

# Fázové rovnováhy

## Výpočet bodu tání a bodu varu pro H<sub>2</sub>O

### Zadání

Na základě následujících termodynamických údajů, které platí pro teplotu 25 °C (298,15 K; T°) vypočítejte bod tání a bod varu H<sub>2</sub>O

|      | H       | S       | G       | V               | c <sub>p</sub> | M      | ρ                 |
|------|---------|---------|---------|-----------------|----------------|--------|-------------------|
|      | kJ/mol  | J/K mol | kJ/mol  | cm <sup>3</sup> | J/K mol        | g/mol  | g/cm <sup>3</sup> |
| led  | -291,84 | 48,06   | -236,62 | 19,65           | 37,89          | 18,015 | 0,917             |
| voda | -285,83 | 69,91   | -237,13 | 18,07           | 75,19          | 18,015 | 0,997             |
| pára | -241,82 | 188,83  | -228,57 | 24789           | 33,58          | 18,015 | 0,00073           |

### Řešení

Za rovnováhy musí být hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých stavů stejné (stejně hodnoty celkové entropie jednotlivých stavů systému). Pak pro bod tání (rovnováha led-voda) musí platit

$$G_{\text{led}} = G_{\text{voda}} \quad (1)$$

a pro bod varu (rovnováha voda-pára)

$$G_{\text{voda}} = G_{\text{pára}} \quad (2)$$

## Termodynamické veličiny nezávislé na teplotě

Za předpokladu, že jsou hodnoty entalpie a entropie nezávislé na teplotě, je možné dosazením z definiční rovnice pro Gibbsovu funkci

$$G = H - TS \quad (3)$$

získat výrazy

$$H^{\text{led}} - T_{\text{tání}} S^{\text{led}} = H^{\text{voda}} - T_{\text{tání}} S^{\text{voda}} \quad (4)$$

$$H^{\text{voda}} - T_{\text{var}} S^{\text{voda}} = H^{\text{pára}} - T_{\text{var}} S^{\text{pára}} \quad (5)$$

Dalšími úpravami pro bod tání

$$T_{\text{tání}} S^{\text{voda}} - T_{\text{tání}} S^{\text{led}} = H^{\text{voda}} - H^{\text{led}} \quad (6)$$

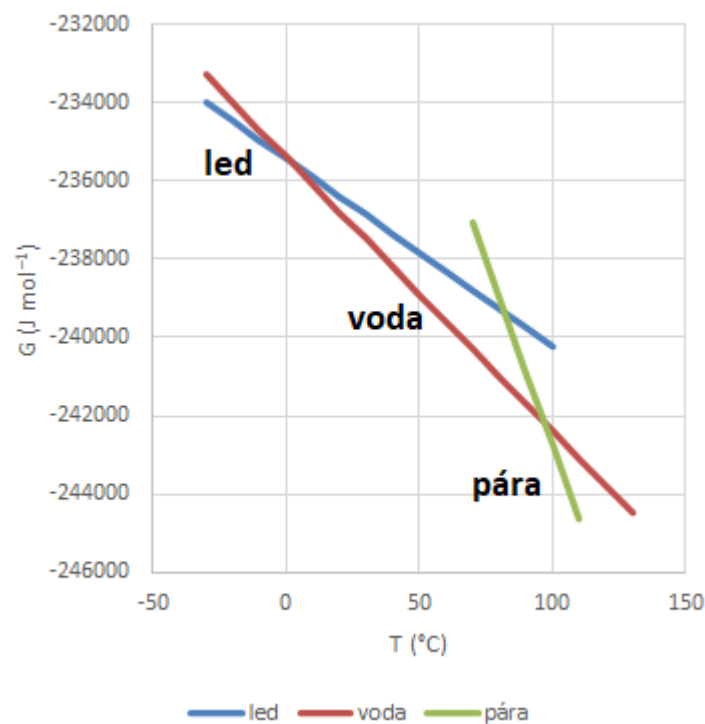
$$T_{\text{tání}} (S^{\text{voda}} - S^{\text{led}}) = H^{\text{voda}} - H^{\text{led}} \quad (7)$$

$$T_{\text{tání}} \Delta S^{\text{voda-led}} = \Delta H^{\text{voda-led}} \quad (8)$$

$$T_{\text{tání}} = \Delta H^{\text{voda-led}} / \Delta S^{\text{voda-led}} \quad (9)$$

a podobně pro bod varu

$$T_{\text{var}} = \Delta H^{\text{pára-voda}} / \Delta S^{\text{pára-voda}} \quad (10)$$



