateľnými veličinami. Veličiny sa získavajú z meraní s konkrétnymi látkami a výsledky sa tabelujú.

Medzi merateľné veličiny patrí predovšetkým teplota, tlak, objem (mólový objem), ako aj nasledujúce relácie medzi nimi, t.j.

objemová rozťažnosť $\gamma = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (4.5-1)$

$$\text{rozpínavosť} \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.5-2)$$

$$\text{stlačiteľnosť} \quad \alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.5-3)$$

Možno ich určiť experimentálne, alebo vypočítať zo stavových rovníc reálnej tekutiny.

Medzi merateľné termodynamické veličiny patria:

- mólové (špecifické) tepelné kapacity c_v, c_p
- reakčné teploty: zlučovacie, spalné, hydratačné, zmiešavacie, zriedňovacie, rozpúšťacie atď.
- rovnovážne údaje fázových rovnováh: tenzia pár čistých látok alebo zmesí, vyparovacie rovnovážne konštanty, rozpustnosti a pod.
- rovnovážne údaje chemických rovnováh: rovnovážne koncentrácie a rovnovážne konštanty atď.

Pri úpravách odvodených vzťahov na relácie s merateľnými veličinami sú užitočné niektoré Maxwellove rovnice, ktorými nahradíme parciálne derivácie entropie podľa tlaku alebo objemu (pri [T]) deriváciami stavových veličín T, P, v a rovnice (4.4-7) a (4.4-8), ktoré nahradzajú parciálne derivácie entropie podľa teploty (pri [v] prípadne [P]) mólovými tepelnými kapacitami c_v, c_p .

Často dôjdeme k cieľu po zavedení vzťahov medzi vhodne zvolenými premennými. Môžeme napr. získať užitočnú reláciu medzi objemovou rozťažnosťou, rozpínavosťou a stlačiteľnosťou, ak použijeme funkčnú závislosť

$$v = v(T, P)$$

čo je v podstate stavová rovnica (predpokladáme čistú látku alebo zmes pri konštantnom zložení).

Ak potom vyjadríme úplný diferenciál, teda

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP$$

a delíme diferenciálom dT pri [v], dostaneme

$$0 = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

a po úprave

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = -1 \quad (4.5-4)$$

Vynásobením rovnice (4.5-4) výrazom $-\frac{1}{v} \frac{1}{P}$ v dostaneme hľadaný vzťah medzi β , γ a α :

$$\left[-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right] \cdot \left[\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] \cdot \left[v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P\right] = \frac{1}{P}$$

$$\frac{\alpha \cdot \beta}{\gamma} = \frac{1}{P} \quad (4.5-5)$$

Ak poznáme dve z veličín β , γ , α a tlak P , možno tretiu ľahko vypočítať z rovnice (4.5-5).

Podobne možno určiť rozdiel medzi mólovou tepelnou kapacitou za stáleho tlaku a stáleho objemu, $c_P - c_v$. Východiskový vzťah bude taký, v ktorom c_P a c_v sú vyjadrené definičnými rovnicami (4.4-3) a (4.4-4):

$$c_P - c_v = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (4.5-6)$$

Aby sme pravú stranu rovnice mohli zlúčiť, treba dosadiť vzťah medzi mólovou entalpiou h a mólovou vnútornou energiou u , čiže

$$h = u + Pv$$

Deriváciou podľa teploty pri stálom tlaku dostaneme zo vzťahu

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (4.5-7)$$

Ak zavedieme funkciu $u = u(T, v)$ a jej úplný diferenciál

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

potom delíme diferenciálom dT pri $[P]$, dostaneme parciálnu deriváciu

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (4.5-8)$$

Ak dosadíme teraz výraz (4.5-8) do (4.5-7) a ďalej do (4.5-6), bude hľadaný rozdiel rovný

$$c_P - c_V = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right]$$

Z rovnice (4.2-4) pre 1 mol látky určíme $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ tak, že parciálnu deriváciu $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_T$ pomocou Maxwelllovej rovnice (F-1.2) nahradíme výrazom $\frac{\partial P}{\partial T} v$

