

Základy termodynamiky a popisu rovnováh

Ptáček, L. a kol.: *Nauka o materiálu I*. Akademické nakladatelství CERM,
Brno, 2001, (2. opravené a doplněné vydání 2003)

Kapitola 5.1 až 5.4

Kapitola 7.1 až 7.3

Kapitola 8.2

Tato a následující přednáška obsahuje základní a zcela nezbytné informace a pojmy o termodynamice, popisu stavu materiálu jako termodynamické soustavy, možnosti průběhu reakcí a následků reakcí.

Obě přednášky jsou obsahově velmi hutné, používá se mnoho nových pojmů, jejich význam je nutné pochopit.

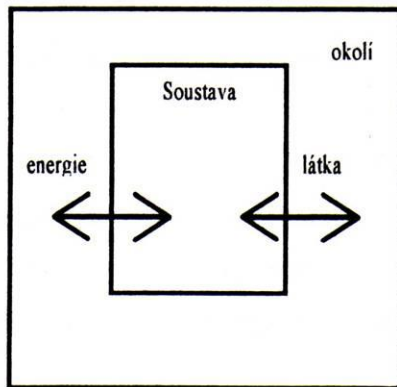
Všechny procesy a změny, všechno chování materiálů se vždy řídí pravidly které budou odpřednášeny v této a příští přednášce.

část 1

Termodynamická soustava a její obsah

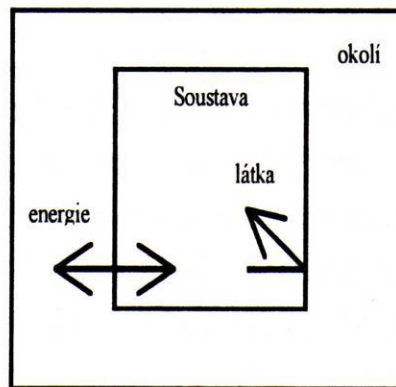
Termodynamická soustava

- **Soustava** – část prostoru a její látková náplň
- **Okolí soustavy** – oblasti vně soustavy
- **Hranice** – oddělují soustavu od okolí
- **Druhy soustav** podle propustnosti hranic vůči energii a látce:



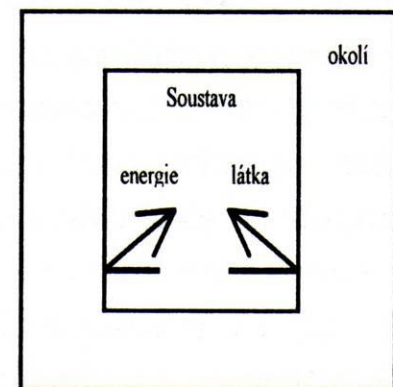
Neizolovaná
otevřená

propouští energii
propouští látku



Neizolovaná
uzavřená

propouští energii
nepropouští látku



Izolovaná

nepropouští energii
nepropouští látku

složka termodynamické soustavy

- **Složka** (komponenta) soustavy = látková náplň soustavy. Účastní se reakcí v soustavě, sama se však při nich nemění (nevzniká ani nezaniká). Jsou to typicky:
 - Prvky (Fe, Cu, C, N, Si)
 - sloučeniny zahrnující atomy nebo molekuly jednoho druhu (H_2O , SiO_2 , Fe_3C)
- **Podle počtu složek rozlišujeme soustavy:**
 - **jednosložkové** (unární) – příklad: čisté Fe, čistý Al, atd.
 - **dvousložkové** (binární) – příklad: slitina Al – Si
 - **trojsložkové** (ternární) – příklad: slitina Fe - C – Cr, systém oxidů SiO_2 - $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$
 - **vícesložkové** (polykomponentní) – př.: slitina Fe-C-Ni-Cr-Mo-Ti

Dělení složek

Složka nepolymorfní - v tuhém stavu (až do tavení) jediná krystalová mřížka

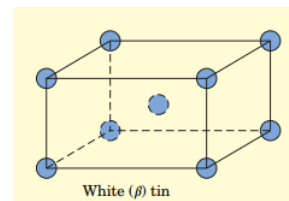
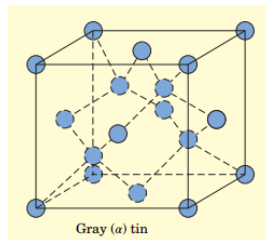
- (Např. Cr s mřížkou bcc do 1857°C, Ni s mřížkou fcc do 1453°C)

Složka polymorfní - v tuhém stavu alespoň jedna změna krystalové mřížky v závislosti na teplotě.

- **Prodělává překrystalizace** – (alotropické přeměny).
- Při pokojové teplotě existuje **modifikace $\alpha...$** , s rostoucí teplotou postupně **$\beta...$, $\gamma...$, atd.** (nutno vždy uvést „alfa CO“)

Železo - α Fe (bcc) do 910 °C, γ Fe (fcc) při (910 ÷ 1392) °C, δ Fe (bcc) při (1392 ÷ 1539)°C.

Cín - α Sn „šedý“(diamantová) do 13,2°C a β Sn“bílý“(bct)

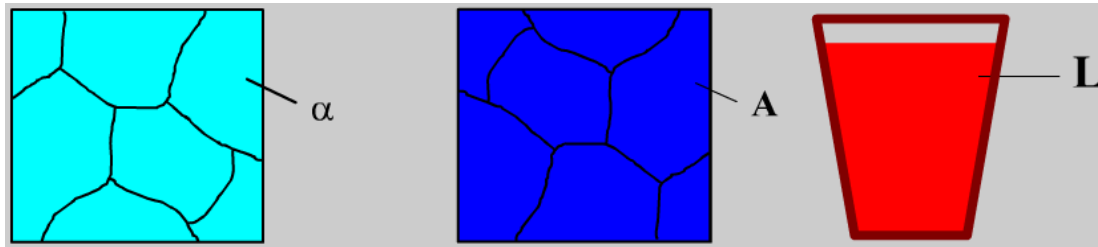


složky tvoří fáze

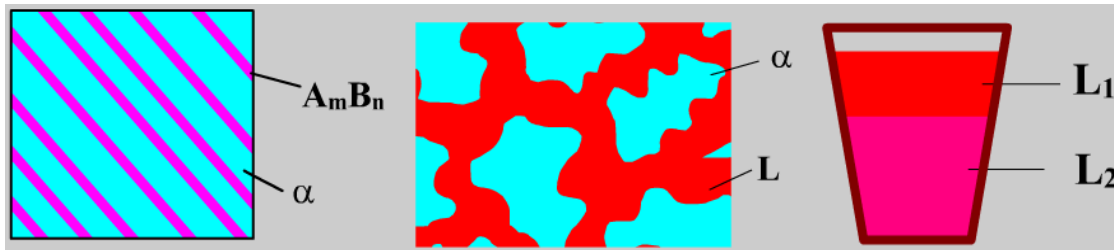
- **Fáze – skládá se z jedné nebo více složek**
 - prvek, roztok, sloučenina
- **Definovaná:** chemickým složením, krystalickou stavbou a atomovým uspořádáním.
- (homogenní část heterogenní soustavy)
- **Charakteristické vlastnosti fáze:**
 - tvořena **jednou, dvěma nebo více složkami**
 - **fáze mohou vznikat a zanikat**, přeměňovat se jedna ve druhou při změně teploty, tlaku a složení (složky zůstávají)
 - vykazuje určité mechanické, fyzikální a chemické **vlastnosti**
 - **oddělena** od okolních fází plochou, tzv. mezifázovým rozhraním, kde dochází ke skokové změně vlastností
 - **Skupenství fáze:** plynné, kapalné, tuhé (pevné)
 - **příklad:** sloučenina H_2O = protože nedochází k rozkladu na H_2 a O_2 bereme vodu jako složku
= tři fáze: vodní pára – voda – led

Počet fází v soustavě

- **jedna fáze** - soustava stejnorodá (homogenní)



- **dvě a více fází** - soustava nesterodná (heterogenní)



L, L1, L2 – kapalná fáze,

A – čistá látka (prvek) v tuhém stavu,

AmBn – **sloučenina** v tuhém stavu (intermediární fáze, elektrochemická sloučenina)

α – tuhý roztok,

Druhy fází v soustavách

V tuhém stavu je stavba kovů a slitin krystalické povahy.

Charakter fází vznikajících ve slitinách určují Hume - Rotheryho faktory:

- vzájemná velikost atomů složek
- elektronová koncentrace - počet valenčních elektronů připadajících na jeden atom
- elektrochemický faktor - druh vazby

Na základě těchto faktorů rozdělujeme fáze v kovových soustavách do dvou skupin:

- **tuhé roztoky** (atomy nepravidelně promíchané v krystalické mřížce)
- **intermediární fáze** (často pravidelné uspořádání, přesné chemické složení)

Tuhé roztoky

Jeden z možných druhů fází v materiálu (velmi častý).

Roztok je homogenní (tuhá) fáze označená α (nebo dále $\beta, \gamma, \delta \dots$) tvořená nejméně dvěma složkami označenými A a B (C, D atd... je-li složek více)

Rozpustnost je schopnost jedné látky rozpouštět se v druhé látce, udává se v % (hmotnostních nebo atomárních/molárních)

Míra rozpustnosti (mez rozpustnosti) je maximální množství jedné látky, které může být rozpuštěno v látce druhé

Míra rozpustnosti v roztoku na známých příkladech :

- rozpustnost úplná – voda + alkohol
- rozpustnost částečná – voda + cukr
- nerozpustnost – voda + olej

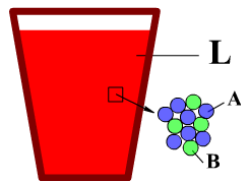
Rozpustnost v roztocích

Míra rozpustnosti v kovových soustavách (slitinách) může být rozdílná v kapalném a tuhém stavu

V kapalném stavu

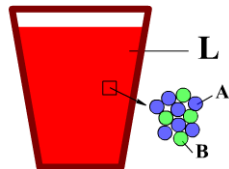
rozpustnost úplná

Cu+Ni



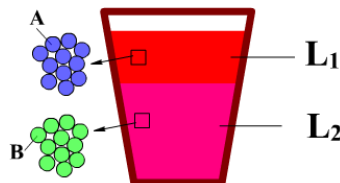
rozpustnost úplná

Cu+Zn



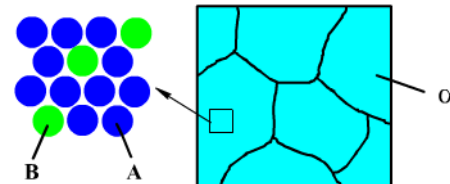
nerozpustnost

Cu+Pb

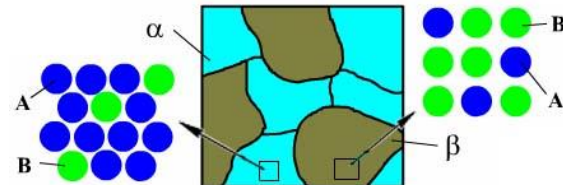


V tuhém stavu

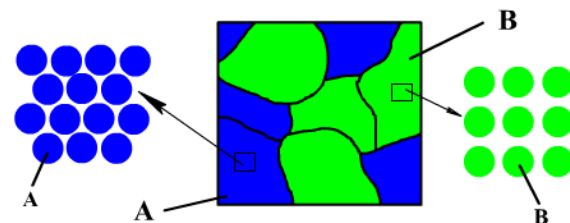
rozpustnost úplná



rozpustnost částečná



nerozpustnost



Tuhé roztoky

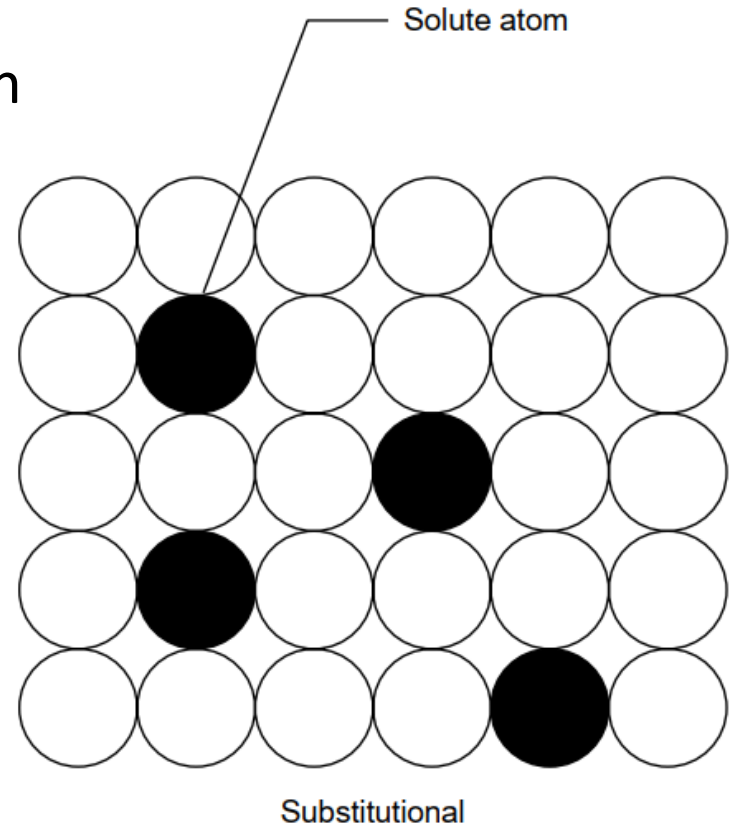
Podle způsobu uložení atomů přísady v krystalické mřížce základního kovu se roztoky rozdělují na:

- *substituční tuhé roztoky*
- *intersticiální tuhé roztoky*

Roztoky se obvykle označují písmeny řecké abecedy: α, β, γ

Substituční tuhé roztoky

V krystalické stavbě substitučních tuhých roztoků atomy přísady B zaujmou místa atomů základního kovu A.



Podmínky substituční rozpustnosti

– (Hume-Rotheryho faktory):

- Velikost atomů základního kovu a přísady
(rozdíl do 8% neomezená, 8 až 15% částečná r.)
- Krystalová struktura – podobný typ krystalické mřížky
- Podobné elektrochemické vlastnosti - co nejbližší
- Rozpouštěný atom by měl mít větší valenci než základní kov

Substituční tuhé roztoky

Příklady rozpustnosti:

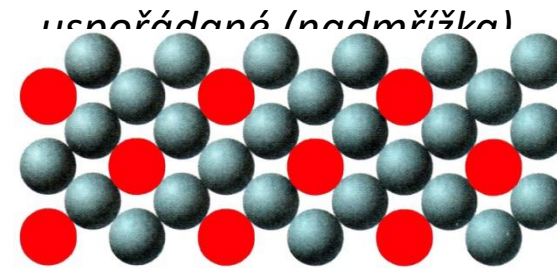
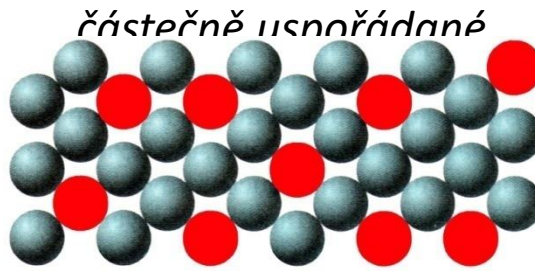
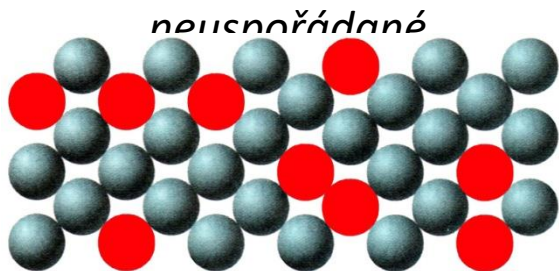
- ❖ neomezené (např. Cu-Ni, Ni-Co)
- ❖ omezené (např. Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Ag)

prvek	Cu	Ni	Zn	Sn	Co	Ag
krystalová struktura	FCC	FCC	HCP	FCC	HCP	FCC
atomový poloměr [Å]	1,234	1,278	1,213	1,405	1,25	1,44
elektronegativita	1,90	1,91	1,65	1,96	1,88	1,93
valence	+1	+2	+2	+2	+2	+1

Nejlépe splňuje podmínky neomezené rozpustnosti s mědí nikl.