Obr. 1 Závislost Gibbsovy funkce jednotlivých fází H<sub>2</sub>O na teplotě. Pro bod tání je charakteristická rovnost hodnot pro led a vodu, pro bod varu stejná hodnota pro vodu a páru.

## Termodynamické veličiny závislé na teplotě

Pro přesnější výpočet bodu tání a bodu varu je třeba vzít v úvahu závislost termodynamických veličin na teplotě. Pokud budeme považovat tepelné kapacity v uvedeném teplotním rozmezí za nezávislé na teplotě, pak je možné pro závislost entalpie látek na teplotě použít vztah

$$H_{T_2} = H_{T_1} + c_p (T_2 - T_1) \quad (11)$$

a pro závislost entropie látek na teplotě

$$S_{T_2} = S_{T_1} + c_p \ln (T_2 / T_1) \quad (12)$$

*Poznámka:* Tepelná kapacita látek je definována jako množství tepla, které je třeba pro ohřátí jednoho molu látky o 1 °C (specifická tepelná kapacita pro ohřátí jednoho gramu látky)

$$c_p = \frac{dq}{dT}$$

Za konstantního tlaku je vyměněné teplo  $q$  rovno změně entalpie dané látky

$$c_p = \frac{dH}{dT}$$

Odtud pak

$$dH = c_p dT$$

Pro určitý teplotní interval pak platí

$$\int_{H_{T_1}}^{H_{T_2}} dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

$$\int_{H_{T_1}}^{H_{T_2}} dH = c_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$H_{T_2} - H_{T_1} = c_p (T_2 - T_1)$$

$$H_{T_2} = H_{T_1} + c_p (T_2 - T_1)$$

Změna entropie látky je definována jako vyměněné teplo děleno teplotou

$$dS = \frac{dq}{T}$$

Za konstantního tlaku je vyměněné teplo rovno změně entalpie látky

$$dS = \frac{dH}{T}$$

$$dS = \frac{c_p dT}{T}$$

$$\int_{S_{T_1}}^{S_{T_2}} dS = c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_p \int_{T_1}^{T_2} d \ln T$$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = c_p (\ln T_2 - \ln T_1) = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Dosazením do výrazu pro rovnováhu při teplotě tání (4) respektive při teplotě varu (5) obdržíme

$$\begin{aligned} H^{\text{led}}_{T^\circ} + c^{\text{led}}_p (T_{\text{tání}} - T^\circ) - T_{\text{tání}} [S^{\text{led}}_{T^\circ} + c^{\text{led}}_p \ln (T_{\text{tání}} / T^\circ)] = \\ = H^{\text{voda}}_{T^\circ} + c^{\text{voda}}_p (T_{\text{tání}} - T^\circ) - T_{\text{tání}} [(S^{\text{voda}}_{T^\circ} + c^{\text{voda}}_p \ln (T_{\text{tání}} / T^\circ))] \end{aligned} \quad (13)$$

