

Význam základních termodynamických veličin

na příkladu přeměn kalcit-aragonit

Zadání

2a) Vztah mezi entalpií H a energií U

Zjistěte změnu vnitřní energie při přechodu 1 mol kalcitu na aragonit při tlaku 1 bar a teplotě 25°C. Entalpie kalcitu je $-1207,37$ kJ a aragonitu $-1207,43$ kJ. Odpovídající hustoty jsou $2,71$ g/cm³ pro kalcit a $2,93$ g/cm³ pro aragonit. Molární hmotnost obou je $100,087$ g.

2b) Změny entropie při procesu

Zjistěte změnu entropie systému, jeho okolí a celkovou změnu entropie při polymorfní přeměně 1 molu kalcitu na aragonit při tlaku 1 bar a teplotě 25°C. Entropie kalcitu je $91,71$ J/mol K a aragonitu je $87,99$ J/mol K.

2c) Změny Gibbsovy funkce při procesu

Zjistěte změnu Gibbsovy funkce a celkovou změnu entropie při polymorfní přeměně 1 molu kalcitu na aragonit při teplotě 25°C a tlaku 1 bar. Gibbsova funkce kalcitu je -1128842 J/mol a aragonitu -1127793 J/mol.

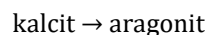
2d) Fázová rovnováha

Na základě údajů z příkladu 2a) až 2c) zjistěte pozici fázové rovnováhy mezi kalcitem a aragonitem (tzn. že budou oba v rovnováze a budou se vyskytovat spolu).

Řešení

2a) Změny energie při procesu

Reakci polymorfní přeměny kalcitu na aragonit můžeme schematicky zapsat rovnicí



Změnu vnitřní energie tohoto přechodu vyjádříme jako rozdíl mezi vnitřní energií aragonitu a kalcitu

$$\Delta U_{\text{přem}} = U_{\text{arag}} - U_{\text{kal}}$$

kde $\Delta U_{\text{přem}}$ je změna vnitřní energie při přeměně, U_{arag} a U_{kal} jsou vnitřní energie kalcitu a aragonitu. Údaje o vnitřní energii kalcitu a aragonitu nemáme, protože však máme k dispozici údaje o entalpii, můžeme je vyjádřit s jejich pomocí. Podle definiční rovnice je entalpie dána vztahem

$$H = U + pV$$

Další úpravou pak

$$U = H - pV$$

Dosazením do předcházejícího vztahu

$$\Delta U_{\text{přem}} = (H_{\text{arag}} - pV_{\text{arag}}) - (H_{\text{kal}} - pV_{\text{kal}})$$

kde V_{arag} a V_{kal} jsou molární objemy aragonitu a kalcitu. Další úpravou

$$\Delta U_{\text{přem}} = H_{\text{arag}} - H_{\text{kal}} - pV_{\text{arag}} + pV_{\text{kal}} = H_{\text{arag}} - H_{\text{kal}} - p(V_{\text{arag}} - V_{\text{kal}})$$

$$\Delta U_{\text{přem}} = \Delta H_{\text{přem}} - p\Delta V_{\text{přem}}$$

Molární objemy můžeme vypočítat z uvedených molárních hmotností a hustot ($V = M/\rho$). Pro větší přehlednost uspořádáme údaje do tabulky a přímo v ní vyjádříme rozdíly jednotlivých veličin.

	H J/mol	hustota g/cm ³	Mol. hm. g	V cm ³	$p \times V$ J/mol
kalcit	-1207370	2,71	100,087	36,93	3,693
aragonit	-1207430	2,93	100,087	34,16	3,416
Δ	-60	0,22		-2,77	-0,277

Poznámka: Pro správný výpočet je třeba uvádět hodnoty v odpovídajících jednotkách. Tlak je zásadně uváděn v pascálech (1 bar = 1×10^5 Pa), energie, teplo a práce v joulech (J), teplota v kelvinech (K), molární hmotnost v gramech (g) a objemy v krychlových metrech ($\text{m}^3 = 1 \times 10^6$ cm³). Součin $p \times \Delta V$ pak je pak vyčíslen takto: $p \times \Delta V = 1 \times 10^5$ Pa \times (34,16 – 36,93) \times 1×10^{-6} m³/mol = -0,277 J/mol.