Rozdíl ve velikostech je 3,45%. (u 12,5%-částečná rozpustnost Ag v Cu)

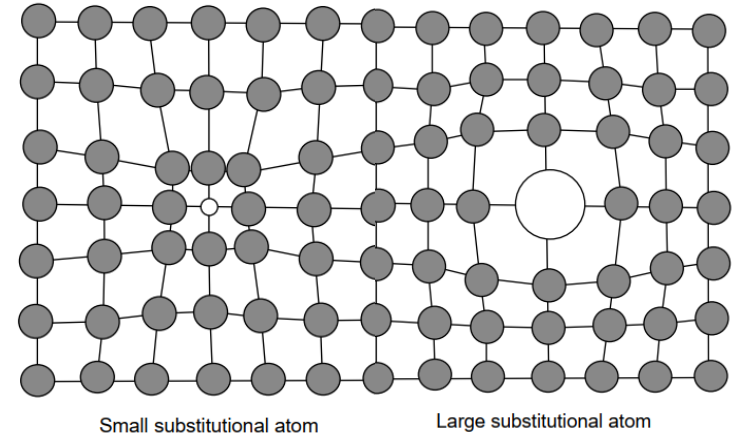
Další dělení substitučních tuhých roztoků dle kritéria obsazování uzlových bodů krystalické mřížky:



Vliv přísady na mechanické vlastnosti substitučních tuhých roztoků:

Plastická i elastická deformace je ovlivněna:

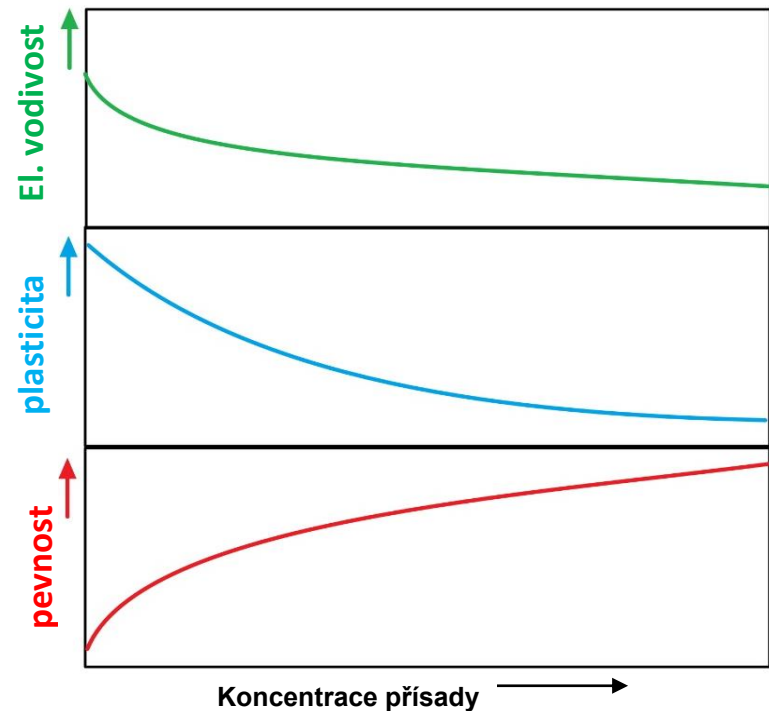
- rozdílná velikost atomů přísady v tuhém roztoku = distorze krystalické mřížky
- uspořádanost v mřížce (vyhrazené polohy pro substituce)



Výsledkem je vliv na makroskopické vlastnosti

Oproti čistému kovu jsou roztoky ve většině případů:

- Pevnější
- Méně plastické
- Mají větší el. odpor
- Mají jiné magnetické vlastnosti
- (Mají jinou barvu)
-



Intersticiální tuhé roztoky

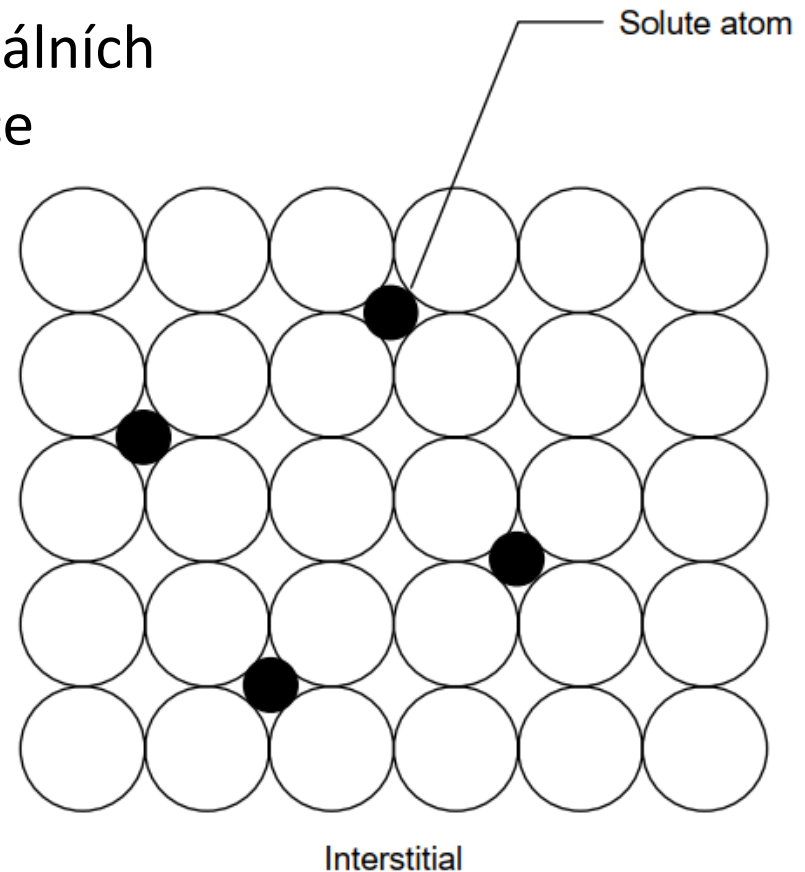
Atomy přísady B se ukládají do intersticiálních poloh - mezer (dutin) v krystalické mřížce základního kovu A.

možnost vzniku závisí na poměru velikosti atomu základního kovu A a přísady B:

Velikostní faktor:

$$f = \frac{R_B}{R_A} \leq 0,59$$

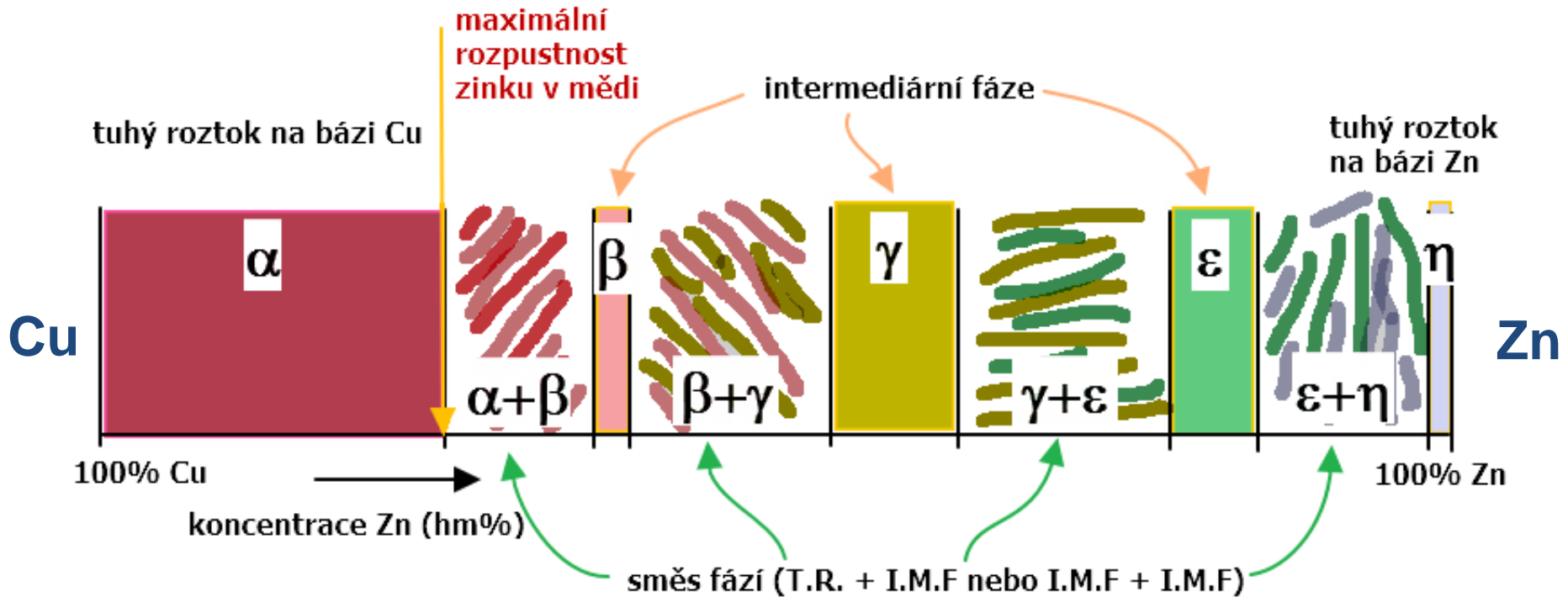
Přísadami B mohou reálně být:
vodík, bór, uhlík, dusík a kyslík.



*krystalová mřížka základního kovu A musí mít prostory vhodně uspořádané
např.: lépe uspořádané dutiny v krystalické mřížce FCC a hůře uspořádané dutiny v BCC*

Intermediární fáze

Sloučeniny s vlastní krystalovou strukturou odlišnou od jednotlivých složek. V binárním systému existují na ose složení uprostřed a **nenavazují** na žádnou z obou složek.



Mají často složité mřížky a z toho plynou vlastnosti:

- vysoká tvrdost a pevnost
- jsou křehké
- často vysoká teplota tavení (i vyšší než čistých prvků)
- vysoký měrný elektrický odpor

Dělení intermediárních fází

- *s konstantním chemickým složením:*
 - elektrochemické sloučeniny
 - sloučeniny určené velikostním faktorem
 - intersticiální
 - substituční
- *s proměnným chemickým složením:*
 - elektronové sloučeniny

Intermediární fáze I: Elektrochemické sloučeniny

Vznikají mezi dvěma prvky, z nichž jeden je elektropozitivní a druhý elektronegativní

Obecný stechiometrický vzorec A_mB_n

Z hlediska vazby je dělíme na:

sloučeniny s převážně iontovou vazbou

Struktura podobná iontovým sloučeninám, stechiometrický vzorec:

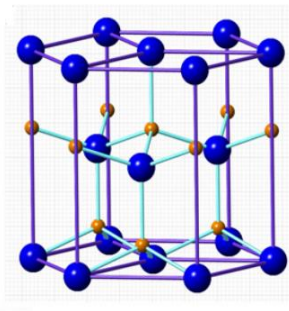
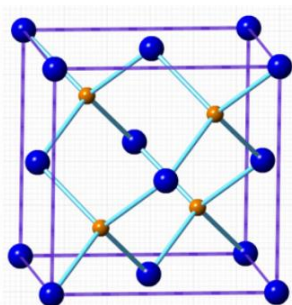
A_2B např.: Mg_2Si , Mg_2Ge

AB např.: MgS , $SnTe$

A_3B_2 např.: Mg_3P_2

sloučeniny s převážně kovalentní vazbou

stechiometrický vzorec: AB např.: ZnS



(pozn: ZnS je polymorfní - existuje ve dvou modifikacích: αZnS (sfarelit) s kubickou diamantovou mřížkou a βZnS (wurtzit) s hexagonální mřížkou)

Intermediární fáze II: Sloučeniny určené velikostním faktorem

❖ **intersticiální sloučeniny**

krystalová struktura intersticiálních sloučenin je odlišná od základního kovu; atomy přísady jsou rozmístěny pravidelně

Tvoří se mezi přechodovými kovy a nekovy (polokovy) s malým atomovým poloměrem:

- hydridy (přechod. kovy + vodík)
- **karbidy** (přechod. kovy + uhlík)
- boridy (přechod. kovy + bór)
- **nitridy** (přechod. kovy + dusík)

V krystalické mřížce přechodového kovu se obsazují nekovem (polokovem) oktaedrické a tetraedrické dutiny v krystalické mřížce

Příklad : karbid železa Fe_3C - krystalická mřížka ortorombická

❖ **substituční sloučeniny**

Převládá vliv velikostního faktoru nad vlivem elektronové koncentrace. Jedná se o Lavesovy fáze s obecným vzorcem AB_2 rozdíl ve velikosti je 20 až 30%.

Struktura těchto sloučenin s kovovou vazbou je kubická nebo hexagonální.

Příklad Lavesových fází: $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$, aj.

Intermediární fáze III: Elektronové sloučeniny

- rozhoduje faktor elektronové koncentrace
- vyskytují se ve slitinách Cu, Ag, Au a některých dalších přechodových kovů
- přísadou jsou kovy s dvěma až pěti valenčními elektrony: Be, Mg, Zn, Cd, Al, Si, Sn, As, Sb
- existují v poměrně širokém rozmezí chemického složení, to je závislé na teplotě
- mohou mít i uspořádanou mřížku (nadmřížku)
- převládá kovová vazba
- někdy se používá označení sekundární tuhé roztoky, tj. roztoky nenavazující na čisté složky

Elektronová koncentrace - počet valenčních elektronů připadající na atomů tvořících molekulu
elektronové sloučeniny - poměr $n_e : n_a$

Příklad: slitina Cu - Zn

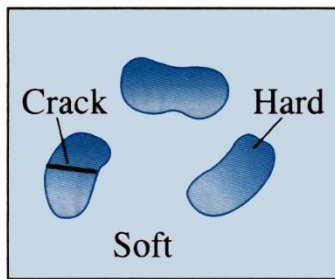
fáze β - poměr $n_e : n_a = 3 : 2$ –	fáze CuZn	struktura kubická
fáze γ - poměr $n_e : n_a = 21 : 13$ –	fáze Cu ₅ Zn ₈	složitá struktura kubická
fáze ϵ - poměr $n_e : n_a = 7 : 4$ –	fáze CuZn ₃	struktura hexagonální

Krystalická stavba elektronových sloučenin je závislá na mocnství kovů ve slitině.

Vliv přítomnosti (intermediární) fáze a mechanické vlastnosti slitin

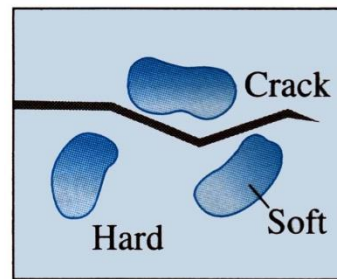
Struktura slitin je tvořena často mechanickou směsí tuhých roztoků a intermediárních fází

Intermediární fáze ovlivňují mechanické vlastnosti slitin a jejich lomové chování



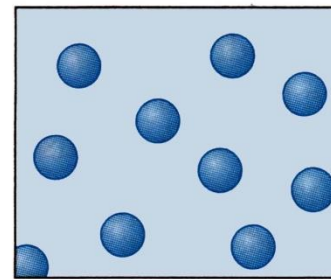
Good

vs.



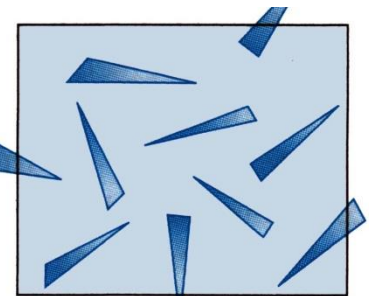
Poor

(a)



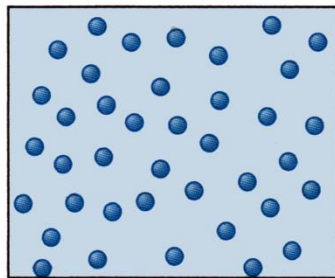
Good

vs.



