

VÝUKA CHEMIE

Chemické listy, v souladu s celosvětovým trendem v oblasti informatiky, budou postupně stále více přecházet na elektronickou formu publikování. V současnosti si lze na internetové adrese http://staff.vscht.cz/chem_listy přečíst abstrakta článků jednotlivých čísel. Chceme postupně dále rozšiřovat strukturu elektronické informace a využívat této možnosti ke zveřejňování doplňkového materiálu k článkům - jako jsou např. experimentální data, podpůrný matematický aparát, výukové příklady apod. Elektronickou variantu si zájemce bude moci prohlédnout běžným prohlížečem nebo stáhnout na svůj počítač a případně přímo využít - v závislosti na formátu uložení této verze. Redakce si od těchto opatření slibuje zkrácení publikační doby (větší počet kratších článků v jednotlivých číslech) a kvalitnější servis pro čtenáře.

Následující článek představuje první z řady těchto publikací. Jeho rozšířenou verzi ve formátu html je si možné prohlédnout pod obsahem tohoto čísla Chemických listů na výše uvedené internetové adrese. Kromě toho je zde nabízena možnost stáhnout si na vlastní počítač zazipovaný soubor Rovnovah.zip, obsahující rozšířenou verzi článku v souboru Extpodm.doc (Microsoft Word 97) a soubor tabulkového procesoru Equibr.xls (Microsoft Excel), který na jedenácti pracovních listech prezentuje rovnovážné výpočty a grafy vážící se k termodynamickým dějům v článku diskutovaných.

EXTENZIVNÍ A INTENZIVNÍ PODMÍNKY TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁHY

JOSEF P. NOVÁK^a, PAVEL CHUCHVALEC^a
a EMIL HUBER^b

^aÚstav fyzikální chemie, ^bPedagogické oddělení, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

V učebnicích fyzikální chemie se odvozují extenzivní kritéria rovnováhy, která se následně transformují na intenzivní a aplikují na praktické případy. Vychází se při tom zformulace II. věty termodynamické a vlastností entropie. S ohledem na abstraktní charakter některých funkcí používaných při tomto postupu se jedná o pasáž výkladu, která bývá pro studenty obtížně pochopitelná. V článku jsou proto na názorných reálných příkladech kritéria rovnováhy demonstrována a jsou rovněž diskutovány důsledky (kritéria stability), které z nich vyplývají.

Clausiovo kritérium a extenzivní podmínky termodynamické rovnováhy

Z poznatku, že praktická realizace Carnotova cyklu je možná pouze pomocí nevratných pochodů vedoucích k nižší účinnosti než odpovídá relaci (ve vztazích je použita standardní symbolika používaná v termodynamice)

Tabulka I

Kritéria rovnováhy za různých podmínek

Funkce	Kritériální rovnice	Extrém funkce	Podmínky
Entropie S	$TdS \geq dU + pdV$	maximum	$[U, V, m]$
Entropie S	$TdS \geq dH - Vdp$	maximum	$[H, p, m]$
Vnitřní energie U	$dU \leq -pdV + TdS$	minimum	$[S, V, m]$
Entalpie H	$dH \leq +Vdp + TdS$	minimum	$[S, p, m]$
Helmholtzova energie F	$dF \leq -SdT - pdV$	minimum	$[T, V, m]$
Gibbsova energie G	$dG \leq -SdT + Vdp$	minimum	$[T, p, m]$

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1)$$

odvodil Clausius pro děje probíhající v izolovaném systému relace¹⁻³

$$TdS = dq, \quad [U, V, m, \text{ vratný děj}] \quad (2)$$

$$TdS > dq, \quad [U, V, m, \text{ nevratný děj}] \quad (3)$$

Symbol $[U, V, m]$ zdůrazňuje, že se jedná o případ děje v izolovaném systému (bez výměny tepla, práce a hmoty), tj. za konstantní vnitřní energie, objemu a hmoty; přitom vlivy gravitance, velikosti povrchu, elektrického a magnetického pole nejsou uvažovány.

Pokud izolovaný systém není v rovnovážném stavu (není všude stejná teplota, tlak, koncentrace složek, probíhají v něm chemické reakce ap.), potom v něm začnou probíhat nevratné děje, které příslušné nehomogenity (v teplotě, tlaku, ...) vyrovnávají. Po proběhnutí nevratných dějů dosáhne za daných podmínek ($[U, V, m]$) hodnota entropie maximální hodnoty.