$$du = Tds - Pd v$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

Pomocou tohto vzťahu hľadaná relácia bude

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (4.5-9)$$

Napríklad pri aplikácii na ideálny plyn, kde

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$$

dostaneme

$$c_P - c_V = R$$

Iným príkladom aplikácie parciálnych derivácií na zavedenie merateľných veličín je výpočet Joule-Thomsonovho koeficienta. Joule a Thomson odvodili svoje teoretické závery na základe experimentov s expanziou stlačeného plynu poréznu prepážkou. Určili, že pri voľnej adiabatycznej expanzii reálneho plynu (pri adiabatycznym škrtení) súčasne nastáva zmena teploty. Na vyjadrenie tejto zmeny zaviedli koeficient μ , ktorý je mierou zmeny teploty

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (4.5-10)$$

Ak zavedieme stavovú funkciu $h = h(T, P)$, bude jej úplný diferenciál

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

Pri adiabatycznej zmene však platí $h = \text{konšt.}$, čiže $dh = 0$. Vydelením predchádzajúcej rovnice diferenciálom tlaku pri $[h]$ dostaneme

$$0 = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T$$

prípadne

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = - \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} \quad (4.5-11)$$

Výraz $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$ možno určiť z rovnice (4.2-5) tak, že parciálnu deriváciu $-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$ nahradíme výrazom z Maxwellovej rovnice (G-1.2), t.j. $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T + v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \quad (4.5-12)$$

Za parciálnu deriváciu v menovateli rovnice (4.5-11) možno odsadiť c_P , t.j.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P$$

Výraz pre Joule-Thomsonov koeficient je

$$\mu = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v}{c_P} \quad (4.5-13)$$

Rovnica platí pre jednozložkovú homogénnu sústavu alebo viaczložkovú homogénnu (jednofázovú) sústavu konštantného zloženia, bez chemickej premeny jednotlivých zložiek v sústave.

Joule-Thomsonov koeficient môže byť kladný (pri väčšine plynov), záporný alebo pri tzv. inverznej teplote T_i nulový. Hodnotu μ možno vypočítať z rovnice (4.5-13), ak dosadíme za parciálnu deriváciu z vhodnej stavovej rovnice. Pre jednoduchosť uvažujme napr. s van der Waalovou rovnicou a potrebná parciálna derivácia je

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - av^{-2} + 2av^{-3}} = \frac{R}{RT(v-b)^{-1} - 2a(v-b)v^{-3}} \quad (4.5-14)$$

Inverznú teplotu (pre $\mu = 0$) určíme za zjednodušujúcich podmienok, zanedbaním výrazu av^{-2} vo van der Waalovej rovnici

$$Pv + av^{-1} - Pb = RT$$

$$Pv = RT + bP - a \frac{P}{RT}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}$$

kde za v sme dosadili $\frac{P}{RT}$. Parciálna derivácia $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$ bude

$$-\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v = \frac{2a}{RT} - b$$

a inverzná teplota T_i je

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

(4.5-15)

Ak sa expanzia (kompresia) uskutoční pri teplote $T < T_i$, potom $\mu > 0$ a plyn sa ochladzuje (ohrieva). V prípade, že expanzia (kompresia) sa uskutoční pri teplote $T > T_i$, potom $\mu < 0$ a plyn sa ohrieva (ochladzuje). Pretože pri väčšine plynov za normálneho tlaku je inverzná teplota pomerne vysoká (napr. CO_2 - 2050 K, O_2 - 1040 K, N_2 - 865 K) nastáva pri expanzii týchto plynov pri laboratórnej teplote ich ochladenie. Výnimku z toho tvorí hélium a vodík, pretože ich inverzné teploty (He -34 K a H_2 -216 K) sú nižšie ako laboratórna teplota. Ak chceme plyn ochladiť adiabatickou expanziou, musíme ho najprv ochladiť pod inverznú teplotu.