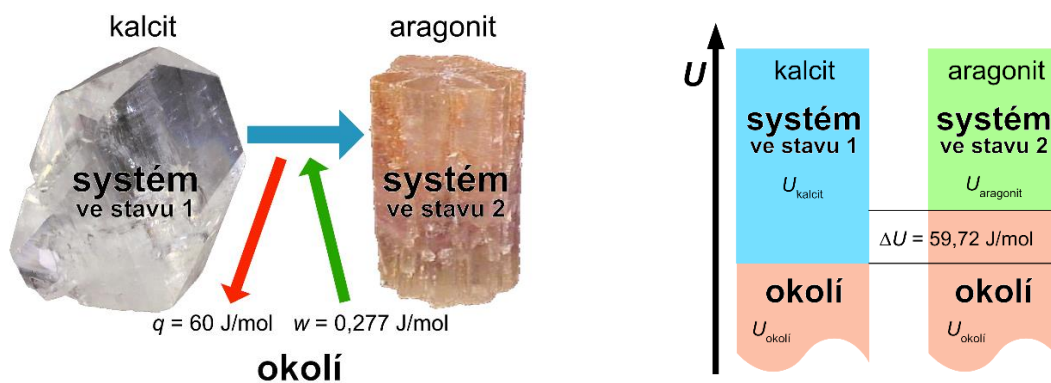
Získané hodnoty je možné přímo dosadit do odvozeného vztahu

$$\Delta U_{\text{přem}} = \Delta H_{\text{přem}} - p\Delta V_{\text{přem}} = -60 - (-0,277) = -59,723 \text{ J/mol}$$

Při přeměně kalcitu na aragonit dojde ke zmenšení objemu o 2,77 cm³ a na vlastním systému (1 mol CaCO₃) je okolím vykonána práce $p \times \Delta V$ o velikosti 0,277 J (o tuto hodnotu se prací zvedne energie CaCO₃). Zároveň je přeměna doprovázena uvolněním 60 J tepla do okolí (entalpie se za konst. tlaku sníží o tuto hodnotu a odpovídá tedy přímo teplu přenesenému mezi systémem a okolím). O tuto hodnotu se při procesu energie vlastního systému sníží. Výsledkem je snížení energie o 59,723 J/mol. Změna entalpie a vnitřní energie se liší o méně než 0,5 % (0,46 %) a rozdíl mezi nimi je možné za normálních tlaků zanedbat.

Poznámka: Tento závěr nebude platit za vysokých tlaků, kdy součin $p\Delta V$ může dosahovat vysokých hodnot. Pro tlak 1 GPa, který odpovídá v zemské kůře litostatickému tlaku v hloubce kolem 30 km by v našem případě součin $p\Delta V$ představoval – 277 300 kJ/mol.

Celkově se hodnota vnitřní energie systému a jeho okolí nezměnila. Při přeměně kalcitu na aragonit bylo do okolí přeneseno teplo 60 J/mol (uvolní se změnou vazebných poměrů v minerálu). O tuto hodnotu poklesla vnitřní energie CaCO₃, zároveň o stejnou hodnotu vzrostla energie okolí vlastního systému. Protože se zároveň zmenšil molární objem CaCO₃ o 2,77 cm³, vykonalo okolí na CaCO₃ práci o hodnotě $p \times \Delta V$. O tuto hodnotu se naopak zvýšila vnitřní energie CaCO₃ a poklesla energie okolí. Výsledkem je přerozdělení energie mezi vlastním systémem a jeho okolím, celkově však zůstalo množství energie stejné. Zatím nemůžeme říci nic o stabilitě CaCO₃ v podobě kalcitu a aragonitu. Pokud bychom přijali mylně sdílený názor, že systémy reagují tak, aby dosáhly co nejnižší energie, dostaneme se hned do rozporu s naší zkušeností, neboť za normálních podmínek krystalizuje CaCO₃ jako kalcit a aragonit vzniká za specifických podmínek, přestože je vnitřní energie aragonitu o 59,72 J/mol nižší než vnitřní energie kalcitu. Výměna energie mezi vlastním systémem a jeho okolím je znázorněna na diagramu.