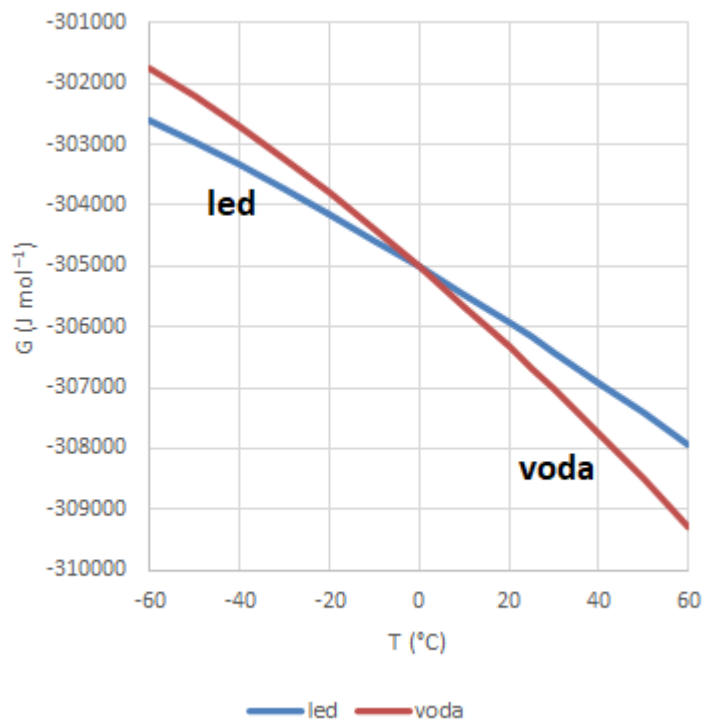
a

$$H^{\text{voda}}_{T^{\circ}} + c^{\text{voda}}_p (T_{\text{var}} - T^{\circ}) - T_{\text{var}} [S^{\text{voda}}_{T^{\circ}} + c^{\text{voda}}_p \ln (T_{\text{var}} / T^{\circ})] =$$

$$= H^{\text{pára}}_{T^{\circ}} + c^{\text{pára}}_p (T_{\text{var}} - T^{\circ}) - T_{\text{var}} [(S^{\text{pára}}_{T^{\circ}} + c^{\text{pára}}_p \ln (T_{\text{var}} / T^{\circ}))] \quad (14)$$

Tyto výrazy už není možné upravit tak, abychom získali přímým výpočtem bod tání nebo bod varu. S výhodou však využijeme funkce *Řešitel (Solver)* tabulkového kalkulátoru MS Excel. Do samostatné buňky uvedeme odhad teploty tání, respektive varu, v oddělených buňkách vypočítáme výrazy na levé a pravé straně rovnice a v další buňce vyčíslíme rozdíl pro náš odhad (ten bude nenulový, pokud jsme náhodou přesně neodhadli teplotu rovnováhy). Spustíme *Řešitel* a v menu nastavíme, že má být v cílové buňce (buňka s rozdílem levé a pravé strany rovnice (13) či (14)) dosaženo nulové hodnoty změnou hodnoty buňky s naším odhadem. *Řešitel* nastaví hodnotu této buňky tak, aby byl rozdíl nulový. Tím jsme získali teplotu tání, respektive teplotu varu.

*Poznámka:* Už při zanedbání teplotní závislosti termodynamických veličin na teplotě získáme dobrý odhad teploty tání a teploty varu (rozdíl +1,9 resp. -3,1 °C). Pokud použijeme nejjednodušší závislost termodynamických veličin na teplotě s konstantními tepelnými kapacitami, jsou rozdíly mezi vypočtenými a skutečnými hodnotami zanedbatelné (rozdíl +0,08 resp. -0,02 °C). Již při využití nejjednodušších termodynamických vztahů získáváme dobrý odhad chování H<sub>2</sub>O a stavu rovnováh, které dobře odpovídají reálnému stavu v systému s H<sub>2</sub>O. Stejně závěry platí i pro další složitější systémy. Termodynamické veličiny jako jsou entalpie a entropie jsou sice závislé na teplotě, ale při vyhodnocování fázové stability se pracuje s jejich rozdíly, které se s teplotou mění mnohem méně. Teplo se ukládá především do energie vazeb, které se s růstem teploty mění velmi podobně, a tak zůstávají entalpie a entropie mezi jednotlivými fázovými stavy podobné.



Obr. 2 Závislost hodnoty Gibbsovy funkce na teplotě pro led a vodu s teplotní závislosti entalpie a entropie na teplotě. Jejich průsečík (stejná hodnota) leží téměř přesně v bodě 0 °C.