Používání entropie jako kritéria rovnováhy není v praxi příliš výhodné. Z výše uvedeného vyplývá, že toto kritérium lze použít pouze pro děje probíhající za konstantní vnitřní energie a objemu. Proto byly definovány další termodynamické funkce s jejichž pomocí lze kritéria rovnováhy definovat za podmínek lépe vystihujících reálné děje. Tyto podmínky shrnuje tab. I.

V následujících dvou případech se pokusíme objasnit postup aplikace těchto kritérií.

Příklad 1. Vyrovnávání teploty u dvou podsystémů

Uvažujme situaci naznačenou na obr. 1. V termosce, která nedovoluje výměnu tepla s okolím a v níž je stále stejný tlak, je umístěno 5 mol hliníku a 5 mol vody. V tomto obrázku jsou také uvedeny další údaje, které při výpočtu budeme potřebovat. Teplota hliníku a vody je na počátku různá a postupně bude docházet (spontánně a proto nevratně) k vyrovnávání teplot. Na obr. 2a jsou tyto teploty vody a hliníku vyneseny v závislosti na čase T a na vyměněném teple q mezi hliníkem a vodou (obr. 2b). V případě, že na počátku pokusu má hliník vyšší teplotu, přechází teplo z teplejšího hliníkového bloku do vody a ohřívá ji. Při převedení tepla $|q_E|$, což proběhne teoreticky v čase nekonečně dlouhém, dosáhnou obě části systému stejné teploty a podle jedné z formulací II. věty termodynamické je dosaženo (teplotní) rovnováhy. Teoreticky se můžeme pokusit (pokud bychom tuto formulaci II. věty neznali), převádět stejným směrem teplo i po dosažení rovnovážného stavu, čemuž odpovídají průběhy závislostí za hodnotou q_E (v laboratoři by bylo možné tuto „zarovnováženou“ část experimentu realizovat pomocí druhého pokusu, při němž by obě části systému měly odpovídající opačné teploty.).

Pro další výpočty je nutné si uvědomit, že teplota hliníku a vody nejsou nezávislé veličiny a jejich vztah vyplývá z podmínky izolovanosti systému za konstantního tlaku, tj. z konstantnosti entalpie. Kritériem vratnosti za konstantního tlaku a entalpie je entropie systému - viz tab. I. Entropie systému je součtem entropie hliníku a vody, tj.

$$S = S_{Al} + S_w = n_{Al} S_{m,Al} + n_w S_{m,w} \quad (4)$$

kde $S_{m,i}$ je molární entropie i -té látky. Za předpokladu, že tepelná kapacita obou látek nezávisí na teplotě, jsou tyto molární entropie určeny vztahem

$$S_{m,i} = S_{m,i}(T_i^0) + C_{pm,i} \ln \frac{T_i}{T_i^0} \quad (5)$$

Pro určení entropie potřebujeme už znát pouze absolutní entropie obou látek při počátečních teplotách a příslušné hodnoty teplot T_j . Pro zjednodušení výpočtů budeme dále předpokládat, že molární entropie obou látek při počátečních teplotách jsou nulové. Vzájemná vazba mezi teplotou hliníku a vody vyplývá z konstantnosti entalpie resp. množství převedeného tepla. Teplo přešlé z hliníku do vody q (tuto hodnotu budeme považovat za kladnou) způsobí její ohřátí na teplotu T_w , kterou určíme ze vztahu

$$q = n_w C_{pm,w} (T_w - T_w^0) \quad (6)$$

a vlastní teplota vody bude dána relací

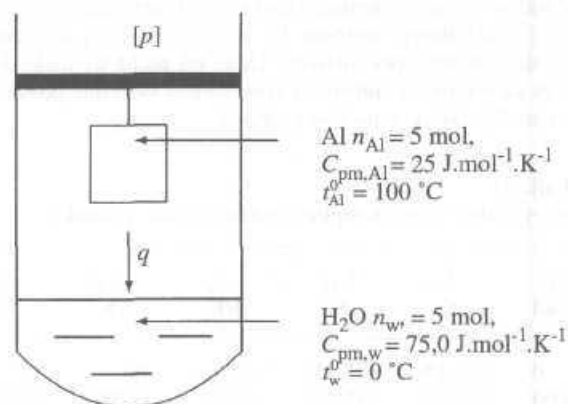
$$T_w = T_w^0 + \frac{q}{n_w C_{pm,w}} = \frac{n_w C_{pm,w} T_w^0 + q}{n_w C_{pm,w}} \quad (7)$$