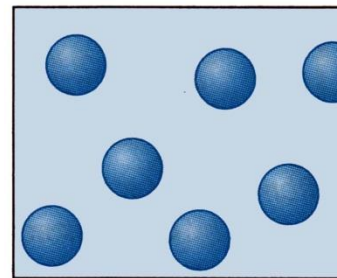
Poor

(c)



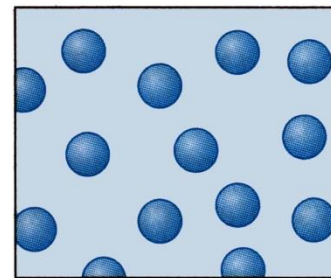
Good

vs.



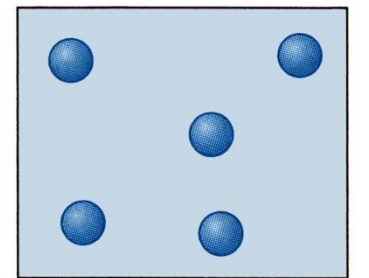
Poor

(b)



Good

vs.



Poor

(d)

Podívejme se nyní, na čem závisí jestli v
termodynamické soustavě (materiálu)
bude jedna, nebo více fází
a jak to efektivně zaznamenat

fázové pravidlo

•Fázové pravidlo (Gibbsův zákon fází):

Udává **největší počet fází**, které mohou v dané soustavě za určitých vnějších podmínek existovat ve vzájemné rovnováze (tj. beze změny)

$$\underline{V + f = k + n}$$

V počet stupňů volnosti

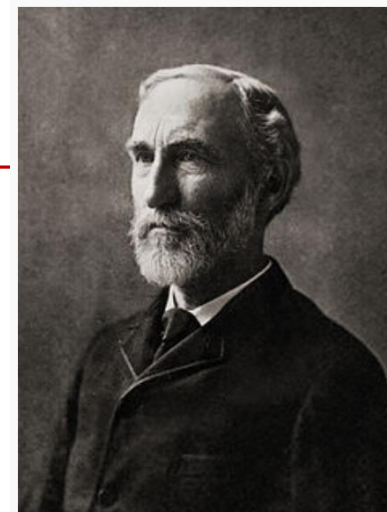
f počet fází

k počet složek (komponent) soustavy

n počet vnějších proměnných činitelů

Počet stupňů volnosti V představuje počet nezávisle proměnných veličin soustavy (teplota, tlak, složení), které se mohou měnit, aniž by se změnil počet a druh současně existujících fází

Je-li počet stupňů volnosti = 0 , pak soustava samovolně udržuje teplotu, tlak a aktuální složení fází, dokud se nezmenší počet fází a tím zvýší počet stupňů volnosti



Josiah Willard Gibbs

Born	February 11, 1839 New Haven, Connecticut
Died	April 28, 1903 (aged 64) New Haven, Connecticut
Residence	United States
Fields	Physics , chemistry , mathematics
Institutions	Yale University
Alma mater	Yale

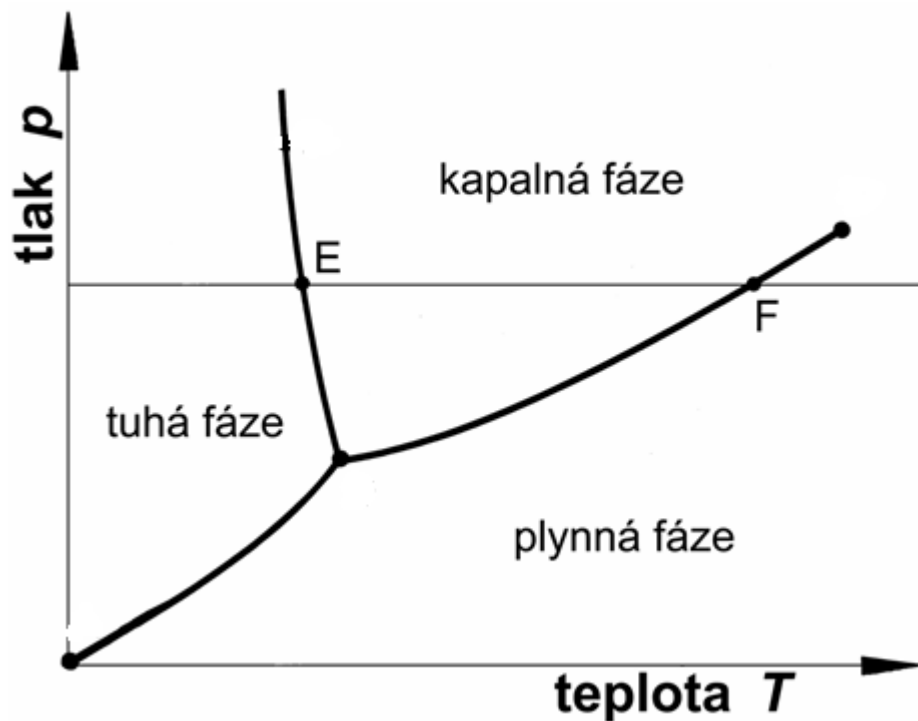
fázové pravidlo

Obecně má na rovnováhu vliv teplota a tlak (tj. dva vnější činitelé, $n = 2$) a fázové pravidlo má tvar

$$\underline{v + f = k + 2}$$

Děje probíhají často za podmínky $p = \text{konstanta}$, ($p_{\text{atm}} \cong \text{konst.}$) ; potom $n = 1$ (pohybujeme se pouze po přímce E-F) a Gibbsův zákon fází pak má tvar

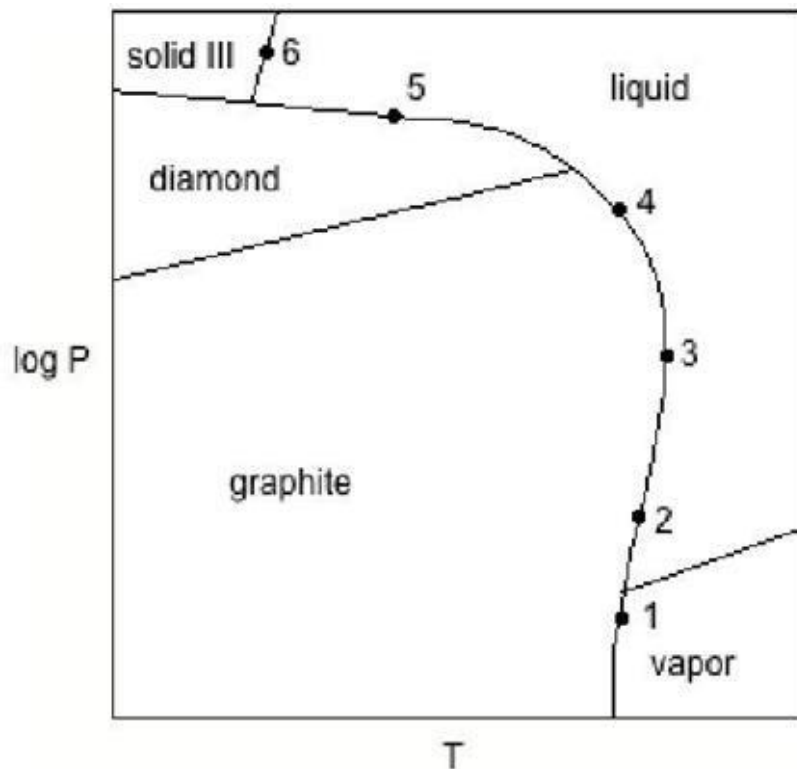
$$v + f = k + 1$$



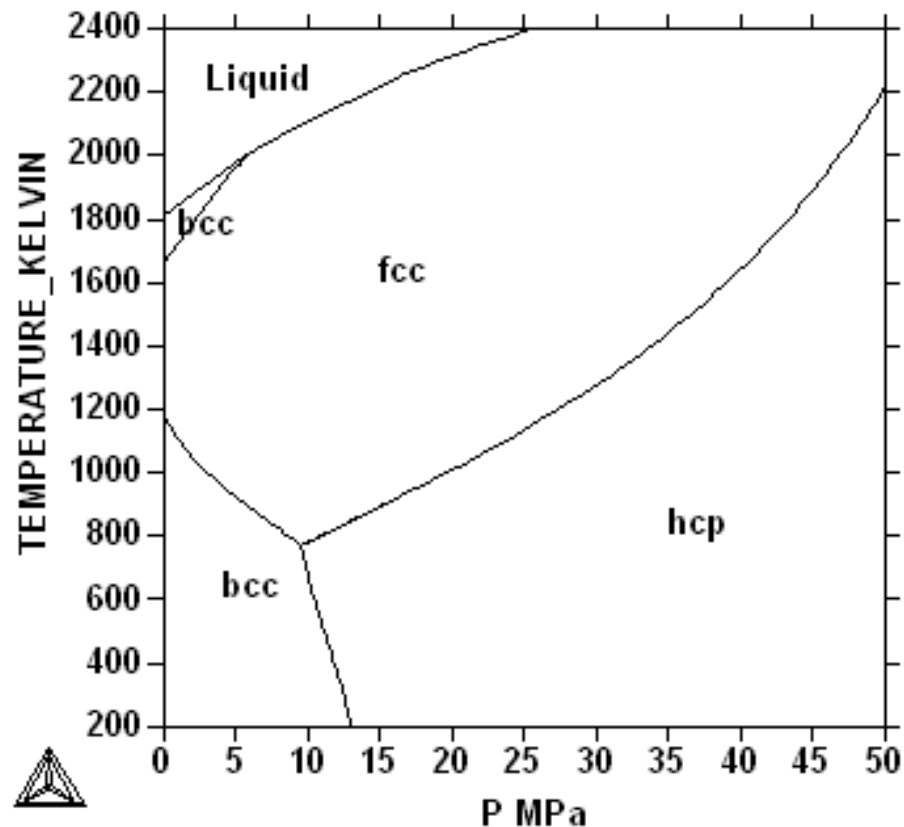
fázový diagram $p - T$ pro vodu jako jednosložkovou soustavu – je to mapa oblastí existence fází za různých podmínek, oddělených rovnovážnými hranicemi

P-T diagramy uhlíku a železa

C



Fe

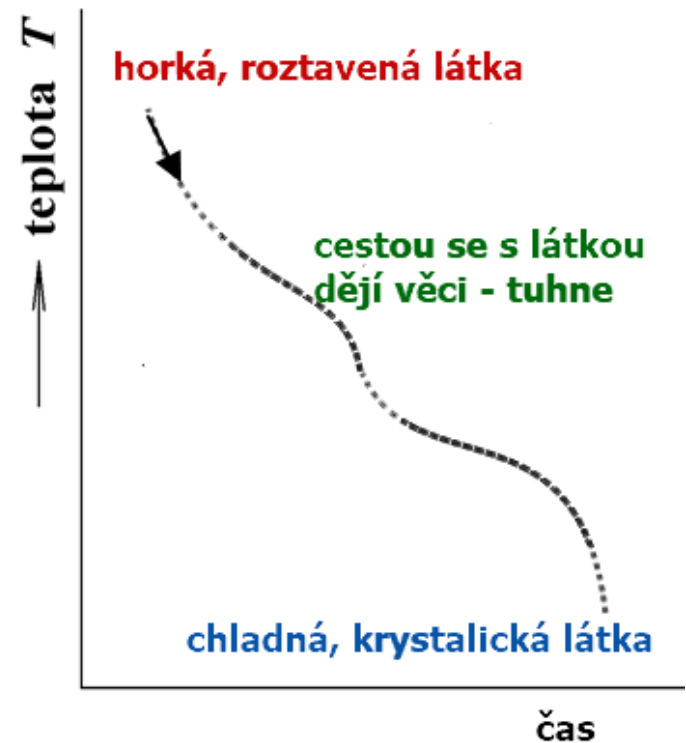


fázové diagramy $p - T$ pro uhlík a železo – pokaždé mapa oblastí existence fází za různých podmínek, oddělených rovnovážnými hranicemi

Křivky chladnutí

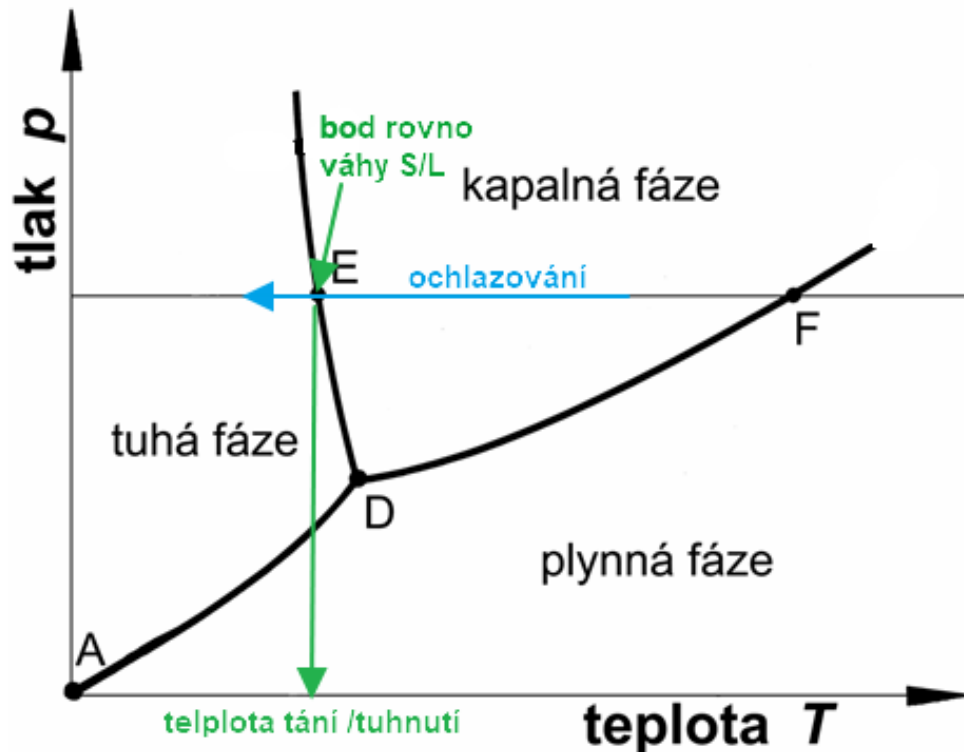
Zaznamenávají teplotu uzavřené soustavy, která volně chladne za konstantního tlaku. Typicky ze stavu taveniny do stavu krystalického

- vynáší se v osách *teplota T – čas t*
- jsou izobarické ($p = \text{konst.}$) uvažované při atmosférickém tlaku
- Soustava odevzdává teplo a tím snižuje svou teplotu
- Okolí soustavy je schopné odebírat teplo stále stejnou rychlostí



Křivky chladnutí

- Protože známe fázový diagram, můžeme křivku určit zcela přesně:
- Hranice ve fázovém diagramu oddělují oblasti kde existují různé fáze, přímo na hranici jsou tyto fáze v rovnováze a mohou se měnit jedna v druhou
- Ke změně skupenství dojde na teplotě určené p-T fázovým diagramem