4.6 ZMENY TERMODYNAMICKÝCH FUNKCIÍ s , u , h , f , g

V tejto kapitole si odvodíme vzťahy, ktoré opisujú zmeny termodynamických funkcií v závislosti od zmeny stavových veličín v jednozložkových sústavách alebo v sústavách viaczložkových stáleho zloženia, t.j. $n_i = \text{konšt.}$ Odvedené vzťahy budú platiť pre 1 mol látky.

4.6.1 Entropia

Ak vyjadríme entropiu ako funkciu nezávisle premenných (T, v)

$$s = s(T, v)$$

úplný diferenciál bude

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

Parciálne derivácie v tejto rovnici nahradíme merateľnými (prípadne vypočítateľnými) veličinami. Podľa (4.4-7) je

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}$$

a podľa Maxwelllovej rovnice (F-1.2) je

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

čo po dosadení do východiskového vzťahu dáva

$$ds(T,v) = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (4.6-1)$$

Analogicky pre $s = s(T,P)$ dostaneme

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP$$

Podľa (4.4-8) je

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}$$

a podľa Maxwelllovej rovnice (G-1.2) je

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

takže pre úplný diferenciál máme vzťah

$$ds(T,P) = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \quad (4.6-2)$$

Pre závislosť $s = s(P,v)$ možno písať

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P dv$$

a teda

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \text{ resp. } \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Vzhľadom na rovnice (4.4-7) a (4.4-8) to znamená, že

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^{-1} \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^{-1}$$

takže výsledok bude

$$ds = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^{-1} dP + \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^{-1} dv \quad (4.6-3)$$

4.6.2 Vnútorná energia

Základným vzťahom je rovnica (4.2-4), t.j. pre 1 mol

$$du = Tds - Pd v$$

Ak dosadíme za ds z rovnice (4.6-1) dostaneme diferenciálnu rovnicu na výpočet vnútornej energie u v závislosti od teploty a objemu ($u = u(T, v)$)

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv \quad (4.6-4)$$

Z tejto rovnice ďalej vyplýva

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (4.6-5)$$

To je tzv. termodynamická stavová rovnica pre vnútornú energiu, ktorá udáva závislosť vnútornej energie od stavových premenných T, P, v .

Pri výpočte závislosti $u = u(T, P)$ vychádzame z rovnice

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T dP$$

Parciálne derivácie vypočítame z rovnice (4.2-4)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = c_P - P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{dv}{dT}\right)_P - P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$$

a úplný diferenciál du bude

$$du = \left[c_P - P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (4.6-6)$$

Pre závislosť $u = u(P, v)$ bude

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P dv$$

kde

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P - P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P - P = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P - P$$

a

$$du = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + \left[c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P - P \right] dv \quad (4.6-7)$$

4.6.3 Entalpia

Základná rovnica na výpočet entalpie je rovnica (4.2-5), t.j. pre 1 mol lát-
ky

$$dh = Tds + vdP$$

Pre $h = h(T, P)$ možno dosadiť z rovnice (4.6-2)

$$dh = c_P dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

1) tepelná interakcia pri
danej teplote a tlaku
(4.6-8)

2) vyjadrenie mechan.
interakcie pri zmene
stavu

Z tejto rovnice získame termodynamickú stavovú rovnicu pre entalpiu

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (4.6-9)$$

ktorá udáva závislosť entalpie iba od stavových premenných T, P, v .

Závislosť entalpie od teploty a objemu, t.j. $h = h(T, v)$ určíme z diferen-
ciálnej rovnice

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_T dv$$

Dosadením za parciálne derivácie (vypočítané zo základnej rovnice (4.2-5)) dostaneme

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = c_v + v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T + v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$$

takže výsledok bude

$$dh = \left[c_v + v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad (4.6-10)$$

Závislosť entalpie od tlaku a mólového objemu, t.j. $h = h(P, v)$ určíme z diferenciálnej rovnice

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_v dP + \left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_P dv$$

a podobne ako v predchádzajúcom prípade parciálne derivácie budú

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_v + v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v + v$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v} \right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P$$