Pokles teploty u hliníku určíme ze vztahu

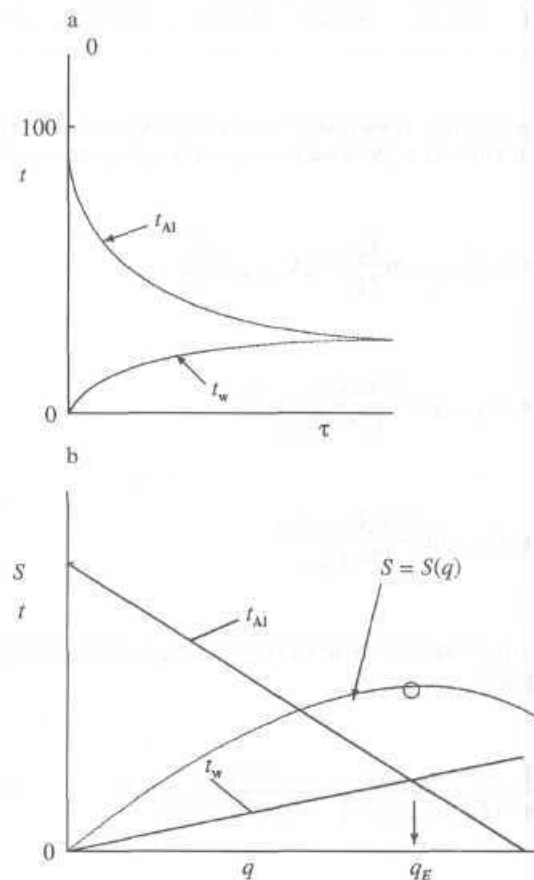
$$-q = n_{Al} C_{pm,Al} (T_{Al} - T_{Al}^0) \quad (8)$$

ze kterého pro teplotu hliníku dostaneme

$$T_{Al} = T_{Al}^0 - \frac{q}{n_{Al} C_{pm,Al}} = \frac{T_{Al}^0 n_{Al} C_{pm,Al} - q}{n_{Al} C_{pm,Al}} \quad (9)$$



Obr. 1. Vyrovnání teplot u dvou podsystémů



Obr. 2. Závislost teploty vody a hliníku na: a) čase, b) na vyměněném teple

Nyní již máme všechny vztahy připraveny a zbývá pouze nalézt při jaké hodnotě $q = q_E$ bude entropie systému maximální. Takový stav bude podle Clausia rovnovážný. Tuto úlohu můžeme řešit zkusmo (volbou různých q a hledáním takové hodnoty tepla, která bude odpovídat maximální hodnotě entropie), nebo analyticky (řešením podmínky $\partial S/\partial q = 0$).

Pro několik zvolených hodnot převedeného tepla jsou výsledky uvedeny v tab. II. Je zřejmé, že pro teplo $q_E = 9375$ J se dosáhne stavu, kdy teplota hliníku a vody je stejná a zároveň je i nejvyšší entropie systému. Při hodnotách $q > q_E$ se začíná entropie systému opět snižovat. Děje, při nichž by mělo docházet ke snižování entropie v izolovaném systému, považujeme za děje, které nemohou probíhat.

Tabulka II
Mezivýsledky výpočtu teplot a entropií vody a hliníku

q J/mol	T K	T_{Al} K	S_w J/K	S_{Al} J/K	S J/K
0	273,15	373,15	0	0	0
1000	275,81	365,15	3,643	-2,709	0,934
2000	278,48	357,15	7,247	-5,478	1,769
5000	286,48	333,15	17,868	-14,173	3,695
9375	298,15	298,15	32,841	-28,048	4,793
12500	273,15	306,48	43,174	-38,995	4,179