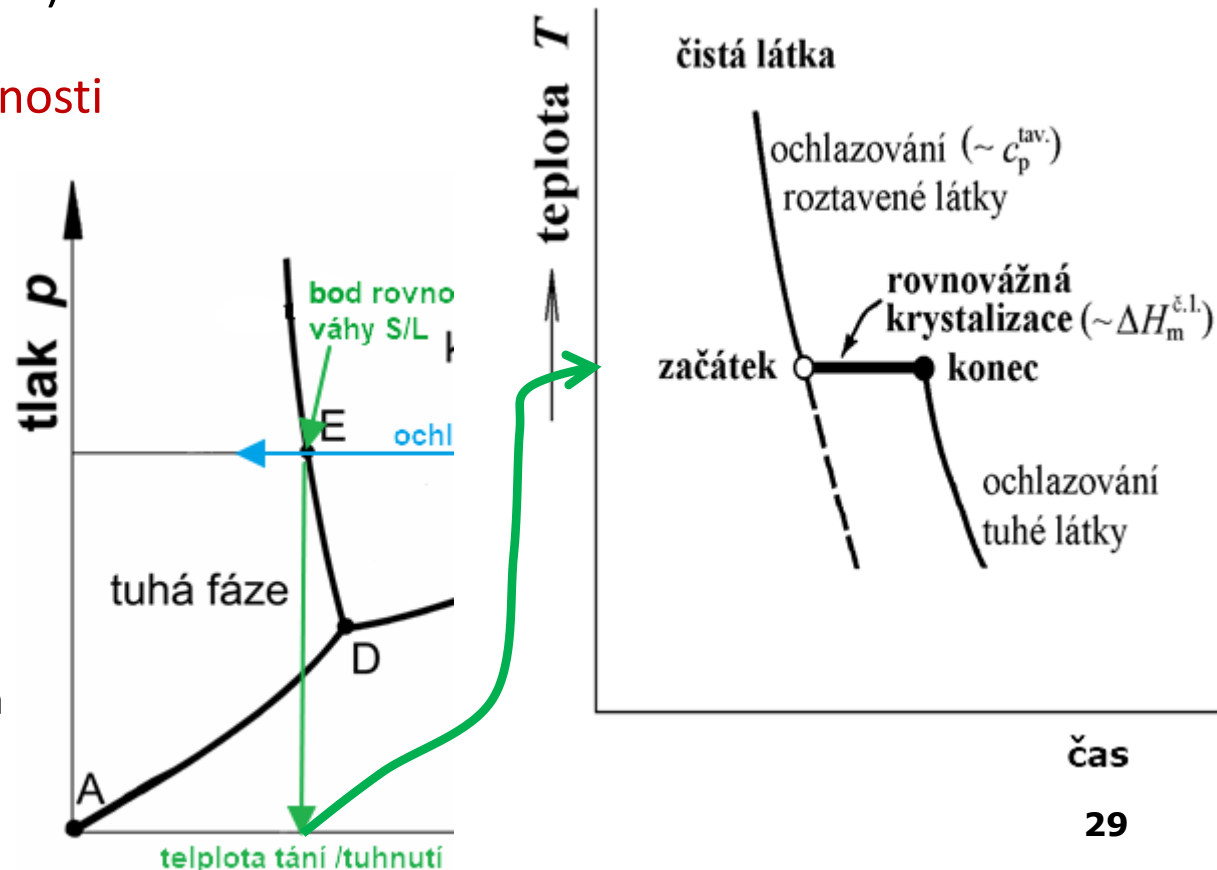
Přesné určení teoretické křivky chladnutí z fázového diagramu

- Na teplotě změny skupenství (fázové změny) koexistuje tekutá i tuhá fáze, jsou v rovnováze
- Dle Gibbsova pravidla může za konstantního tlaku unární soustava mít max. dvě fáze (zde tuhá a kapalná)

- **Nezbývá žádný stupeň volnosti pro snižování teploty**
- **Dokud jedna fáze nezmizí, teplota bude konstantní**

To znamená že:

- **Krystalizace čisté látky probíhá za konstantní teploty**
- Okolí stále odvádí teplo, ale látka uvolňuje entalpii krystalizace (skupenské teplo tuhnutí)

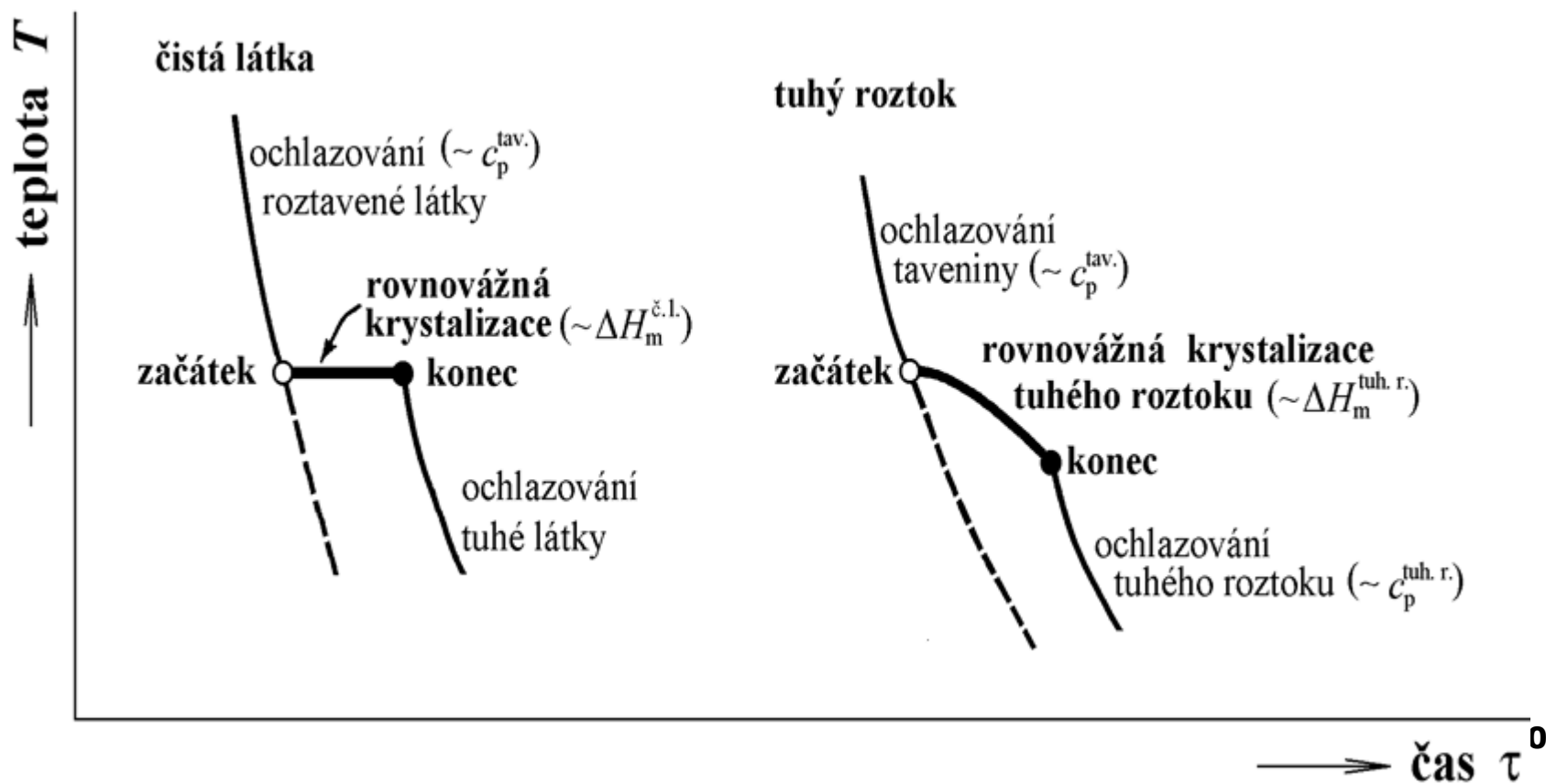


Křivky chladnutí slitin

Při krystalizaci čisté látky je $V=0$. Krystalizace tak probíhá za konstantní teploty

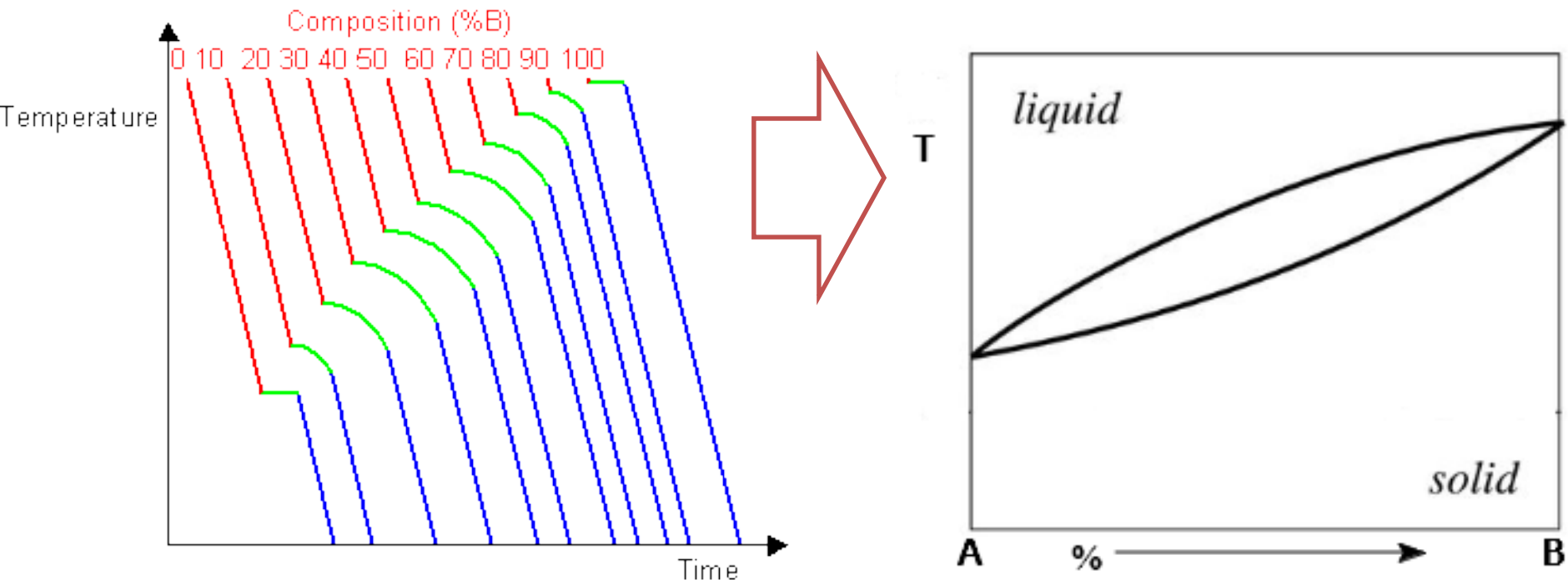
Slitina ale má alespoň dvě složky, tedy při krystalizaci na společný tuhý roztok je $V \geq 1$.
Krystalizace slitiny tedy probíhá za dále klesající teploty

Pokaždé se uvolňuje krystalizační entalpie, ochlazování je tedy pomalejší



Použití křivek chladnutí k sestrojení fázového diagramu

- Mnoho křivek chladnutí odpovídajících slitinám ze stejných složek A a B ale v různém poměru
- Vidíme vývoj v teplotě začátku a konce krystalizace **v závislosti na složení slitiny**
- Tento **rozdíl v teplotách zaneseme** do výrazně šikovnějšího záznamu než je mnoho křivek chladnutí – do souřadnic **teplota-koncentrace**
- **Vznikne fázový diagram pro dvojsložkovou soustavu**

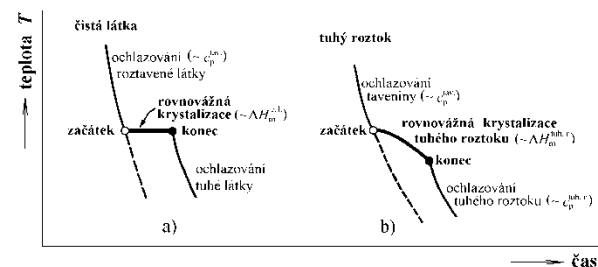
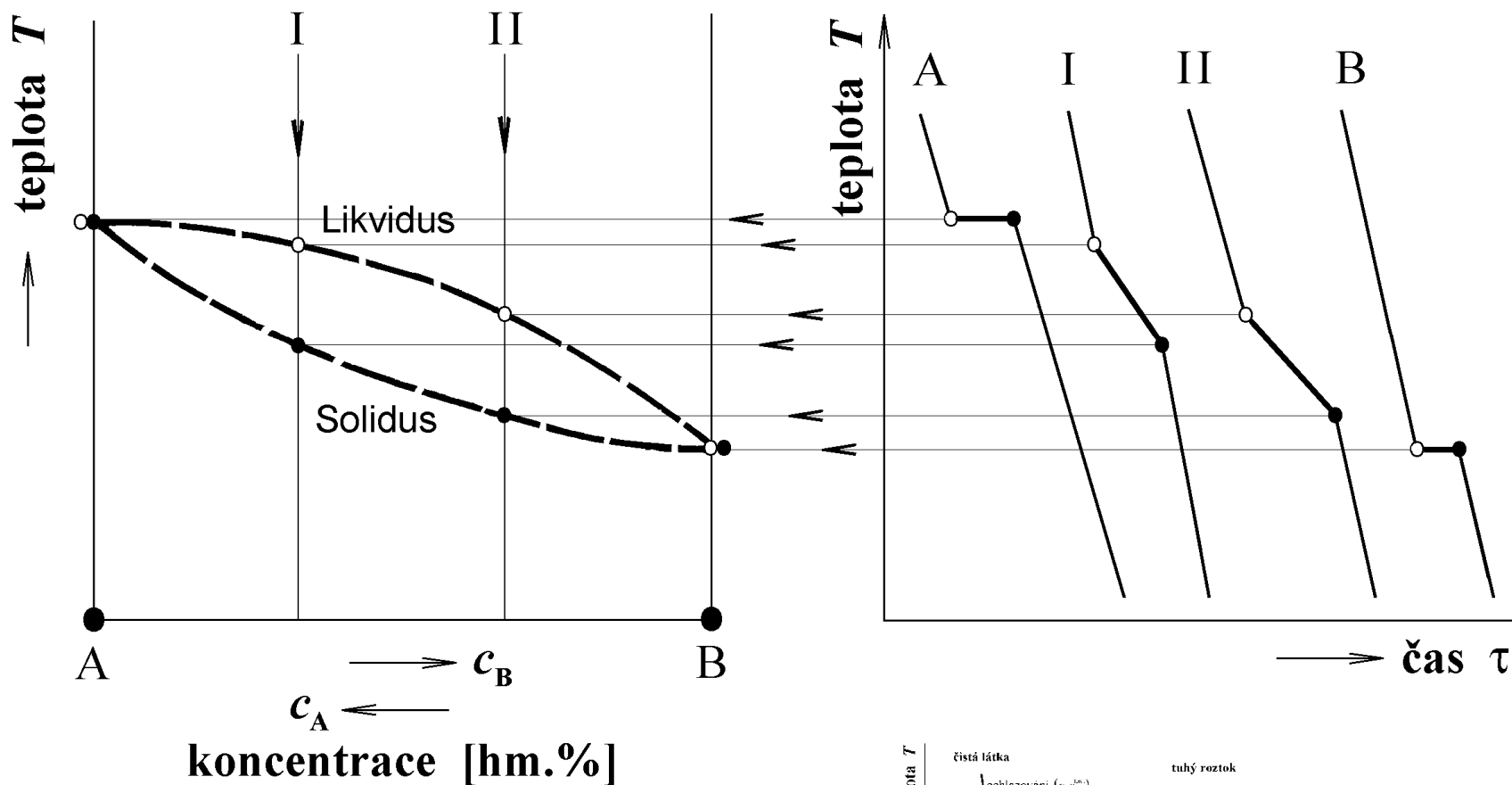


