

**12.17. Gibbsove a Helmholtzove rovnice.** Z definície voľnej energie,  $F = U - TS$ , ak systém môže konať len prácu objemovú, pre deje reverzibilné vyplýva :

$$dF = dU - T dS - S dT = dQ - p dV - dQ - S dT = -p dV - S dT$$

Pri zmene systému za konštantného objemu ( $dV = 0$ ) platí:

$$(dF)_V = -S dT$$

čiže

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

Dosadením tohto vyjadrenia entropie do definície voľnej energie dostávame prvú rovnicu Gibbsovu a Helmholtzovu:

$$F = U + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

Podobnou úpravou výrazu pre termodynamickú potenciálnu energiu  $G = U + pV - TS$  dostávame postupne:

$$dG = dQ - p dV + p dV + V dp - T dS - S dT = V dp - S dT$$

$$(dG)_p = -S dT$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

takže

$$G = U + pV + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

alebo

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

Rovnica (4) je druhá rovnica Gibbsova a Helmholtzova.

Napišme prvú rovnicu Gibbsovu a Helmholtzovu pre dva rôzne stavy sústavy pri tejže teplote a odčítajme ich:

$$F_1 = U_1 + T \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_{V_1}$$

$$F_2 = U_2 + T \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_{V_2}$$

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \left( \frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T} \right)_{V_1, V_2}$$

Rozdiel  $F_1 - F_2$  nám udáva úbytok voľnej energie čiže maximálnu prácu, ktorú možno získať vratným izotermickým prechodom sústavy zo stavu prvého do stavu druhého [rovnica (12.16.3) na str. 452].

$$F_1 - F_2 = A'$$

Ak označíme úbytok vnútornej energie  $U_1 - U_2$  pritom  $U'$ , dostávame prvú rovnicu Gibbsovú a Helmholtzovu v tvare

$$A' = U' + T \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_r \quad (5)$$

v ktorom sa často používa.

Použijeme prvú Gibbsovú a Helmholtzovu rovnicu pre skupenskú premenu 1 g látky. Premena skupenstva deje sa za konštantných hodnôt teploty  $T$  a tlaku  $p$ . Merný objem látky  $v_1$  sa zväčší pritom na  $v_2$ . Práca, ktorá sa pritom koná, je  $A' = p(v_2 - v_1)$  a

$$\left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_{v_1, v_2} = (v_2 - v_1) \frac{dp}{dT}$$

keďže za rovnováhy medzi dvoma skupenstvami tlak  $p$  je závislý len od teploty  $T$ . Dosadením do rovnice (5) dostávame:

$$A' = U' + T(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT}$$

z čoho

$$l = T(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT} \quad (6)$$

lebo  $A' - U' = l$ , kde  $l$  je latentné teplo skupenskej premeny.

Rovnica (6) je rovnica Clausius—Clapeyronova, ktorú v čl. 13.2 odvodíme ešte aj inakším spôsobom.

Keď vzťah  $l = A' - U'$  napíšeme v tvare  $l = A' + U = U + A'$ , vidíme, že sa skupenské teplo skladá z dvoch častí. Časť  $l_1 = U$  rovná sa zväčšeniu vnútornej energie pri skupenskej premene a nazýva sa vnútorným skupenským teplom, časť druhá  $l_2 = A' = p(v_2 - v_1)$  sa rovná súčasne vykonanej objemovej práci a nazýva sa vonkajším skupenským teplom. Napríklad skupenské teplo vyparovania sa vody za normálneho tlaku (skupenské teplo varu) je  $l = 538,7$  cal/g. Z toho na vnútorné skupenské teplo vyparovania pripadá  $l_1 = 498,2$  cal/g a na vonkajšie  $l_2 = p(v_2 - v_1) = pv_2 = nRT = \frac{1}{18} \cdot 1,98 \cdot 373$  cal/g = 40,5 cal/g.

**12.18. Gibbsove pravidlo fáz.** Keď dáme do tej istej nádoby jednu alebo niekoľko látok, niekedy sa vytvorí v nádobe jediné homogénne hmotné prostredie (fáza, pozri čl. 12.1), inokedy vznikne ich niekoľko. Napríklad keď vpustíme do vyčerpanej nádoby postupne niekoľko plynov, ktoré na seba chemicky neúčinkujú, vytvorí sa v nádobe rovnorodá zmes všetkých týchto plynov, teda jediná fáza. Keď však dáme do pôvodne vzduchoprázdnej nádoby dostatočné, avšak nie príliš veľké množstvo nejakej kvapaliny, napríklad vody, vzniknú dve fázy: tekutá voda a nad ňou jej nasýtená para. Vo všeobecnosti z  $k$  látok (*komponentov*) možno pri daných podmienkach teploty a tlaku vytvoriť homogénnu alebo heterogénnu sústavu s  $f$  fázami, ktorých počet — ako sa hneď presvedčíme — nemôže však byť ľubovoľne veľký, lebo medzi jednotlivými fázami musia byť splnené určité podmienky rovnováhy.