Obr. 1 Při přeměně kalcitu na aragonit je z každého molu CaCO_3 uvolněno do okolí 60 J tepla (o tuto hodnotu se sníží vnitřní energie 1 molu CaCO_3) a zároveň okolí vykoná na 1 molu CaCO_3 práci 0,277 J. Vnitřní energie 1 molu CaCO_3 se při přeměně kalcitu na aragonit sníží o 59,723 J a zároveň o stejnou hodnotu vzroste energie okolí. Celkové množství energie zůstává stejné.

2b) Změny entropie při procesu

Změna entropie uvnitř systému (1 mol CaCO_3) při přechodu

kalcit → aragonit

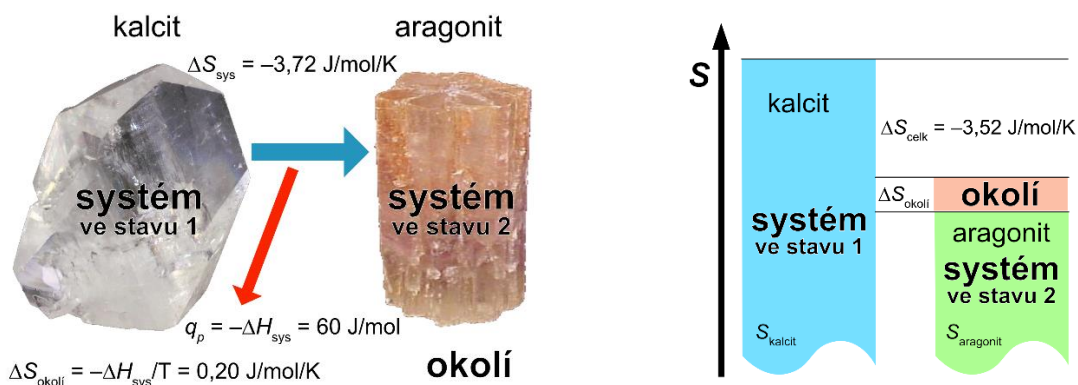
je dána rozdílem entropie konečného a výchozího stavu

$$\Delta S_{\text{sys}} = S_{\text{arag}} - S_{\text{kal}} = -3,72 \text{ J/mol K}$$

Uspořádáním dat do tabulky můžeme snadno provést přímý výpočet

	H J/mol	S J/mol K
kalcit	-1207370	91,71
aragonit	-1207430	87,99
Δ	-60	-3,72
ΔS_{ok}	0,20	
ΔS_{celk}	-3,51	

Samotná přeměna CaCO_3 z kalcitu na aragonit je doprovázena snížením entropie o $-3,72 \text{ J/mol K}$. To je v souladu s obecným konceptem entropie jako míry uspořádanosti. Kalcit krystaluje v ditrigonálně skalenodrickém oddělení trigonální soustavy, aragonit v rombicky dipyramidálním oddělení kosočtverečné soustavy. U aragonitu se jednoznačně jedná o uspořádání stavebních částic s vyšší symetrií, a tedy nižší entropií.



Obr. 2 Polymorfni přeměna CaCO_3 z kalcitu na aragonit je doprovázena poklesem entropie CaCO_3 a vzrůstem entropie okolí. Celková bilance entropie je negativní a daný proces nebude za daných podmínek podle druhého principu termodynamiky samovolně probíhat.

Tato přeměna je zároveň doprovázena snížením entalpie o 60 J/mol. Snížení entalpie systému představuje teplo, které je při přeměně uvolněno do okolí a způsobí v něm zvýšení entropie o hodnotu $-\Delta H_{\text{sys}}/T$ tj. o 0,20 J/mol K (60 J/mol : 298,15 K). Celková změna entropie je dána součtem obou změn entropie a představuje pokles entropie o $-3,52$ J/mol K. Tento proces je z hlediska změny entropie nevýhodný a nebude samovolně probíhat. To je v souladu s naší zkušeností, kdy se v povrchových podmínkách jako stabilní fáze CaCO_3 vyskytuje v podobě kalcitu.