Rovnovážné diagramy

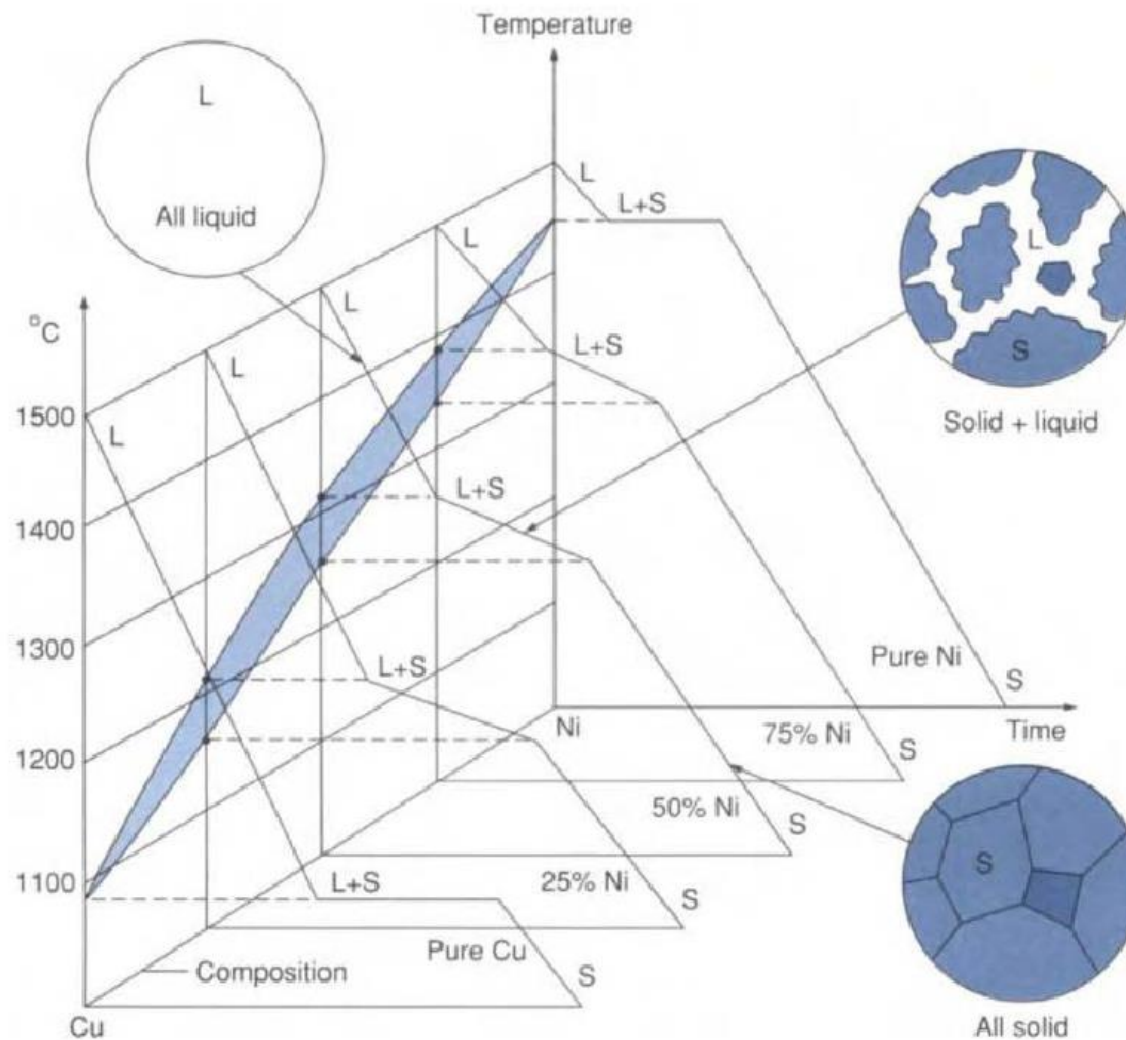
zobrazují koncentrační rozsah existence fází, které jsou za daných vnějších podmínek (teplota T a tlak p) v rovnováze

- ❖ vynáší se v osách *teplota T - chemické složení c_i*
- ❖ diagramy jsou izobarické ($p = \text{konst.}$) uvažované při atmosférickém tlaku
- ❖ udávají kvalitativní i kvantitativní popis existence daných fází
- ❖ popis diagramů: fázový, strukturní
- ❖ rovnovážné diagramy:
 - ❖ soustav o dvou složkách (A,B) - ***binární diagramy***
 - ❖ soustav o třech složkách (A,B,C) - ***ternární diagramy***

konstrukce rovnovážného diagramu z křivek tuhnutí



konstrukce rovnovážného diagramu z křivek tuhnutí



počet stupňů volnosti v každém místě diagramu

Definujeme z Gibbsova zákona fází – fázové pravidlo:

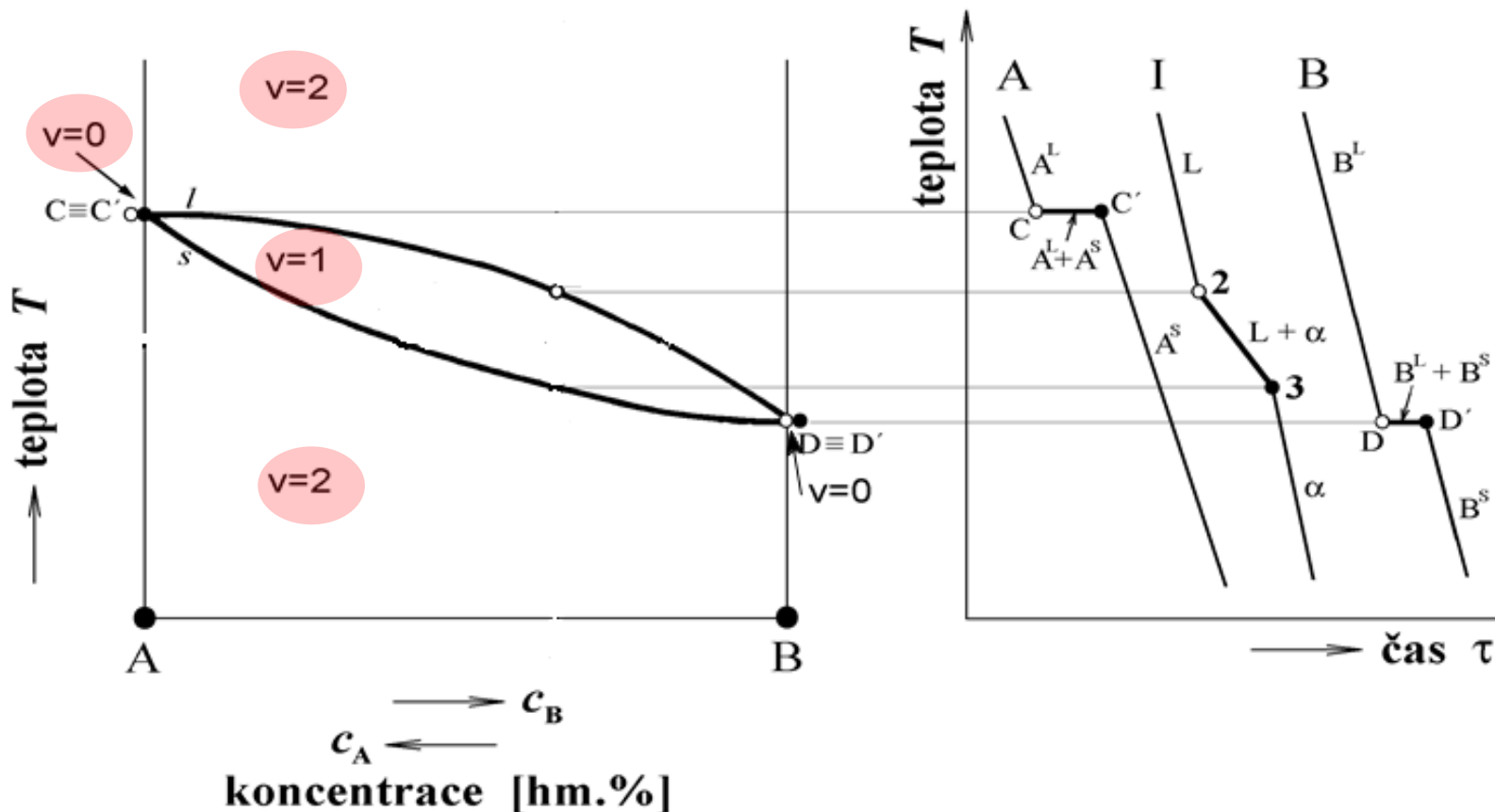
v počet stupňů volnosti

f počet fází

k počet složek (komponent)

n počet vnějších proměnných činitelů

$$v = k + 1 - f$$

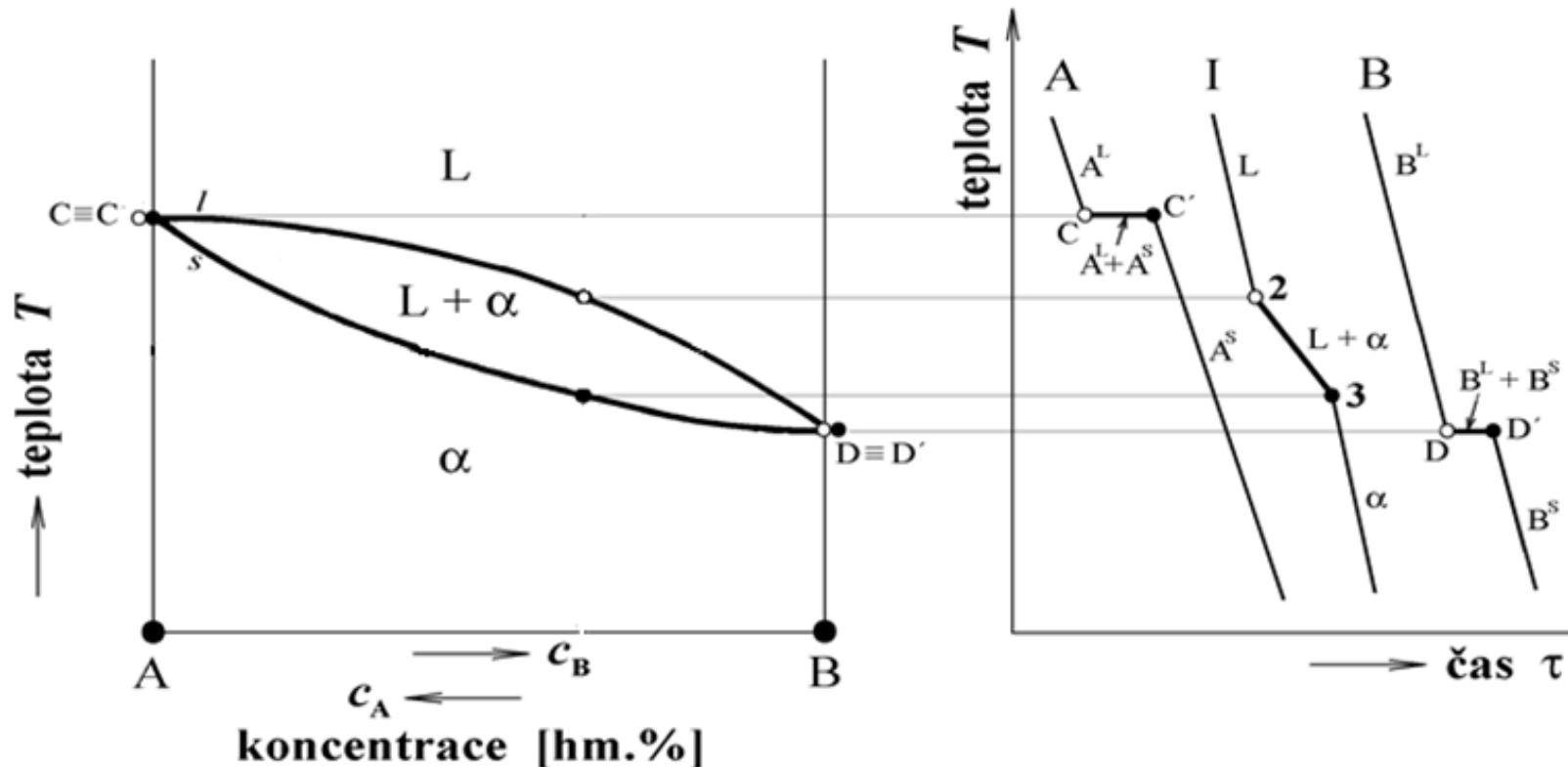


popis fázového diagramu

Které fáze jsou přítomny ve kterém z polí oddělených křivkami a úsečkami

Lze snadno odvodit ze známých křivek chladnutí

- Oblast taveniny – likvidu : **L**
- Oblast tuhého roztoku : **α**
- Oblast směsi taveniny a tuhého roztoku, kde dochází ke krystalizaci : **$L + \alpha$**



Nyní si krok za krokem ukážeme jak z fázového diagramu získat důležité informace:

1. Jaké fáze se nacházejí v systému při určité teplotě, pokud známe průměrné složení slitiny
2. Jaké složení mají tyto koexistující fáze
3. Jaký je podíl množství těchto koexistujících fází

1. určení přítomnosti fází

Např.: A = Ni B = Cu

Známe:

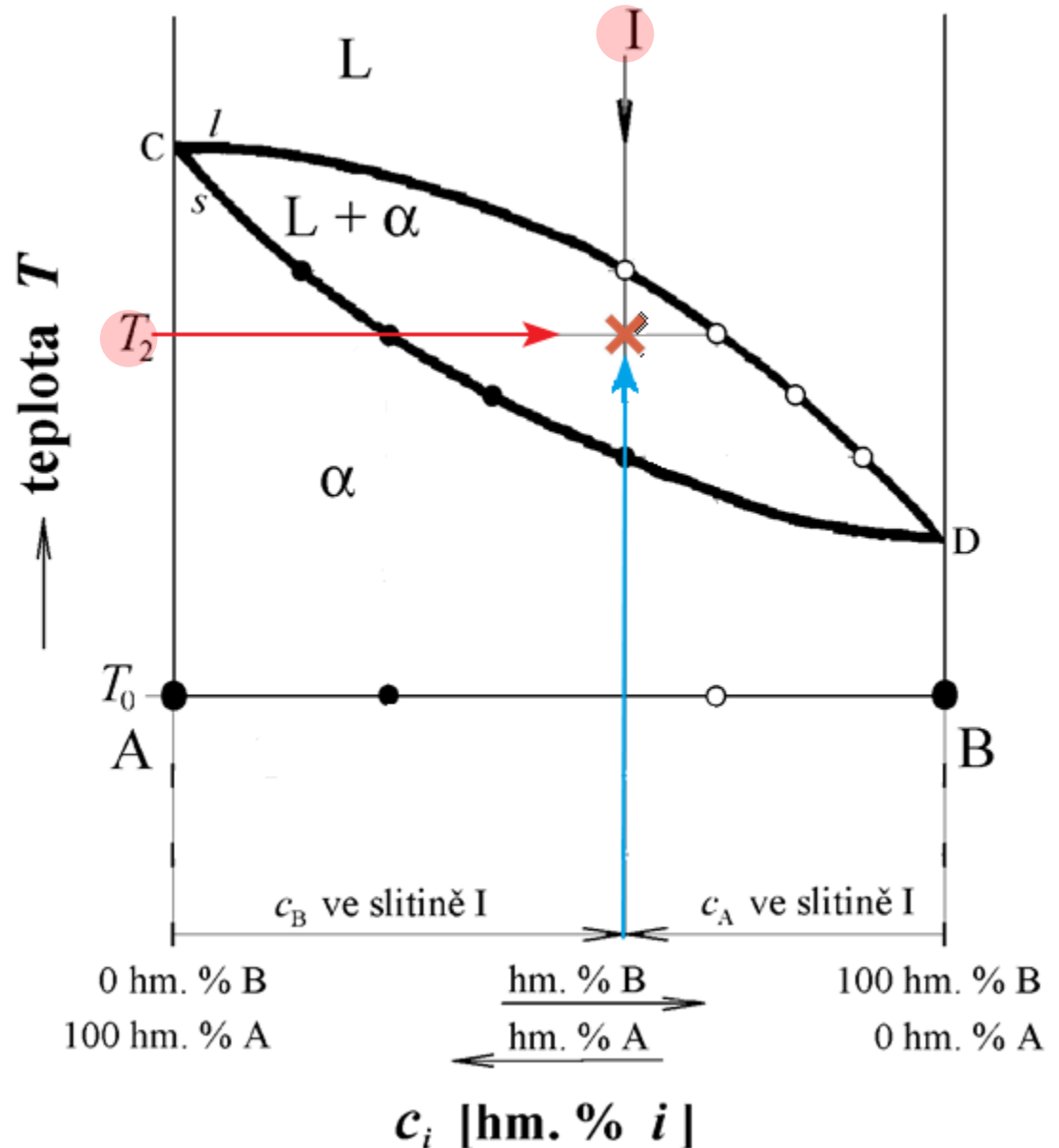
diagram, teplotu, složení

Bod průsečíku teploty a
složení se nachází v

konkrétním poli

Toto pole **určuje jaké fáze**
jsou za dané teploty ve
slitině přítomny

V tomto případě je to
tavenina + tuhý roztok.