Ako už vieme [rovnica (12.16.9)], za rovnováhy v sústave látok pri všetkých v sústave možných malých zmenách stavu sústavy, uskutočnených za konštantného tlaku a teploty, termodynamická potenciálna energia sústavy ostáva nezmenená. Za rovnováhy je teda

$$(dG)_{p,T} = (dG_1)_{f,T} + (dG_2)_{p,T} + \dots + (dG_f)_{p,T} = 0 \quad (1)$$

kde  $dG_1, dG_2$  atď. sú zmeny termodynamických potenciálnych energií jednotlivých fáz. Keď sa sústava skladá z  $k$  komponentov, musíme pripustiť, že každý z nich je prítomný vo všetkých  $f$  fázach. Zmena potenciálnej termodynamickéj energie napríklad v  $i$ -tej fáze, spôsobená malými zmenami množstiev túto fázu skladajúcich komponentov, uskutočnenými za konštantného tlaku a teploty, je preto vo všeobecnosti

$$\begin{aligned} (dG_i)_{p,T} &= \frac{\partial G_i}{\partial n_{i1}} dn_{i1} + \frac{\partial G_i}{\partial n_{i2}} dn_{i2} + \dots + \frac{\partial G_i}{\partial n_{ik}} dn_{ik} = \\ &= g_{i1} dn_{i1} + g_{i2} dn_{i2} + \dots + g_{ik} dn_{ik} \end{aligned}$$

kde napríklad  $n_{ij}$  je počet grammolekúl  $j$ -tého komponentu v  $i$ -tej fáze a

$$g_{ij} = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_{ij}} \right)_{p,T} \quad (2)$$

je tzv. *parciálna molárna termodynamická potenciálna energia* (pozri čl. 12.2), stručnejšie termodynamický potenciál  $j$ -tého komponentu v  $i$ -tej fáze.

Po zavedení termodynamických potenciálov podmienku (1) rovnováhy v heterogénnej sústave látok môžeme písať v tvare:

$$\sum_i \sum_j g_{ij} dn_{ij} = 0 \quad (3)$$

Keď len v  $i$ -tej fáze zmeníme množstvo  $j$ -tého komponentu a hodnotu  $dn_{ij}$  a súčasne v  $p$ -tej fáze množstvo toho istého komponentu o hodnotu  $dn_{pj} = -dn_{ij}$ , bude zachované v sústave konštantné množstvo  $j$ -tého komponentu, teda aj množstvo a zloženie sústavy ako celku. V tomto prípade sa rovnica (3) zjednodušuje na rovnicu

$$g_{ij} dn_{ij} + g_{pj} dn_{pj} = 0$$

alebo, keďže  $dn_{pj} = -dn_{ij}$ ,

$$g_{ij} = g_{pj} \quad (4)$$

Pretože v tomto veľmi významnom výsledku indexy  $i$  a  $p$  sa vzťahujú na ľubovoľné dve fázy a index  $j$  na ktorýkoľvek komponent, rovnica (4) hovorí:

*Za rovnováhy v heterogénnej sústave látok termodynamické potenciály ktoréhokoľvek komponentu vo všetkých fázach sústavy sú rovnako veľké.*

Keď teda chceme z  $k$  komponentov zostaviť sústavu s  $f$  fázami tak, aby jednotlivé fázy boli medzi sebou v rovnováhe, musíme splniť rovnosť termodynamických potenciálov jednotlivých zložiek vo všetkých fázach, teda v celku  $k(f - 1)$  rovníc.

Termodynamické potenciály ako parciálne derivácie extenzívnych vlastností, termodynamických potenciálnych energií jednotlivých fáz, sú okrem od teploty a tlaku závislé len od pomeru množstiev zložiek v jednotlivých fázach. Termodynamické potenciály zložiek v ktorejkoľvek fáze sú teda funkcie len  $(k - 1) + 2$  premenných, takže termodynamické potenciály zložiek sústavy vo všetkých fázach sú funkcie spolu  $f(k - 1) + 2$  premenných.

Rozdiel v počte týchto premenných a v počte podmienok, ktoré za rovnováhy v heterogénnej sústave musia byť splnené, je :

$$v = f(k - 1) + 2 - k(f - 1) = k + 2 - f \quad (5)$$

Rovnica (5), ktorú odvodil Gibbs r. 1874, nazýva sa *Gibbsovo pravidlo fáz*. Určuje tzv. *stupeň voľnosti* v sústavy, t. j. počet veličín určujúcich stav sústavy (teplota, tlak a molárne zlomky v jednotlivých fázach), ktoré aspoň v určitom rozsahu možno meniť bez toho, aby to malo za následok zmenšenie počtu fáz sústavy. Podľa počtu stupňov ich voľnosti nazývajú sa sústavy látok *invariantnými* ( $v = 0$ ), *monovariantnými* ( $v = 1$ ), *bivariantnými* ( $v = 2$ ) atď.