Po dosadení je konečný vzťah

$$dh = \left[c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v + v \right] dP + c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv \quad (4.6-11)$$

4.6.4 Volná energia a volná entalpia

Základné definičné rovnice (pre 1 mol čistej látky alebo zmes konštantného zloženia) sú

$$f = u - Ts \quad | \quad g = h - Ts$$

Pre spojený I. a II. termodynamický zákon (rov. (4.2-6) a (4.2-7)) pritom platia vzťahy

$$df = -sdT - PdV \quad dg = -sdT + v dP$$

Z týchto rovníc je

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V = -s \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$$

takže

$$f = u + T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_V \quad (4.6-12)$$

$$g = h + T \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \quad (4.6-13)$$

To sú tzv. Gibbsove-Helmholtzove rovnice (G-H), ktoré sú východiskom na výpočet závislosti voľnej energie a voľnej entalpie od teploty.

Namiesto absolútnych hodnôt f a g možno do týchto rovníc ľahko zaviesť diferencie Δf a Δg , s ktorými počítame častejšie.

Uvažujme na tento účel izotermickú zmenu medzi stavom 1 a 2. Pre voľnú energiu v stave 1 a 2 bude platiť G-H rovnica

$$f_1 = u_1 + T \left(\frac{\partial f_1}{\partial T}\right)_V \quad f_2 = u_2 + T \left(\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)_V$$

Odčítaním týchto rovníc dostaneme diferenciu

$$\Delta f = \Delta u + T \left[\left(\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial f_1}{\partial T}\right)_V \right]$$

Keďže $f_2 - f_1 = \Delta f$, potom diferencovaním podľa teploty pri stálom objeme dostaneme

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial f_1}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \Delta f}{\partial T}\right)_V$$

takže pre diferenciu voľnej energie bude platiť vzťah

$$\Delta f = \Delta u + T \left(\frac{\partial \Delta f}{\partial T}\right)_V \quad \text{—Helmholtzova rov.} \quad (4.6-14)$$

a analogicky pre voľnú entalpiu

$$\Delta g = \Delta h + T \left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T} \right)_v$$

Gibbsova rov.

(4.6-15)

To sú Gibbsove-Helmholtzove rovnice vyjadrené diferenciami.

Na výpočty závislostí $f = f(T)$ a $g = g(T)$ sa rovnice (4.6-14) a (4.6-15) ešte ďalej matematicky upravujú.

Urobíme úpravu napr. pre voľnú energiu. Delíme rovnicu (4.6-14) s T^2 a upravíme

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta f}{\partial T} \right)_v - \frac{\Delta f}{T^2} = - \frac{\Delta u}{T^2}$$

Pretože na ľavej strane je vlastne derivácia súčinu, možno písať

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\Delta f \frac{1}{T} \right)_v = - \frac{\Delta u}{T^2}$$

alebo pri [v]

$$d \left(\frac{\Delta f}{T} \right) = - \frac{\Delta u}{T^2} dT$$

(4.6-16)

prípadne pri [P]

$$d \left(\frac{\Delta g}{T} \right) = - \frac{\Delta h}{T^2} dT$$

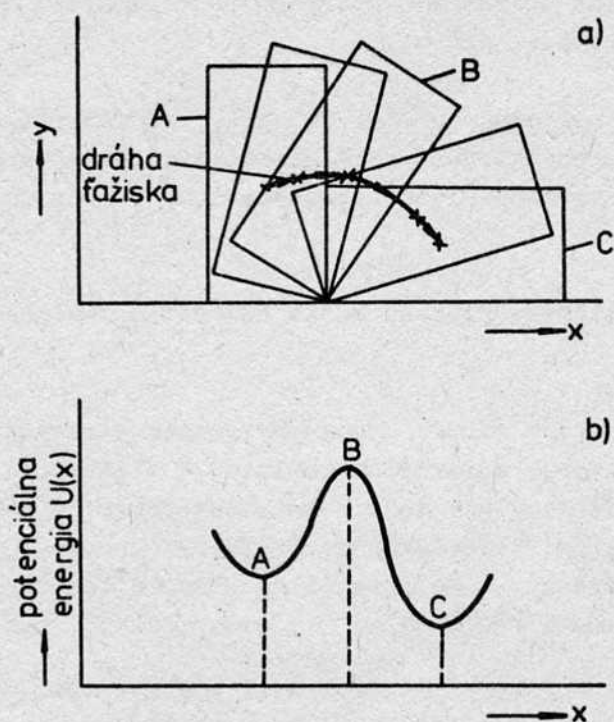
(4.6-17)