2. určení okamžitého chemického složení fází

Např.: A = Ni B = Cu

Známe:

diagram, teplotu, složení

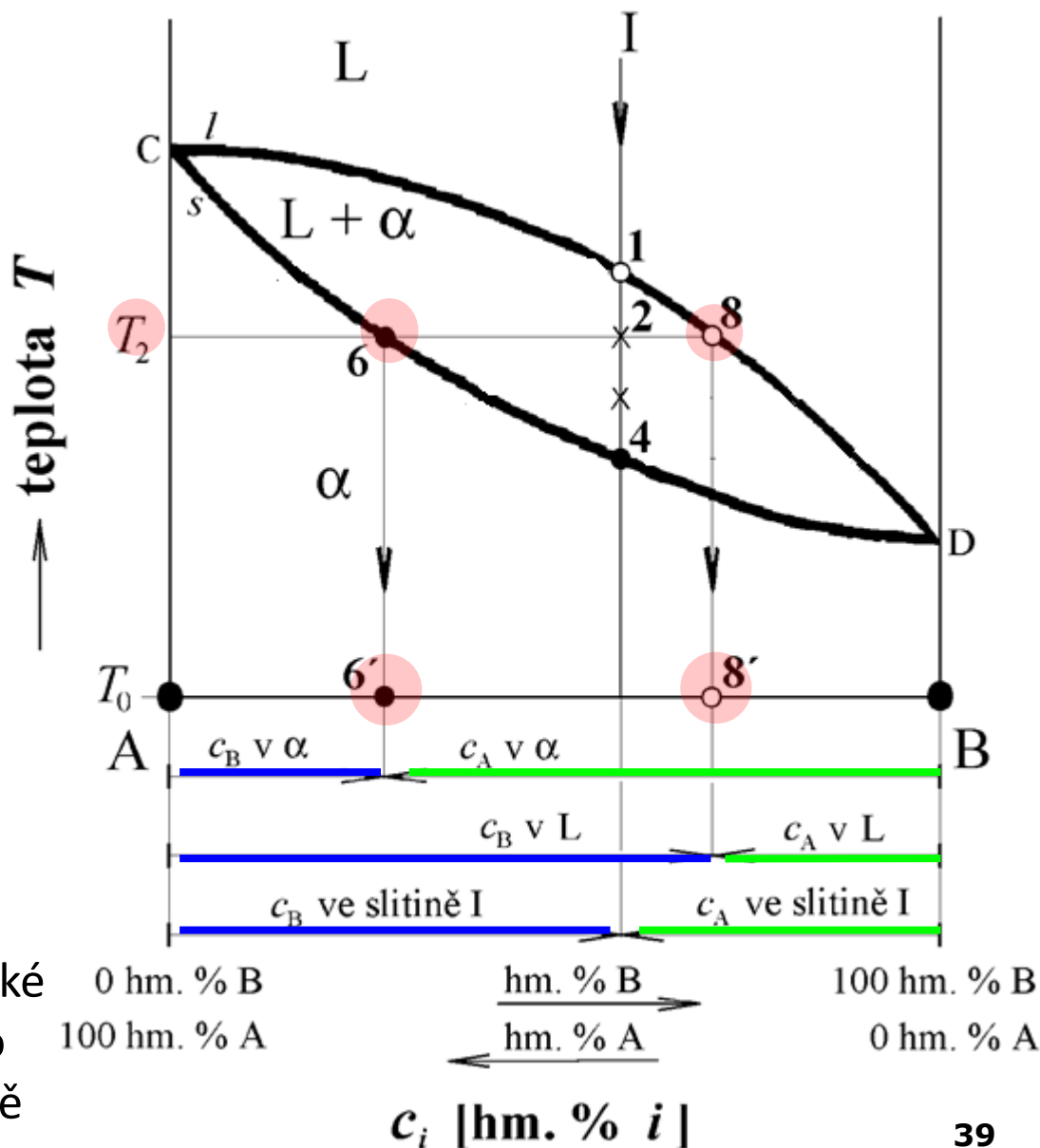
Bod průsečíku teploty a složení určuje které fáze v systému existují

A DÁLE:

Horizontální čára od teploty protíná křivky ohraničující pole, ve kterém se nacházíme, tyto **průsečíky určují chemické složení koexistujících fází**

Který průsečík je který?

Tavenina nezměnila svoje chemické složení skokem - pokračuje dál po křivce likvidu. Tuhá fáze je výrazně chemicky odlišná.



3. určení okamžitého podílu fází = Pákové pravidlo

Např.: A = Ni B = Cu

Určení okamžitého množství fází
pro danou koncentraci slitiny při
určité teplotě

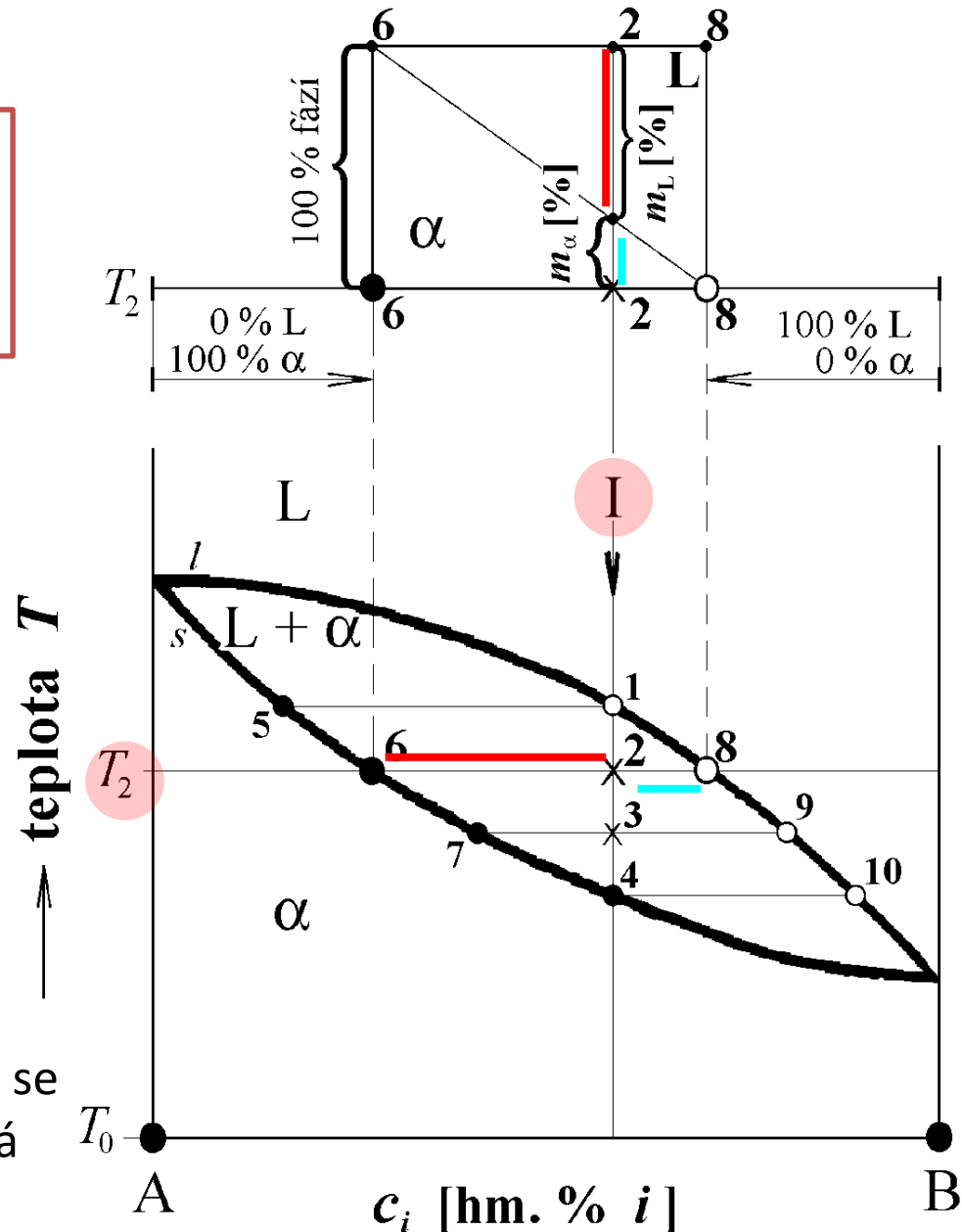
Pro teplotu T_2 :

$$m_{\alpha} [\%] = \frac{\overline{28}}{\overline{68}} * 100 \quad m_L [\%] = \frac{\overline{26}}{\overline{68}} * 100$$

$$\frac{m_{\alpha}}{m_L} = \frac{\overline{28}}{\overline{26}}$$

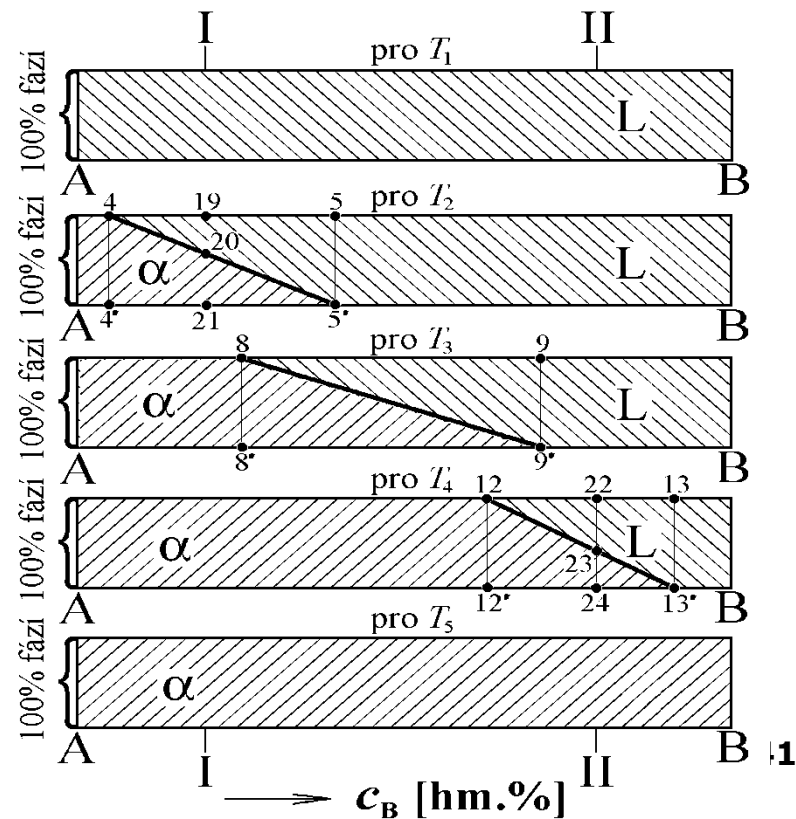
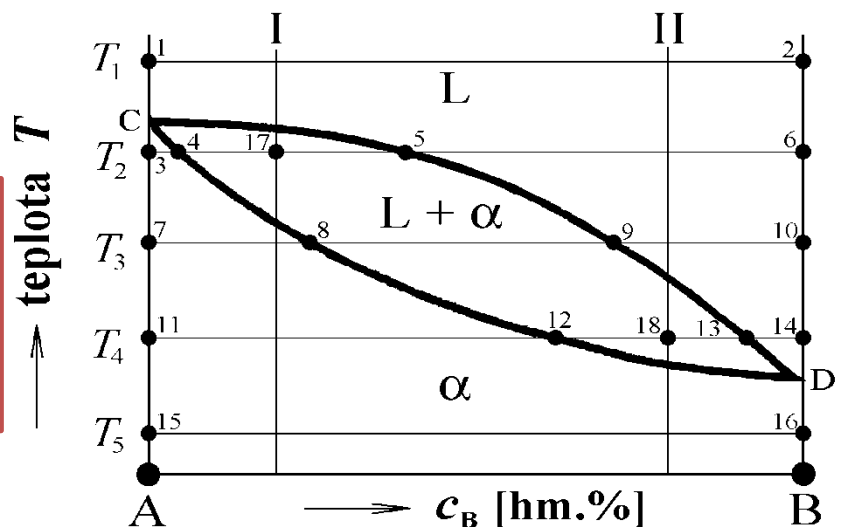
Jak určit který úsek je který?

S klesající teplotou modrý roste a červený se zmenšuje – to so s klesající teplotou ubývá je tavenina a to co přibývá je tuhá fáze.



Sauverovy diagramy

Grafické znázornění množství fází pro všechny koncentrace při určité teplotě



Ted' víme, že termodynamický systém může mít omezený počet fází a umíme existenci těchto fází zapsat a číst z fázového diagramu

Další otázka, kterou si položíme bude :

Existuje opravdu jenom jedna možná kombinace fází pro dané složení a vnější podmínky?

Jak poznáme že je to opravdu ta nejvhodnější kombinace?

Stav rovnovážný a nerovnovážný

- Fázové diagramy zde uvažované jsou rovnovážné
- Pro potvrzení, zda se opravdu jedná o rovnováhu když detekujeme v systému nějaké fáze, potřebujeme další nástroje

Stav rovnovážný a nerovnovážný

- **Stav látky** je dán **stavovými veličinami** - je dán hmotností, složením fází, teplotou, tlakem a objemem.

Stav: *rovnovážný a nerovnovážný* (termodynamické hledisko)

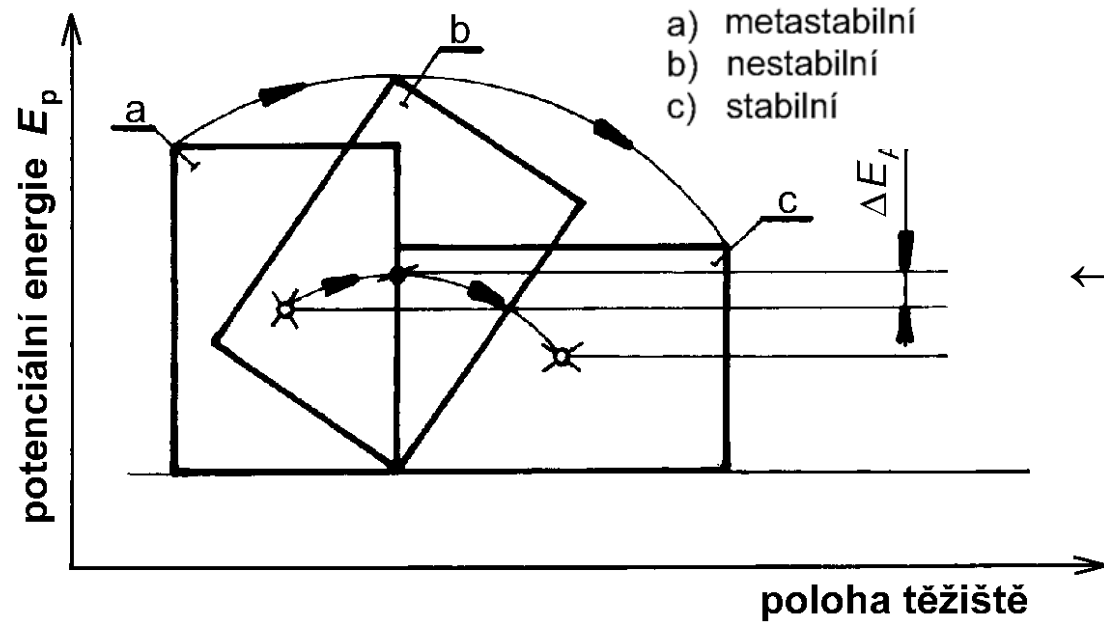
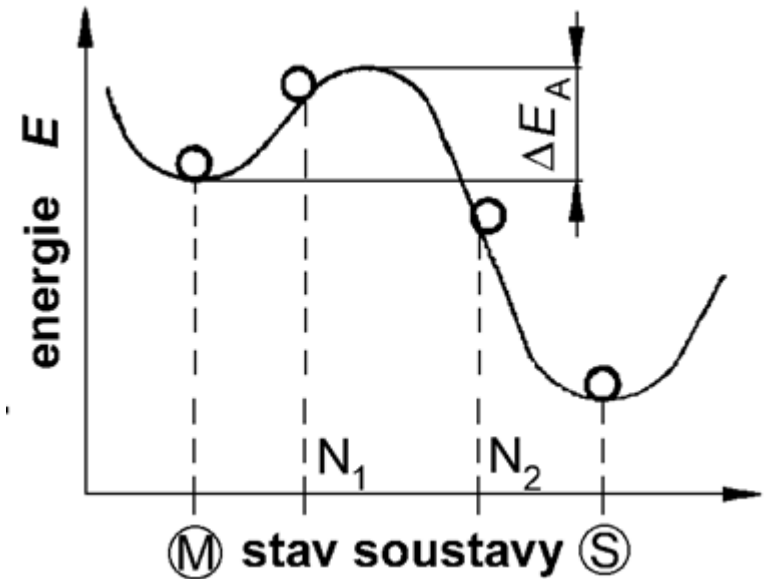
stabilní, metastabilní a nestabilní (hledisko termodyn. i kinetické)

Rovnovážný stav:

- **Termodynamická rovnováha** - podmíněna dílčími rovnováhami:
 - mechanickou - výslednice všech sil působících v soustavě je nulová
 - chemickou - v soustavě neprobíhají žádné chemické reakce
 - tepelnou - všechny součásti soustavy mají stejnou teplotu jako okolí soustavy
- **Rovnováha soustavy** = při daném vnějším prostředí stav, při němž nemůže probíhat žádný děj spojený s látkovou nebo energetickou výměnou. Soustava se sama od sebe po libovolně dlouhou dobu nemění.
- **Nerovnovážný stav** = všechny stavy mimo rovnováhu jsou stavy nerovnovážné. Všechny samovolné děje v soustavách směřují k rovnováze.