Nyní určíme rovnovážný stav analytickou cestou. Spojením vztahů (4) až (9) dostaneme pro entropii systému relaci

$$\begin{aligned}
 S &= n_{Al} C_{pm,Al} \ln \frac{T_{Al}}{T_{Al}^0} + n_w C_{pm,w} \ln \frac{T_w}{T_w^0} = \\
 &= n_{Al} C_{pm,Al} \ln \frac{T_{Al}^0 n_{Al} C_{pm,Al} - q}{T_{Al}^0 n_{Al} C_{pm,Al}} + \\
 &+ n_w C_{pm,w} \ln \frac{T_w^0 n_w C_{pm,w} + q}{T_w^0 n_w C_{pm,w}}
 \end{aligned} \quad (10)$$

V rovnovážném stavu, který odpovídá maximu entropie, musí platit

$$\frac{\partial S}{\partial q} = \frac{-n_{Al} C_{pm,Al}}{T_{Al}^0 n_{Al} C_{pm,Al} - q} + \frac{n_w C_{pm,w}}{T_w^0 n_w C_{pm,w} + q} = 0 \quad (11)$$

Z této rovnice rovnice můžeme vypočítat q_E , tj. teplo, které odpovídá maximu entropie. Po malé úpravě dostaneme

$$q_E = n_{Al} C_{pm,Al} n_w C_{pm,w} \frac{T_{Al}^0 - T_w^0}{n_{Al} C_{pm,Al} + n_w C_{pm,w}} \quad (12)$$

a po numerickém dosazení $q_E = 9375$ J. Tento výsledek se shoduje s předcházejícími výpočty a plyne z něho dále, že maximum entropie odpovídá stavu, kdy teplota hliníku a vody je stejná. Vyrovnaní teplot v systému je tedy důsledek maximalizace entropie. Toto je také jeden z případů, kdy extenzivní kritérium rovnováhy (maximum entropie) je převedeno na intenzivní kritérium (rovnost teplot).

Entropie má v rovnovážném bodě maximum, takže hodnota druhé derivace entropie podle proměnné q musí být záporná. V našem případě z rovnice (11) obdržíme nerovnost

$$\frac{\partial^2 S}{\partial q^2} = - \frac{n_{Al} C_{pm,Al}}{(T_{Al}^0 n_{Al} C_{pm,Al} - q)^2} - \frac{n_w C_{pm,w}}{(T_w^0 n_w C_{pm,w} + q)^2} \quad (13)$$

Vzhledem k tomu, že látková množství obou složek v systému mohou být pouze nezáporná, je poslední nerovnost splněna jen za podmínky

$$C_{pm,j} > 0 \quad (14)$$

To znamená, že z podmínky maxima entropie v rovnovážném stavu plyne:

a) teploty obou podsystémů musí být stejné - teplotní rovnost - a běžně používaná „kalorimetrická“ rovnice používaná k výpočtu konečné teploty (aplikovaná na tento případ)

$$n_{Al} C_{pm,Al} (T_{Al}^0 - T_E) = n_w C_{pm,w} (T_E - T_w^0)$$

je tedy jen důsledkem druhé věty termodynamické.

b) tepelné kapacity obou podsystémů za konstantního tlaku musí být kladné. Toto je tzv. podmínka termické stability systému. Podobná podmínka se nechá také odvodit pro tepelnou kapacitu za konstantního objemu.

Úmyslně jsme volili jako první případ systém, kdy k predikci rovnovážného stavu systému využíváme naši zkušenost s přírodními ději, která je zobecněna v druhé větě termodynamické. V dalším případě uvedeme děj, kde naše zkušenost selhává a termodynamický popis je jediný nástroj k určení rovnováhy.