2c) Změna Gibbsovy funkce při procesu

Stejně jako u ostatních extenzivních vlastností systému vypočítáme změnu Gibbsovy funkce přeměny kalcitu na aragonit tak, že od sebe odečteme hodnotu konečného a výchozího stavu. Pro přeměnu

kalcit \rightarrow aragonit

pak platí

$$\Delta G_{\text{přem}} = G_{\text{arag}} - G_{\text{kal}} = 1049 \text{ J/mol}$$

kde $\Delta G_{\text{přem}}$ je změna Gibbsovy funkce při přeměně, G_{arag} a G_{kal} jsou Gibbsovy funkce aragonitu a kalcitu.

	G	
	J/mol	
kalcit	-1128842	
aragonit	-1127793	
ΔG	1049	J/mol
$\Delta S_{\text{celk}} = -\Delta G/T$	-3,52	J/mol K

Změna Gibbsovy funkce při přeměně 1 molu CaCO_3 z kalcitu na aragonit je 1049 J/mol. Pro samovolné procesy by měla Gibbsova funkce klesat. Proto bude tato přeměna z termodynamického hlediska nevýhodná. Opačný proces polymorfni přeměny aragonitu na kalcit bude spojen s poklesem Gibbsovy funkce, a proto může samovolně probíhat. Za normálních podmínek, pro které jsme provedli posouzení, je stabilnější fází CaCO_3 kalcit.

Proč tomu tak je, pochopíme ze vztahu mezi Gibbsovou funkcí a celkovou entropií

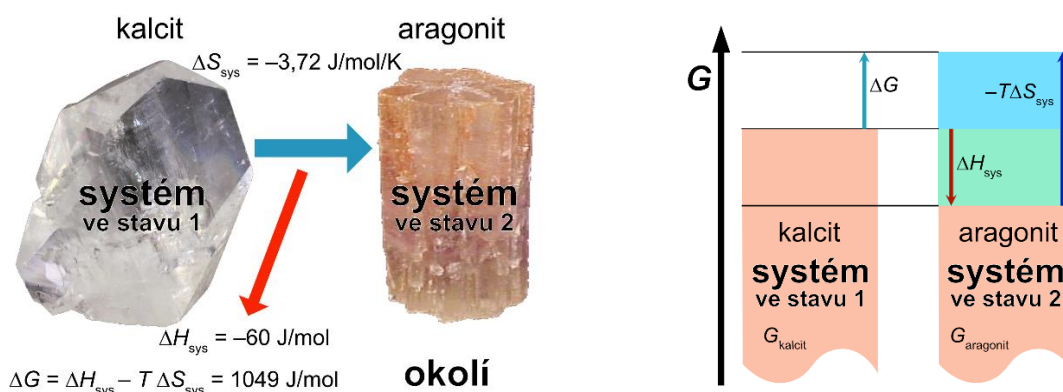
$$S_{\text{celk}} = -G/T$$

který platí i pro změny

$$\Delta S_{\text{celk}} = -\Delta G/T = -1049 / 298,15 = -3,52 \text{ J/mol K}$$

Při polymorfní přeměně dochází k poklesu celkové entropie systému o $-3,52 \text{ J/mol K}$, je tedy z hlediska druhého zákona termodynamiky nevýhodná a tento proces nebude samovolně probíhat. Opačný proces přeměny aragonitu na kalcit povede k celkovému vzrůstu entropie o $3,52 \text{ J/mol K}$ a bude k němu docházet samovolně.

Jak vidíme porovnáním s příkladem 1b, kde jsme vyhodnocovali zvlášť entropii systému a jeho okolí, došli jsme ke stejnému výsledku. Gibbsova funkce je skutečně měřítkem celkových změn entropie. Vyčíslení Gibbsovy funkce je však mnohem jednodušší a umožňuje posouzení průběhu procesu bez toho, že bychom se zvlášť zabývali vlastním systémem a jeho okolím.



Obr. 3 Porovnání změn termodynamických veličin při polymorfní přeměně CaCO_3 z kalcitu na aragonit. Vyčíslení změny Gibbsovy funkce vede k okamžitému posouzení možnosti samovolného průběhu procesu (pokles Gibbsovy funkce odpovídá vzrůstu celkové entropie a naopak).