Termodynamický stav stabilní, metastabilní, nestabilní

Energie rovnovážných a
nerovnovážných (metastabilních a
nestabilních) stavů →



← Mechanická analogie
těchto stavů

Termodynamický děj

- **Děj samovolný (spontánní)**

Tomuto ději nelze zabránit, nastanou-li vhodné podmínky k jeho uskutečnění. Říkáme, že jde o děj :

- **přirozený**; převážná většina dějů v přírodě probíhá samovolně
- **nerovnovážný**; začíná v termodynamicky nerovnovážné soustavě, probíhá ve směru snižování nerovnováhy, klesající rychlostí, končí v okamžiku dosažení rovnováhy
- **nevratný** (ireverzibilní); soustava nemůže dosažený stav rovnováhy sama od sebe opustit, děj nemůže sám od sebe proběhnout opačným směrem a obnovit původní stav nerovnováhy

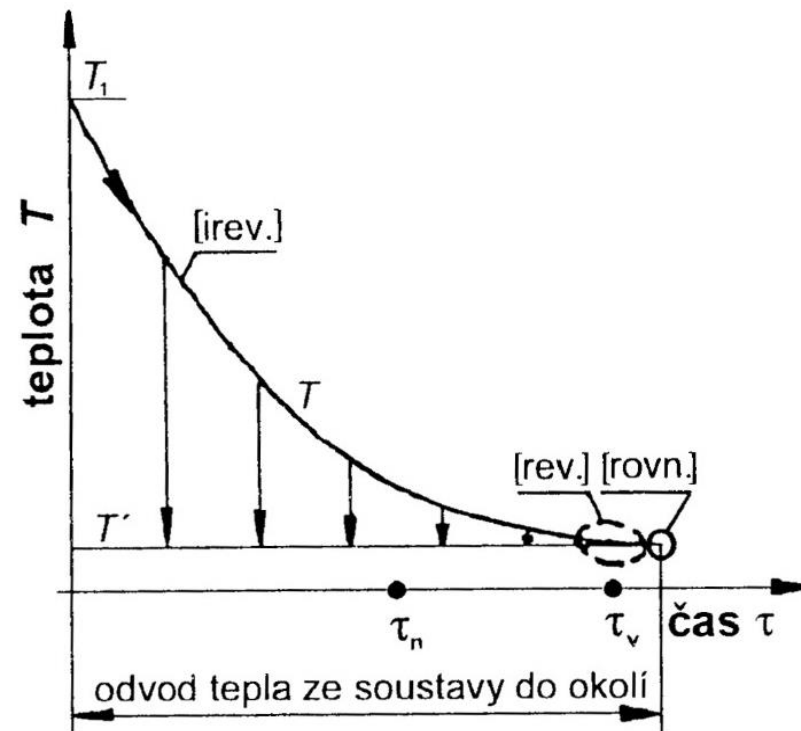
- **Děj nucený**

Je opakem děje samovolného, probíhá v opačném směru. Musí se vyvolat umělým technickým zásahem (např. komprese plynu, plastická deformace krystalové mřížky). Nucený děj vzdaluje soustavu od rovnováhy, zvyšuje energii soustavy (uskladněná energie), ta se může opět uvolnit následným samovolným dějem.

Spontánní děj -samovolné ochlazování

V soustavě nedochází během ochlazování k fázové přeměně; okolí má velkou tepelnou kapacitu - přijme teplo od soustavy rychle a beze změny své teploty.

- **Hnací síla děje** = rozdíl mezi teplotami soustavy a okolí; tento rozdíl je největší na začátku děje, v jeho průběhu se zmenšuje, na jeho konci dosáhne nulové hodnoty.
- **Okamžitá rychlost děje** závisí na jeho okamžité hnací síle.
- **Konec děje** = okamžik dosažení teplotní rovnováhy mezi soustavou a okolím.



Helmholtzova a Gibbsova energie

- Vhodnými termodynamickými funkcemi pro popis samovolných dějů jsou (kromě entropie)
 - **Helmholtzova energie** $F = „\text{volná energie}“, F = f(T, V)$ – pro *izochorickou* soustavu
 - **Gibbsova energie** $G = „\text{volná entalpie}“, G = f(T, p)$ – pro izobarickou soustavu
- Definiční vztahy:
 - Helmholtzova energie $F = U - T.S$ [J.mol⁻¹; J.mol⁻¹, K, J.mol⁻¹.K⁻¹]
 - Gibbsova energie $G = H - T.S$ [J.mol⁻¹; J.mol⁻¹, K, J.mol⁻¹.K⁻¹]

F, G = volné energie; mohou se ze soustavy uvolnit a vykonat práci při termodynamickém ději

U, H = celkové energie soustavy

$T.S$ = energie v soustavě vázaná; zabezpečuje pohyb elementárních částic, nemůže se uvolnit na vykonání práce; pohyb elementárních částic ustává při $T = 0\text{K}$, kdy je $S = 0$

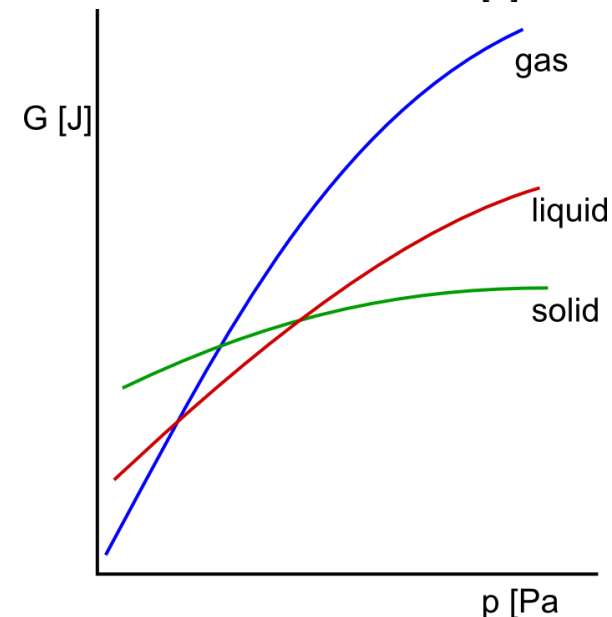
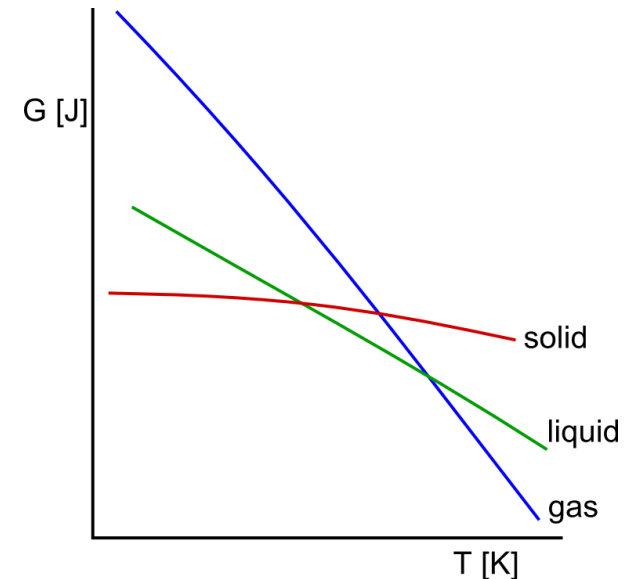
U – vnitřní energie = součet všech vnitřních energií, které daná látka obsahuje; tj. Σ (potenciální, kinetické, magnetické, elektrické) energie elem. částic

H – entalpie = teplo přivedené soustavě izobaricky při přechodu z jednoho jejího stavu do druhého

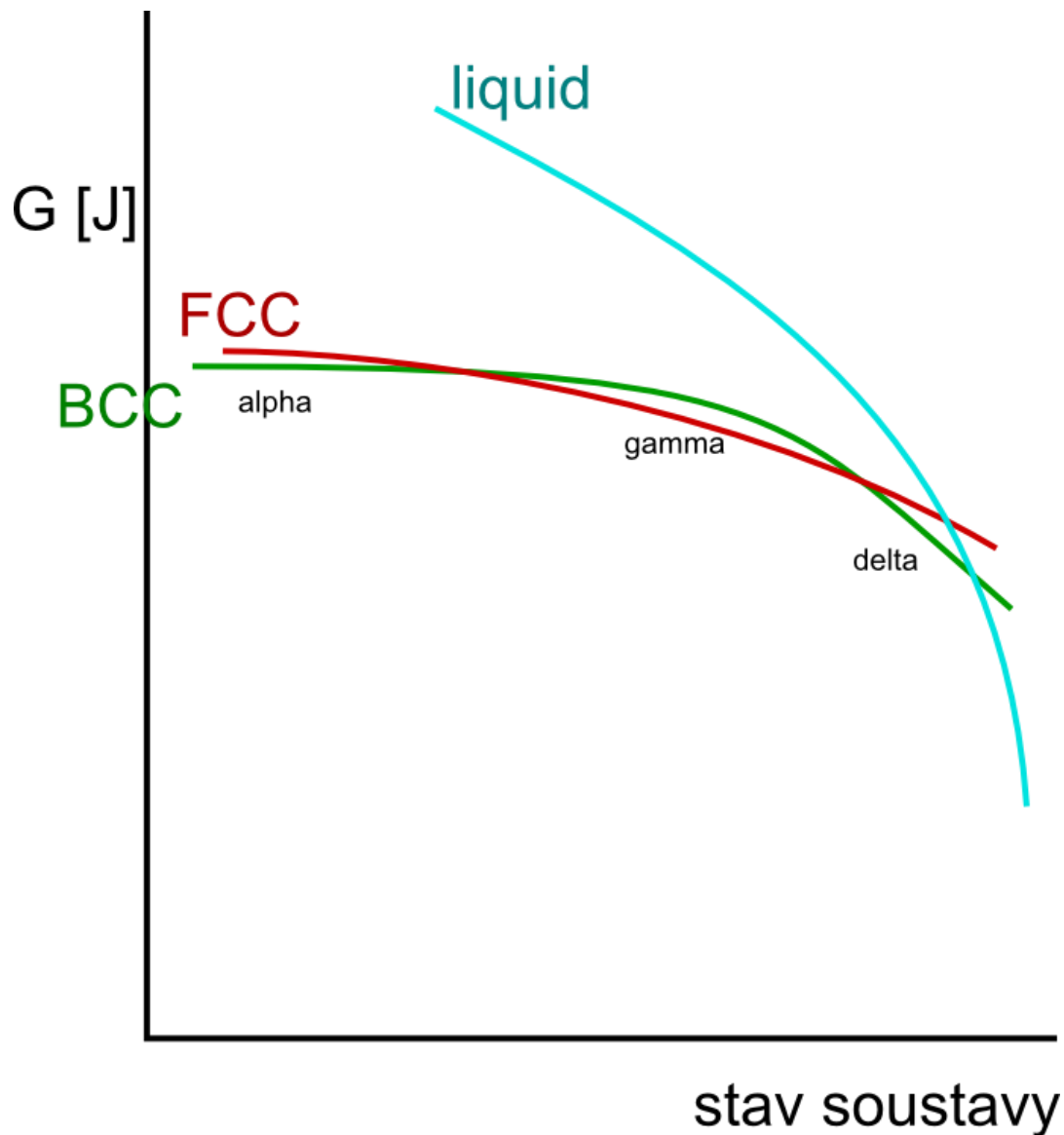
S – entropie = veličina s definičním vztahem $dS = dQ / T$

změna Gibbsovy energie při samovolných dějích

- Gibbsova energie ***G*** – vhodná pro popis dějů probíhajících v závislosti na teplotě a tlaku.
- Závislost ***G*** na teplotě a tlaku pro čistou látku v různém skupenství (vždy při konstantní hodnotě druhé veličiny) je schematicky uvedena na obrázcích.
- Samovolné nevratné děje:
 - snížení energií *G* a *F* ($\Delta G < 0$, $\Delta F < 0$).
- Samovolné vratné děje:
 - hodnoty *G* a *F* se nemění ($\Delta G \cong 0$, $\Delta F \cong 0$).
- Stav termodynamické rovnováhy:
 - nejnižší možné hodnoty *G* a *F*, (G_{\min} , F_{\min}).
- V našem oboru děje většinou izobarické –
 - pracujeme s Gibbsovou energií ***G***.

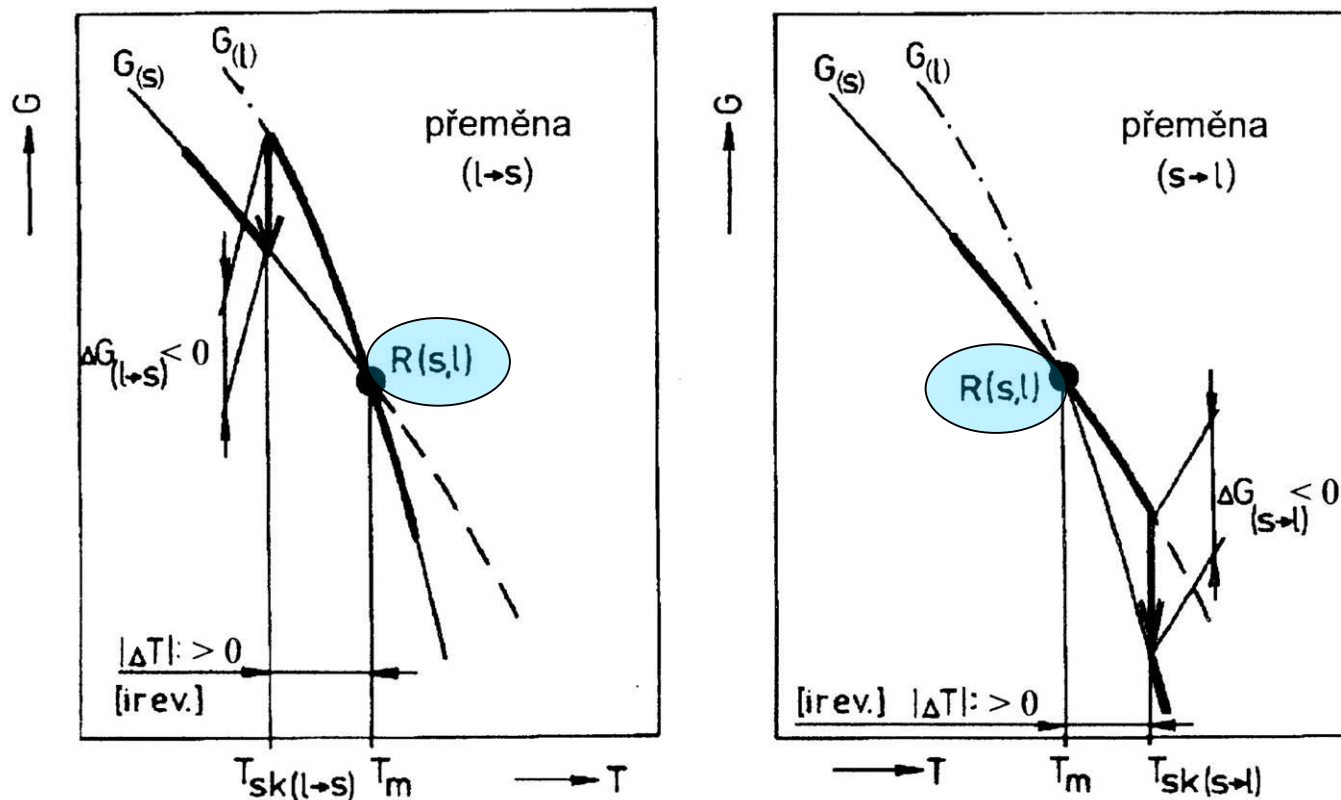


Gibbsova energie krystalografických modifikací čistého železa



Fázové přeměny čistých látek a změny Gibbsovy energie

- Izobarická změna skupenství čisté látky (z tuhého stavu do kapalného a naopak při zpětných přeměnách).