4.7 KRITÉRIÁ TERMODYNAMICKEJ ROVNOVÁHY

4.7.1 Úvod

Každý samovoľný proces prebieha dovtedy, kým sa nedosiahne rovnovážny stav. Sústava je v rovnováhe vtedy, ak nemôžu v sústave nastať samovoľné, t.j. zvonka nevyvolané zmeny. V rovnovážnom stave (v rovnováhe) je výslednica síl, tzv. hnacích síl, pôsobiacich na sústavu nulová. Podmienky, za ktorých je sústava v rovnováhe sú reprodukovateľné a možno ich vystihnúť (opísať) súborom

vlastností, ktoré sú funkciou stavu, tzv. vlastností, ktoré nezávisia od toho, čo sa so sústavou dialo predtým ako sa dostala do rovnováhy.



Obr. 4.1

Znázornenie mechanickej rovnováhy

Pojem rovnováhy je známy z mechaniky. Na obr. 4.1 je znázornená mechanická rovnováha. Potenciálna energia škatule ($E_p = mgy_{\pi}$) v polohe A, C nadobúda minimálne hodnoty - tieto polohy predstavujú stavy stabilnej rovnováhy. Poloha C je stabilnejšia ako poloha A, lebo stačí škatuľu viac vychýliť z polohy A a sama sa dostane do polohy C. Poloha B je poloha rovnovážna, avšak je to rovnováha nestabilná (labilná). V tejto nestabilnej rovnováhe má teleso maximálnu potenciálnu energiu.

Kritériom opísanej mechanickej rovnováhy je

$$\frac{d E_p}{dx} = 0 \quad (4.7-1)$$

Ak $\frac{d^2 E_p}{dx^2} > 0$ rovnováha je stabilná, keď $\frac{d^2 E_p}{dx^2} < 0$ je rovnováha labilná.

Podobný princíp ako pri mechanickej sústave platí aj pri zložitejších fyzikálno-chemických sústavách. V takýchto sústavách okrem mechanických zmien môžu nastať aj zmeny teploty, zloženia (vplyvom fázových premien, chemických reakcií a pod.).

V prípade škatule sme predpokladali, že v polohe A, B, C je len mechanická rovnováha, z hľadiska termodynamiky môže však byť táto sústava nerovnovážna. Teplota škatule je odlišná od teploty okolia, ak je škatuľa vlhká, môže postupne strácať vlhkosť a vznikne chemická reakcia medzi atmosferickým kyslíkom a materiálom škatule, atď.

Sústava v absolútnej rovnováhe nemôže existovať. Rovnováha môže byť vždy iba čiastková z hľadiska toho-ktorého fyzikálneho procesu v ohraničenej oblasti priestoru. Ak v sústave neprebíha termodynamický proces je sústava v termodynamickej rovnováhe.

Z hľadiska termodynamického procesu možno hovoriť o nasledujúcich čiastkových rovnováhach:

a) tzv. vnútorná rovnováha (napr. homogénny roztok s rovnakou koncentráciou v celom objeme sústavy, s rovnakou teplotou a tlakom pár v každom bode). V chemickom inžinierstve a v chemickom strojárstve sa takýto stav sústavy dosiahne dokonalým premiešavaním. Kritériom vnútornej rovnováhy je: v homogénnej sústave má každá intenzitná stavová funkcia v každom bode rovnakú hodnotu ($dP/dz = 0$, $dT/dz = 0$, $dc_i/dz = 0$, atď.),