Pretože stupeň voľnosti sústavy nemôže byť menší ako nula, z Gibbsovho pravidla fáz vyplýva, že v sústave s  $k$  komponentmi môže byť najviac  $f = k + 2$  fáz v rovnováhe, teda v sústave vytvorenej len z jednej chemicky čistej látky môžu byť vo vzájomnej rovnováhe najviac  $f = 1 + 2 = 3$  fázy.

## Úlohy na cvičenie

1. Pracovný stroj pri  $n = 1\,200$  ot/min je brzdený vodnou brzdou, pričom moment trenia  $D = 500$  kpm. Brzde sa privádza za hodinu  $8\text{ m}^3$  vody  $10^\circ\text{C}$  teplej. Akú teplotu má odtiekajúca voda, keď sa celý výkon brzdy využíva na ohrievanie vody? ( $76,6^\circ\text{C}$ )

2. Zmes plynov sa skladá z vodíka, metánu a kyslíčnika uhoľnatého. Vypočítajte molárne a hmotnostné percentové čísla zložiek, keď ich parciálne tlaky v zmesi sú  $0,7$  at,  $2$  at,  $1,3$  at! ( $17,5\%$ ,  $50\%$ ,  $32,5\%$ ;  $2\%$ ,  $46\%$ ,  $52\%$ )

3. V zvislom valci s piestom výšky  $l_0$  a prierezu  $q$  je plyn pod tlakom  $p_0$ . Aká veľká práca sa vykoná pri zmenšení výšky plynom vyplneného priestoru na  $l_0/10$  pri stálej teplote? ( $2,3 p_0 q l_0$ )

4. Dve grammolekuly dusíka boli stlačené izotermicky z tlaku  $p_0$  na  $p_1$ . Aké množstvo tepla odovzdal pritom plyn termostatu? [ $Q = 2RT_0(\ln p_1 - \ln p_2)$ ]

5. Aký má byť výsledný tlak pri adiabetickej kompresii vzduchu, ak začiatočný tlak je  $p_1 = 1$  at, začiatočná teplota  $t_1 = 20^\circ\text{C}$  a výsledná teplota má byť  $t_2 = 300^\circ\text{C}$ ? ( $p_2 = 10,5$  at)

6. Aký veľký musí byť výkon stroja, ktorý má odoberať veľkému množstvu vody stálej teploty  $t_1 = 17^\circ\text{C}$  teplo  $Q_1 = 10$  kcal za sekundu a dodávať ho tepelnému radiátoru teploty  $t_2 = 46^\circ\text{C}$ . Ake množstvo tepla  $Q_2$  sa vcelku odovzdá teplejšiemu zásobníku? ( $N = 4,184$  kW,  $Q_2 = 11$  kcal/s)

7. Aká je zmena entropie pri zmiešaní  $10$  g vody teploty  $t_1 = 100^\circ\text{C}$  a  $20$  g vody teploty  $t_2 = 15^\circ\text{C}$ ? ( $\Delta S = 0,22$  cal/grad)

8. Pri akej teplote sa topí ľad pod tlakom  $10$  at, keď latentné teplo topenia ľadu je  $80$  cal/g, merný objem ľadu  $v_1 = 1,09$  cm<sup>3</sup>/g a merný objem vody  $v_2 = 1$  cm<sup>3</sup>/g? ( $t = -0,075^\circ\text{C}$ )

## 13. SÚSTAVY LÁTOK S JEDNOU ZLOŽKOU

**13.1. Tri skupenstvá látok.** Zo skúsenosti vieme, že vlastnosti látok sú závislé od ich teploty a od tlaku, ktorému sú vystavené. Zmena teploty pri zvolenom tlaku môže mať za následok, že sa zmení aj skupenstvo látky. Pri zväčšovaní teploty za konštantného tlaku pevná látka mení sa (*topením*) obyčajne najprv na kvapalinu, z ktorej po ďalšom zvyšovaní teploty vzniká (*varom*) látka plynného skupenstva, jej para. Význačnou vlastnosťou chemicky čistých látok je, že za daného tlaku ich topenie a pri priaznivých podmienkach aj var nastávajú pri celkom určitých teplotách, ktoré sa nazývajú *teplota (bod) topenia* a *teplota (bod) varu*. Niektoré pevné látky, najmä pri ohrievaní za zníženého tlaku, menia však svoje skupenstvo pri určitej teplote bezprostredne na plynné; hovoríme, že nastáva ich *sublimácia*, a teplota, pri ktorej k tomu dochádza, volá sa *teplota (bod) sublimácie*.

V tabuľke 13.1 sú uvedené teploty a skupenské teplá topenia (za tlaku