Křivky Gibbsovy energie tuhé fáze G_s a tekuté fáze G_l v závislosti na teplotě⁵¹

Fázové přeměny čistých látek a změny Gibbsovy energie

Vysvětlení obrázku:

- Průsečíky křivek $R_{(s,l)}$ označují stav rovnováhy mezi dvěma fázemi (tuhou a kapalnou); ve stavu rovnováhy k žádné přeměně nedochází.
- V každém uvažovaném teplotním intervalu je rovnovážná (stabilní) ta fáze, jejíž křivka G leží nejnižší; fáze s vyššími hodnotami G jsou za daných teplot ve stavu nerovnovážném a projeví snahu přejít do rovnováhy uskutečněním příslušné fázové přeměny
- Termodynamickou hnací silou dané přeměny je rozdíl ΔG mezi hodnotami G jednotlivých fází při uvažované teplotě;

$$\Delta G = G_{\text{konečného stavu}} - G_{\text{výchozího stavu}}$$

pro možnost přeměny musí být $\Delta G < 0$.

- Úbytek energie $\Delta G < 0$ představuje práci, kterou soustava musí vynaložit na uskutečnění samovolné přeměny z jedné fáze do druhé.

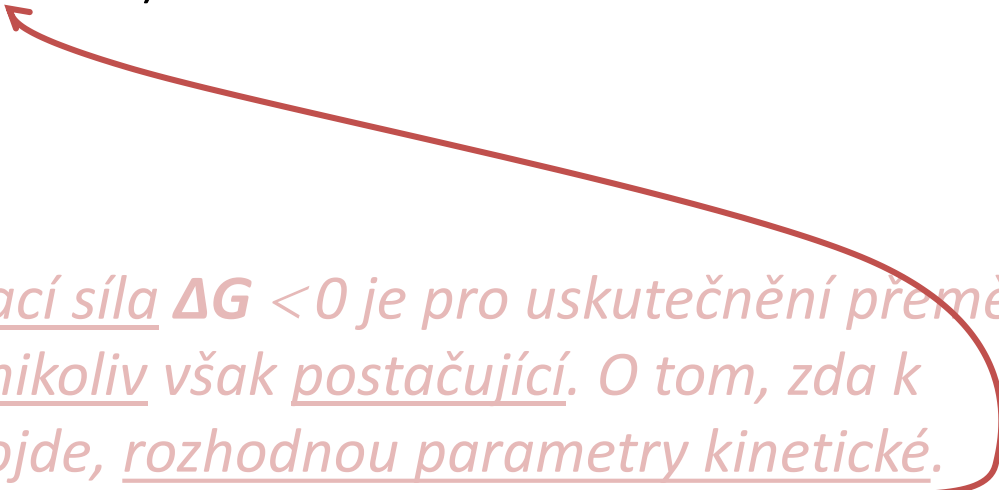
Fázové přeměny čistých látek a změny Gibbsovy energie

- Termodynamická hnací síla přeměny ΔG je úměrná teplotní vzdálenosti od stavu rovnováhy; závisí tedy na velikosti přechlazení, popř. přehřátí, $|\Delta T|$
- Přeměnu není možno uskutečnit tak, že by se Gibbsova energie měnila postupně podle nejniže ležících křivek G , které rovnovážný stav vyznačují
- Hnací síla ΔG se musí získat tím, že soustavu přivedeme do stavu dočasné nerovnováhy.
- Termodynamická hnací síla $\Delta G < 0$ je pro uskutečnění přeměny podmínkou nutnou, nikoliv však postačující. O tom, zda k přeměně skutečně dojde, rozhodnou parametry kinetické.

Pro cvičení na příští týden

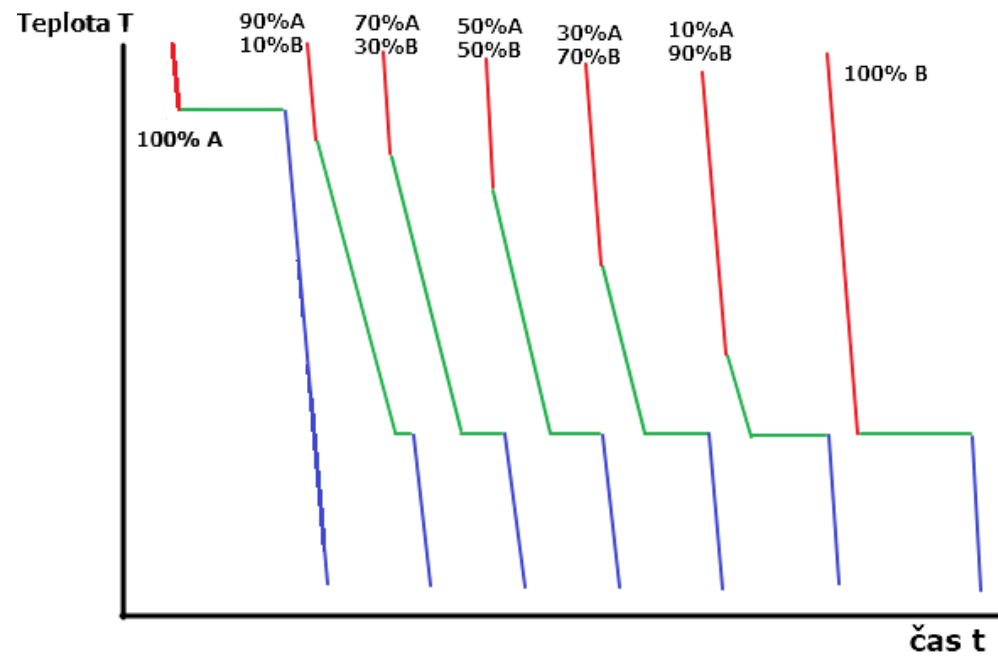
- Druhá část přednášky – práce s fázovým diagramem
 - Teplotní osa/ koncentrační osa
 - Určení stupňů volnosti
 - Určení fázového složení pro danou teplotu a složení
 - Pákové pravidlo
 - Určení složení koexistujících fází
 - Aby bylo možné procvičit pravidla a ne pamětní znalosti obrázků, je ve cvičení i jeden jednoduchý diagram, který v přednášce není

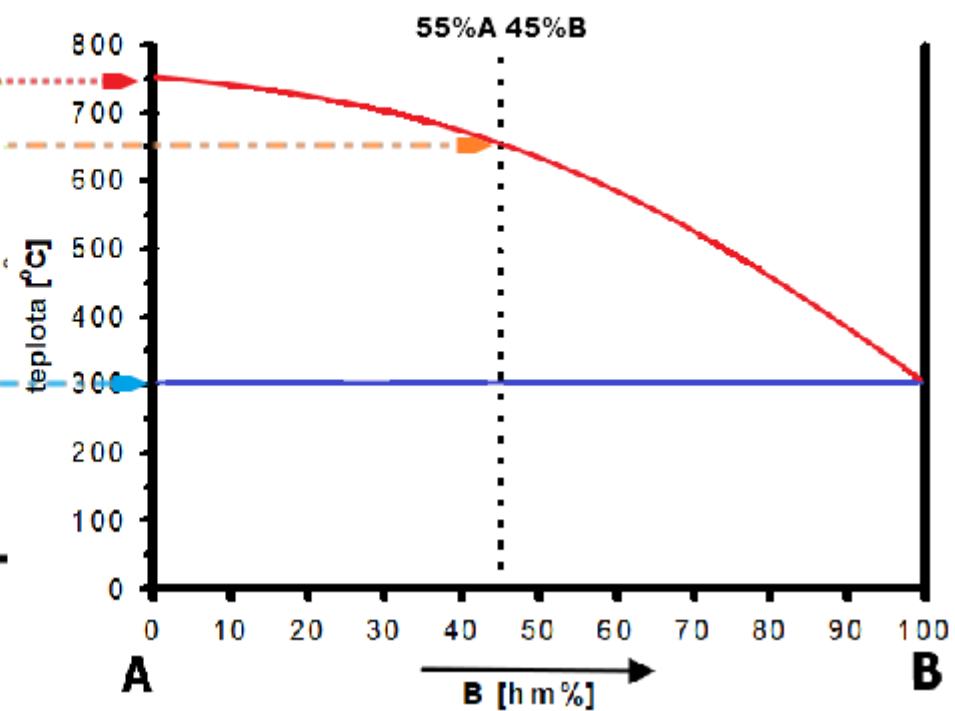
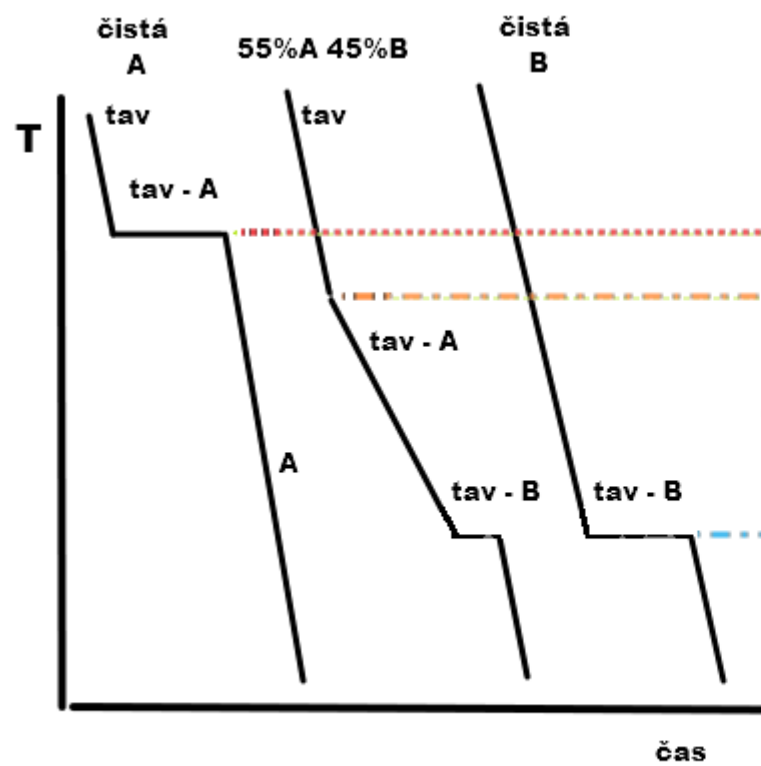
V příští přednášce

- Zjistíme co nakonec rozhoduje o tom že všechny chemické reakce neproběhnou okamžitě.
 - Přidáme i několik fázových diagramů
 - Napadlo Vás někdy jak se termodynamika dívá na fakt, že Váš sešit je z papíru, který dobře hoří a ačkoliv je ve vzduchu dostatek kyslíku, sešit neshoří (dokud ho nezapálíte!!!)
 - *Termodynamická hnací síla $\Delta G < 0$ je pro uskutečnění přeměny podmínkou nutnou, nikoliv však postačující. O tom, zda k přeměně skutečně dojde, rozhodnou parametry kinetické.*
- 

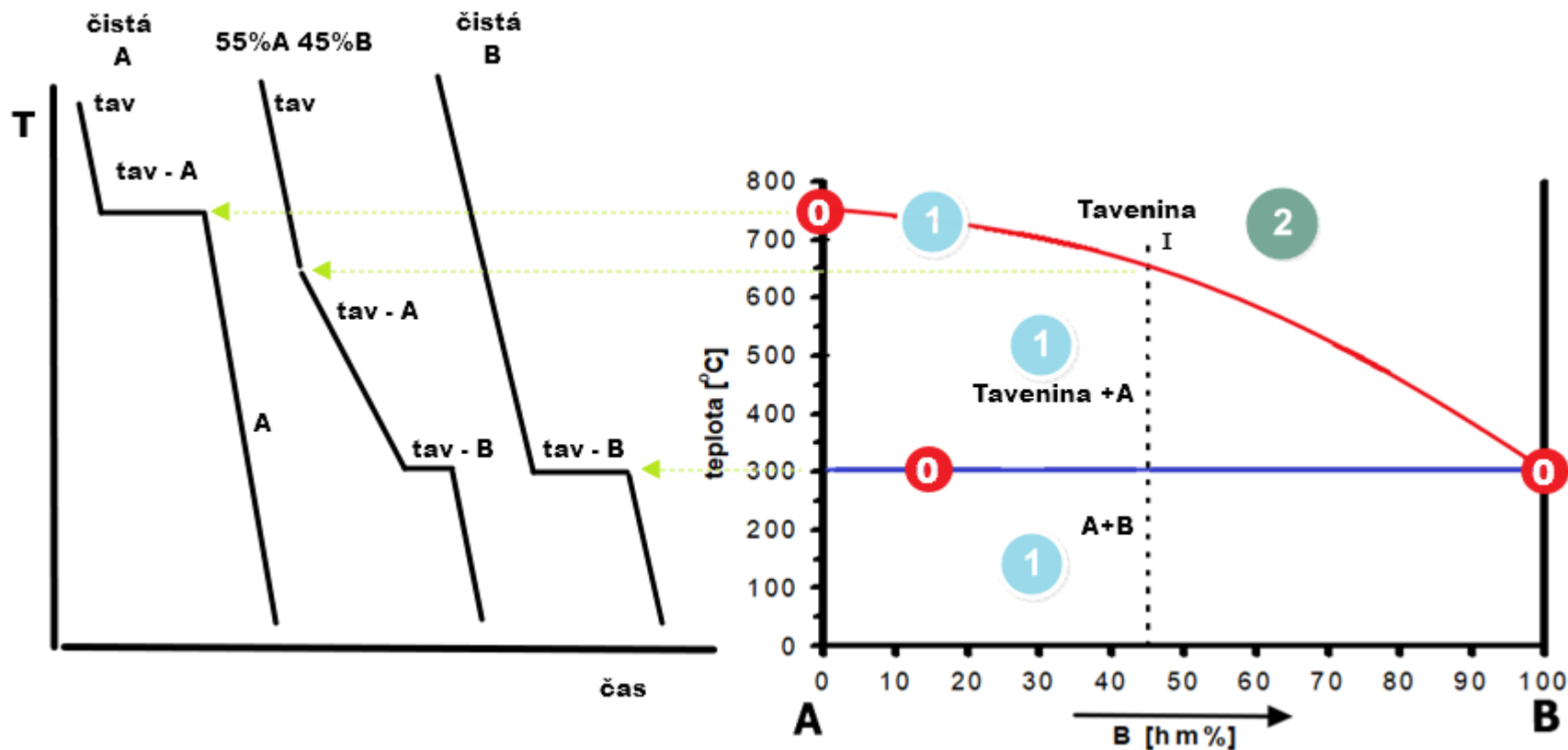
Pojmy, které musíte ovládat

- Tuhý roztok (intersticiální, substituční)
- Intermediární fáze (H-R pravidla, druhy)
- Fázový diagram – jak funguje, co ukazuje
 - Likvidus, solidus, stupně volnosti, pákové pravidlo, určení složení fází
- Gibbsova energie, hnací síla reakce





Úplná nerozpustnost



P-T diagram vody

- Co je na něm zvláštního?