b) mechanická rovnováha (napr. plyn vo valci pod piestom, valec je adiabaticky izolovaný od okolia a tlak plynu vo valci je rovnaký ako tlak na piest z okolia P_{ok}). V danom prípade kritérium rovnováhy je

$$P = P_{ok}$$

c) tepelná rovnováha (napr. dve kvapaliny s rovnakou teplotou v rúrkach T a medzirúrkovom priestore výmeníka tepla T_{ok}). V danom prípade kritérium rovnováhy je

$$T = T_{ok}$$

d) fázová rovnováha (napr. rovnováha kvapalina - para v binárnej sústave voda - etylalkohol alebo rovnováha kvapalina - plyn v sústave kysličník uhličitý - voda a pod.),

e) chemická rovnováha (v sústave neprebíha chemická premena prítomných látok).

Na posúdenie termodynamickej rovnováhy je dôležité poznať zmeny stavových funkcií S, F a G. Tieto funkcie boli zavedené pre sústavy, v ktorých je objemová práca nulová a uvažuje sa s inou ako objemovou prácou, tzv. užitočnou prácou (A').

V sústave s vratným dejom (alebo sústave v rovnováhe) možno vyjadriť spojenie I. a II. termodynamického zákona nasledujúcimi rovnicami:

pre sústavu [V, T]

$$\delta A' = dU - TdS = dF \quad (4.7-1)$$

pre sústavu [P, T]

$$\delta A' = dH - TdS = dG \quad (4.7-2)$$

Tieto rovnice možno využiť aj na posúdenie samovoľnosti deja (nevratnosti):

pre nevratný dej v sústave [V, T] je

$$dF < \delta A' \quad (4.7-3)$$

a pre nevratný dej v sústave [P, T] je

$$dG < \delta A' \quad (4.7-4)$$

Pri fázových premenách (fázových rovnováhach) a chemických reakciách je užitočná práca nulová, t.j. $A' = 0$ a $\delta A' = 0$. Kritériom rovnováhy a samovoľnosti deja je:

pre sústavu [V, T]

$$dF \leq 0 \quad (4.7-5)$$

pre sústavu [P, T]

$$dG \leq 0 \quad (4.7-6)$$

pričom relačné znamienko "menšie" platí pre samovoľný (nevratný) dej a znak "rovnosti" pre rovnováhu.

4.7.2 Kritérium fázovej rovnováhy

Termodynamické podmienky pre rovnováhu fáz si ukážeme na príklade viaczožkovej sústavy v niekoľkých fázach.

Nech sústava obsahuje zložky

$$i = 1, 2, 3, \dots, k, \dots, t$$

a sústavu tvoria fázy

$$f = I, II, III, \dots$$

Ak si za nezávisle premenné, pomocou ktorých opíšeme rovnováhu zvolíme

$$T, V, n_i$$

potom rovnováha je definovaná rovnosťou (4.7-5), pričom je konštantné T, V a látkové množstvo každej zložky n_i v sústave, t.j.

$$dF = 0 \quad [T, V, n_i] \quad (4.7-7)$$

Pre nezávisle premenné T, P, n_i bude platiť pre rovnováhu

$$dG = 0 \quad [T, P, n_i] \quad (4.7-8)$$

Pri týchto úvahách máme na mysli vždy rovnováhu sústavy ako celku. Jednotlivé fázy pritom nemusia mať $dG^f = 0$ ani $dn_i^f = 0$, pretože na fázovom rozhraní sú možné vratné zmeny prenosu zložiek z fázy do fázy, pričom sa nemení voľná entalpia celej sústavy.