Příklad 2. Osmotická rovnováha

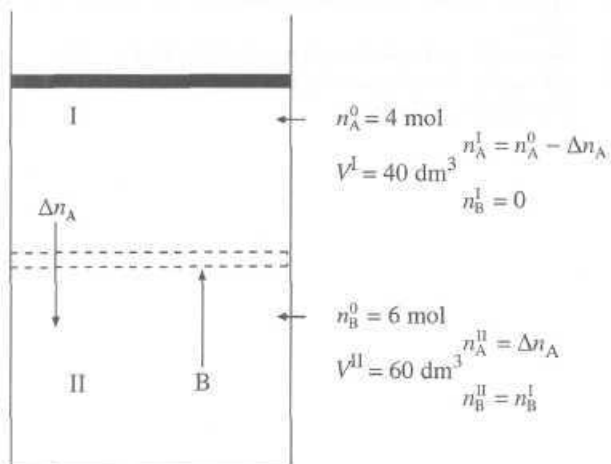
Uvažujme případ systému, který je naznačen na obr. 3. Systém je rozdělen na dva podsystémy I a II. V části I se na počátku nachází $n_A^0 = A$ mol plynu A o teplotě $T = 300$ K a objemu 40 dm³. V druhém podsystému II je na počátku obsaženo $n_B^0 = 6$ mol plynu B o téže teplotě a objemu 60 dm³. Obě části jsou odděleny přepážkou, kterou však může procházet pouze plyn A. Pro plyn B je tato přepážka neprůchodná. Experimentálně se takový případ dá realizovat pomocí vodíku, argonu a paladiové folie při vyšších teplotách. Paladiovou folii může vodík procházet, zatímco argon nikoliv. Systém během děje může s okolím vyměňovat teplo ne však objemovou práci,

protože objem je udržován konstantní. Otázkou je nalezení rovnovážného stavu, resp. jaké látkové množství plynu A, které si označíme Δn_A , přejde z podsystemu I do II. Pro jednoduchost budeme opět předpokládat ideální chování obou plynů.

Vzhledem k tomu, že se jedná o systém za konstantní teploty a objemu je podmínkou rovnováhy minimum Helmholtzovy energie - viz tab. I, která se bude skládat z Helmholtzovy energie obou podsystemů a ty opět z Helmholtzových energií plynů, které je tvoří.

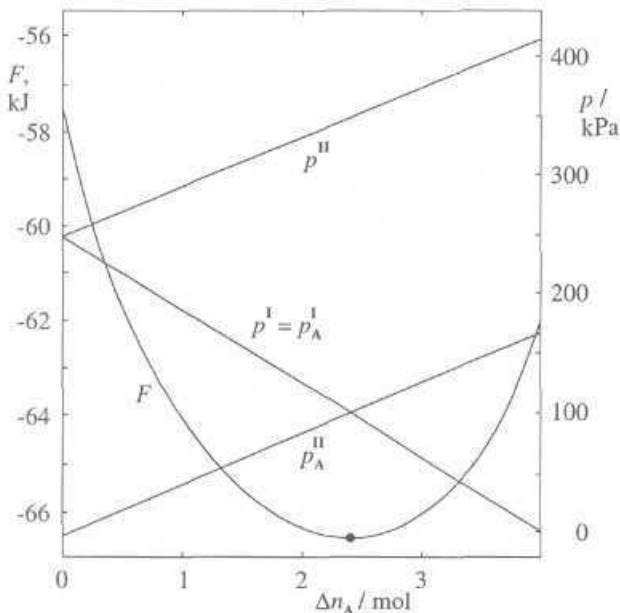
Při výpočtu vyjdeme ze vztahu pro Helmholtzovu energii

$$F_{m,i}(V_{m,i}) = F_{m,i}(V_m^\ominus) - RT \ln \frac{V_{m,i}}{V_m^\ominus} =$$



$T = \text{konst.}$

Obr. 3. Schéma osmotické rovnováhy



Obr. 4. Závislost Helmholtzovy energie, tlaků v podsystemech a parciálních tlaků složky A na Δn_A

$$= F_{m,i}(V_m^\ominus) - RT \ln \frac{V}{n_i V_m^\ominus} \quad (16)$$

kde V je objem systému, ve kterém je obsaženo n_i mol i -té složky. Bez újmy na obecnosti budeme předpokládat $V_m^\ominus = 1 \text{ dm}^3/\text{mol}$ a $F_{m,i}(V_m^\ominus) = 0$.

Helmholtzova energie systému bude určena vztahem

$$\begin{aligned} F &= [n_A F_{m,A} + n_B F_{m,B}]^{\text{II}} + [n_A F_{m,A}]^{\text{I}} = \\ &= [\Delta n_A F_{m,A} + n_B^0 F_{m,B}]^{\text{II}} + [(n_A^0 - \Delta n_A) F_{m,A}]^{\text{I}} = \\ &= \Delta n_A \left[F_{m,A}^0(V_m^\ominus) - RT \ln \frac{V^{\text{II}}}{\Delta n_A \cdot (V_m^\ominus)} \right] + \\ &+ n_B^0 \left[F_{m,B}^0(V_m^\ominus) - RT \ln \frac{V^{\text{II}}}{n_B^0 \cdot (V_m^\ominus)} \right] + \\ &+ (n_A^0 - \Delta n_A) \left[F_{m,A}^0(V_m^\ominus) - RT \ln \frac{V^{\text{I}}}{(n_A^0 - \Delta n_A) \cdot (V_m^\ominus)} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