2d) Fázová rovnováha

Za rovnováhy musí platit, že jsou entropie obou stavů CaCO_3 v podobě polymorfních modifikací stejné. Proto musí být stejné i hodnoty Gibbsovy funkce kalcitu a aragonitu

$$G_{\text{arag}} = G_{\text{kal}}$$

Dosazením z definiční rovnice $G = H - TS$ dostáváme

$$H_{\text{arag}} - T_{\text{rov}} S_{\text{arag}} = H_{\text{kal}} - T_{\text{rov}} S_{\text{kal}}$$

a další úpravou

$$H_{\text{arag}} - H_{\text{kal}} = T_{\text{rov}} S_{\text{arag}} - T_{\text{rov}} S_{\text{kal}}$$

$$H_{\text{arag}} - H_{\text{kal}} = T_{\text{rov}} (S_{\text{arag}} - S_{\text{kal}})$$

$$\Delta H_{\text{přem}} = T_{\text{rov}} \Delta S_{\text{přem}}$$

$$T_{\text{rov}} = \Delta H_{\text{přem}} / \Delta S_{\text{přem}}$$

kde $\Delta H_{\text{přem}} = H_{\text{arag}} - H_{\text{kal}}$ a $\Delta S_{\text{přem}} = S_{\text{arag}} - S_{\text{kal}}$. Tak obdržíme hodnotu rovnovážné teploty za předpokladu nezávislosti H a S na teplotě, což je splněno v okolí podmínek, pro něž máme definovány hodnoty H a S . Uspořádáním hodnot do tabulky je možné provést přímý výpočet rovnovážné teploty.

H S V

	J/mol	J/mol K	cm ³
kalcit	-1207370	91,71	36,93
aragonit	-1207430	87,99	34,16
Δ	-60	-3,72	-2,77
$T_{rov} =$	16,13	K	-257,02 °C
$dp/dT =$	1342960	Pa/K	

Obě modifikace CaCO₃ budou za normálního tlaku 1 bar v rovnováze při teplotě 16,13 K tj. -257,02 °C. Zbývá rozhodnout, která modifikace bude stabilní nad a která pod touto rovnovážnou teplotou. Obecně platí, že za daných podmínek je stabilnější vždy látka s nižší hodnotou Gibbsovy funkce. Za normální teploty 25 °C tj. 298,15 K, která spadá do oblasti nad rovnovážnou teplotu, je Gibbsova funkce kalcitu rovna -1128842 J/mol a aragonitu -127793 J/mol. Gibbsova funkce kalcitu je při teplotě 25 °C nižší a proto bude při této teplotě stabilní kalcit. To je v souladu s obecným závěrem, že za vyšších teplot jsou stabilnější látky s vyšší hodnotou vlastní entropie. Z tabulky vidíme, že entropie kalcitu je o 3,72 J/mol K vyšší než entropie aragonitu.

Pro zjištění pozice fázové hranice potřebujeme znát kromě rovnovážné teploty za daného tlaku také směrnicí závislosti rovnovážné teploty na tlaku. Pro změnu hodnoty Gibbsovy funkce s teplotou a tlakem platí vztah

$$dG = Vdp - SdT$$

Pokud vyjdeme z podmínek, za kterých jsou kalcit a aragonit v rovnováze

$$G_{arag}^r = G_{kal}^r$$

pak při změně tlaku a teploty dojde ke změně Gibbsovy funkce kalcitu a aragonitu o dG_{kal} a dG_{arag}

$$G_{arag}^{nr} = G_{arag}^r + dG_{arag}$$

$$G_{kal}^{nr} = G_{kal}^r + dG_{kal}$$

Rovnováha bude zachována v případě, že i za nových podmínek T a p jsou Gibbsovy funkce obou látek stejné

$$G_{arag}^{nr} = G_{kal}^{nr}$$

Dosažením

$$G_{arag}^r + dG_{arag} = G_{kal}^r + dG_{kal}$$

Z porovnání s předcházejícími výrazy vyplývá, že podmínkou zachování rovnováhy je, aby změna Gibbsovy funkce obou fází v závislosti na T a p byla pro obě látky stejná