Pre celú sústavu teda platí

$$n_i = \text{konšt} = n_i^I + n_i^{II} + n_i^{III} + \dots = \sum_f n_i^f \quad (4.7-9)$$

$$dn_i = 0 = dn_i^I + dn_i^{II} + dn_i^{III} + \dots = \sum_f dn_i^f \quad (4.7-10)$$

Zmenu voľnej entalpie pre viaczložkovú sústavu možno vyjadriť rovnicou (4.2-24)

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Pre uzavretú sústavu pri $[T, P]$ platí teda pre každú fázu

$$dG^I = \sum_i \mu_i^I dn_i^I \quad (4.7-11)$$

$$dG^{II} = \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (4.7-12)$$

⋮

celkom

$$dG = dG^I + dG^{II} + dG^{III} + \dots = 0$$

$$\begin{aligned}
 dG &= \sum_i \mu_i^I dn_i^I + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} + \sum_i \mu_i^{III} dn_i^{III} + \dots = \\
 &= \sum_f \sum_i \mu_i^f dn_i^f = 0 \quad (4.7-13)
 \end{aligned}$$

Z rovnice (4.7-10) si vyjadríme

$$dn_i^I = -dn_i^{II} - dn_i^{III} - \dots$$

a dosadíme do vzťahu (4.7-13)

$$\begin{aligned}
 dG &= \sum_i \mu_i^I (-dn_i^{II} - dn_i^{III} - \dots) + \sum_i \mu_i^{II} dn_i^{II} + \\
 &+ \sum_i \mu_i^{III} dn_i^{III} + \dots \\
 dG &= \sum_i dn_i^{II} (\mu_i^{II} - \mu_i^I) + \sum_i dn_i^{III} (\mu_i^{III} - \mu_i^I) + \dots = 0 \quad (4.7-14)
 \end{aligned}$$

Výrazy $(\mu_i^{II} - \mu_i^I)$, $(\mu_i^{III} - \mu_i^I)$, ... nazývame hnacou silou pri výmene látky i medzi fázami.

Pretože diferenciálny dn_i^f vo výraze (4.7-14) nie sú nulové, v rovnováhe sa musia rovnať nule hnacie sily, t.j.

$$\mu_i^{II} - \mu_i^I = 0 \quad \text{a} \quad \mu_i^{II} = \mu_i^I$$

$$\mu_i^{III} - \mu_i^I = 0 \quad \text{a} \quad \mu_i^{III} = \mu_i^I$$

Záverom možno písať

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \mu_i^f \quad (4.7-15)$$

Podmienkou fázovej rovnováhy viaczložkovej sústavy s niekoľkými fázami je, aby každá zložka mala vo všetkých fázach rovnaký chemický potenciál.

4.7.3 Rovnovážne vzťahy, Gibbsovo fázové pravidlo

Chemické potenciály μ_i^f sú funkciou teploty, tlaku a zloženia. Kritérium rovnováhy (4.7-15) nám umožňuje formulovať tzv. rovnovážne vzťahy, napr.

$$\mu_i^I (T, P, x_i^I) = \mu_i^{II} (T, P, x_i^{II}) \quad (4.7-16)$$

S realizáciou funkcií typu (4.7-16) sa budeme zaoberať v kap. 10. Rovnovážne vzťahy použijeme na výpočet chýbajúcich parametrov, najčastejšie zloženia niektorej z fáz. Počet nezávisle premenných veličín (počet stupňov voľnosti sústavy) je pritom daný rozdielom počtu veličín a počtu rovníc charakterizujúcich sústavu. Bilancia veličín a rovníc pre n-zložkový, f-fázový systém v rovnováhe je uvedená v tab. 4.2.

Tabuľka 4.2

Veličiny		Rovnice		
typ	počet	typ	počet	
T	1	$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^f$ $\sum_i c_i^f = 1$ $V^f = V^f(P, T)$	n(f-1)	
P	1			
c_i^f	f.n			f
V^f	f			f
Celkom	2+fn+f	Celkom	2f+n(f-1)	

Počet stupňov voľnosti je

$$v = 2 + fn + f - [2f + n(f-1)]$$

Z čoho

$$v = 2 + n - f \quad (4.7-17)$$

Rovnica (4.7-17) je známe Gibbsovo fázové pravidlo. Stupeň voľnosti v znamená, že na opis rovnováhy možno zvolit práve tolko nezávisle premenných.