Minimum Helmholtzovy energie můžeme opět hledat zkusmo a to volbou různých hodnot Δn_A a vypočítávat příslušné hodnoty nebo analyticky. Výsledkem výpočtů je křivka, která je zobrazena na obr. 4 a vykazuje minimální hodnotu Helmholtzovy energie $F = -66576,7 \text{ J}$ (vzhledem k uvažovaným počátečním hodnotám při referenčním objemu V_m^\ominus) při $\Delta n_A = 2,4 \text{ mol}$. Závislost celkového tlaku (p^{I} a p^{II}) v obou podsystemech se mění lineárně s převedeným látkovým množstvím Δn_A . V první části tlak p^{I} klesá a v druhé části stoupá (počáteční tlak v obou částech byl stejný).

Z analytického řešení plyne

$$\frac{V^{\text{I}}}{n_A^0 - \Delta n_A} = \frac{V^{\text{II}}}{\Delta n_A} \quad (18)$$

Z této rovnice již můžeme určit Δn_A

$$\Delta n_A = n_A^0 \frac{V^{\text{II}}}{V^{\text{I}} + V^{\text{II}}} = 4 \frac{60}{40 + 60} = 2,4 \text{ mol}$$

Přihlédneme-li k definici parciálního tlaku ($p_i = n_i RT/V$), resp. molární koncentrace ($c_A = n_A/V$) je možno relaci (18) vyjádřit také ve tvaru

$$(p_A)^{\text{I}} = (p_A)^{\text{II}}, (c_A)^{\text{I}} = (c_A)^{\text{II}} \quad (19)$$

což znamená, že v tomto systému minimální hodnota Helmholtzovy energie je spojena s rovností parciálního tlaku či

molárních koncentrací složky, která se může vyskytovat v obou podsystémech.

Poznámka:

Za polopropustnou membránu můžeme formálně považovat i mezifázovou vrstvu mezi roztokem soli ve vodě a parní fází. Na tuto vrstvu se můžeme dívat jako na membránu, která dovozuje procházet molekulám vody v obou směrech, ale nedovoluje přecházet molekulám soli (ve skutečnosti iontům sodíku a chloru) z vodné fáze do fáze plynné.

Pro zájemce je na internetové adrese http://staff.vscht.cz/chem_listy uvedeno úplné řešení následujících úloh včetně souboru v Excelu s mezivýsledky a grafy:

- Vyrovnání teplot u dvou podsystémů (zde uvedená první úloha).
- Vyrovnání tlaku u dvou podsystémů oddělených pohyblivou nepropustnou přepážkou za konstantní teploty a celkového objemu.
- Směšování dvou plynů oddělených pevnou průchodnou přepážkou pro oba plyny za konstantní teploty a celkového objemu.

- Osmotická rovnováha (zde uvedená druhá úloha).
- Řešení první úlohy pomocí lagrangeových multiplikátorů.
- Řešení případu chemické rovnováhy butan(g) = isobutan(g) za konstantní
 - teploty a tlaku,
 - entalpie a tlaku (adiabata za konstantního tlaku),
 - entropie a tlaku,
 - teploty a celkového objemu
 - vnitřní energie a objemu (adiabata za konstantního objemu),
 - entropie a objemu.

LITERATURA

1. Hála E., Reiser A.: *Fyzikální chemie*. Academia, Praha 1971.
2. Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1979.
3. Atkins P. W.: *Physical Chemistry*. Oxford University Press, London 1998.

Handwritten mathematical derivations and equations:

$$\left[\frac{F}{(2V) \cdot (p_A - p_B)} nRT - (2V) \cdot p \right] (p_A - p_B) = \dots$$

$$\frac{p_A}{p} = \frac{V_A}{V_A - V_B}$$

$$p_A - p = \frac{p \cdot V_B}{V_A - V_B}$$

$$p_A - p = \frac{p \cdot V_B}{V_A - V_B}$$

$$p_A - p = \frac{p \cdot V_B}{V_A - V_B}$$