$$dG_{arag} = dG_{kal}$$

Dosažením obecného výrazu pro změnu Gibbsovy funkce s T a p přejde vztah na

$$V_{arag} dp - S_{arag} dT = V_{kal} dp - S_{kal} dT$$

a po dalších úpravách

$$V_{arag} dp - V_{kal} dp = S_{arag} dT - S_{kal} dT$$

$$(V_{arag} - V_{kal}) dp = (S_{arag} - S_{kal}) dT$$

$$dp / dT = \Delta S_{přem} / \Delta V_{přem}$$

kde $\Delta S_{přem} = S_{arag} - S_{kal}$ a $\Delta V_{přem} = V_{arag} - V_{kal}$. Tím jsme dostali směrnicí fázové rovnováhy a můžeme vynést hranici fázové stability v systému kalcit-aragonit. Za předpokladu nezávislosti S a V kalcitu a aragonitu na tlaku a teplotě, můžeme rovnovážný tlak při jiné teplotě vypočítat integrací poslední rovnice

$$dp = \Delta S_{přem} / \Delta V_{přem} dT$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta S_{přem}}{\Delta V_{přem}} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

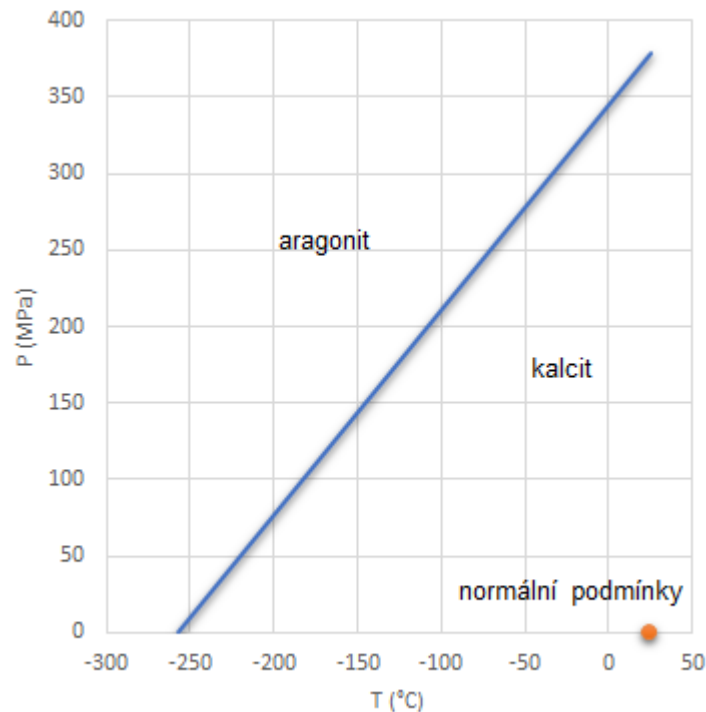
$$p_2 - p_1 = \Delta S_{přem} / \Delta V_{přem} (T_2 - T_1)$$

$$p_2 = p_1 + \Delta S_{přem} / \Delta V_{přem} (T_2 - T_1)$$

Rovnice pro fázovou hranici kalcit-aragonit je rovnicí přímky a pro její sestavení v T - p diagramu stačí dva body. Jeden bod už máme. Je jím rovnovážná teplota $-257,02\text{ }^\circ\text{C}$, kterou jsme vypočetali pro normální tlak $0,1\text{ MPa}$. Druhý bod vypočítáme tak, že zjistíme tlak, při kterém budou obě polymorfní modifikace v rovnováze například při pokojové teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$

$$p = 10^5 + 1342960 \times (273,15 - 16,13) = 378\,842\,960\text{ Pa} = 378,8\text{ MPa}$$

(tlak musíme dosazovat v Pa a teplotu v K). Druhým bodem linie fázové hranice je bod se souřadnicemi $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $378,8\text{ MPa}$. Se zvyšujícím se tlakem se pole stability aragonitu zvětšuje a fázová hranice se posouvá k vyšším teplotám. To je v souladu s obecným závěrem, že za vyššího tlaku jsou stabilnější fáze s menším objemem. Molární objem aragonitu je o $2,77\text{ cm}^3$ menší než molární objem kalcitu.



Obr. 4 Fázový diagram systému kalcit-aragonit.