



# Slévárenské materiály a progresivní technologie

# Termodynamická analýza

?

# Termodynamika

**Termodynamický děj** – jakákoliv změna soustavy spojená se změnou alespoň jedné termodynamické veličiny.

**Termodynamická analýza** – určí, zda uvažovaný pochod, neklade-li se mu odpor může probíhat a do jakého stupně,

- termodynamicky neuskutečnitelný děj nikdy neproběhne,
- nesleduje ani mechanismus, ani rychlost děje,
- jsme schopni stanovit směr pochodu – zda děj může probíhat.

**Metalurgie** – ke sledování dějů se používají termodynamické stavové funkce ( $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$  a  $F$ ) = závisí pouze na počátečním a koncovém stavu, nezávisí na cestě, po které se ho dosáhlo.

# Termodynamické stavové funkce

- **Vnitřní energie soustavy -  $U$ :**

- Změna vnitřní energie soustavy je rovna přivedenému teplu do soustavy a soustavou vykonané práci,
- $Q$  a  $A$  nejsou termodynamické funkce.

$$\Delta U = Q - A$$

- **Entalpie -  $H$ :**

- je zavedena pro popis izobarických dějů,
- definována jako teplo přivedené soustavě za  $p = \text{konst.}$

$$dU = \delta Q - \delta A$$

$$dU = \delta Q - p \cdot dV - V \cdot dp$$

$$H = Q_p = U + p \cdot V$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

$p = \text{konst.}$  - tlaková práce ( $V \cdot dp$ ) = 0

tlaková práce ( $V \cdot dp$ ) = 0

# Termodynamika

## **Entalpie - H:**

- Termodynamicky je definována jako reakční teplo → podle něho se zjistí zabarvení reakce, tj. je-li teplo ze soustavy uvolňováno nebo spotřebováno.
- Zákon slučovacích a rozkladných tepel: - množství tepla, které se uvolní nebo spotřebuje při vzniku 1 molu sloučeniny z volných prvků za standardních podmínek ( $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ ,  $p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,1 \text{ MPa}$ ),
  - slučovací tepla prvků za standardních podmínek = 0,  $(\Delta H_{298}^0)_{\text{slučovací}} \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}]$
  - slučovací tepla sloučenin – při  $p = \text{konst.}$  jsou tabelovány.

**Hessův zákon:** – stanovení reakčních tepel reakcí = závislé na počátečním a koncovém stavu.

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

- Za standardních podmínek:

$$\Delta H_{298}^0 = \left[ \sum n \cdot (\Delta H_{298}^0)_{\text{sluč}} \right]_{\text{produktů}} - \left[ \sum n \cdot (\Delta H_{298}^0)_{\text{sluč}} \right]_{\text{výchozích}}$$

# Termodynamika

**Reakční teplo** - je závislé na teplotě a je dáno Kirchhofovým zákonem:

$$\Delta C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT$$

- $\Delta H < 0$  ( $H_2 < H_1$ ) – exotermická reakce – teplo se při reakci uvolňuje,
- $\Delta H > 0$  ( $H_2 > H_1$ ) – endotermická reakce – teplo se při reakci spotřebovává.

# Termodynamika

- **Entropie - S:** - je mírou samovolnosti dějů, mírou neuspořádanosti soustavy.
  - Je tím větší, čím je pochod nevratnější, resp. čím samovolněji probíhá.
  - V izolované soustavě (v soustavě, která nevyměňuje s okolím žádnou energii, ani teplo, ani práci) se entropie nemění = vratný pochod,
  - Pokud entropie vzrůstá = nevratný děj.
  - Nejmenší entropie (nulová) = u tuhých látek při absolutní 0,
  - s rostoucí teplotou roste i entropie (největší entropii mají plyny).
  - *Termodynamická rovnováha = zastavení děje*  $S = \max.$ ,  $dS = 0$  a  $d^2S < 0$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \delta Q = dH = \Delta C_p \cdot dT$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

# Termodynamika

## **Entropie - S:**

- Je uváděna v tabulkách pro jeden mol látky při standardních podmínkách.
- Změna entropie při chemické reakci:

$$\Delta S_{298}^0 = \left[ \sum n \cdot S_{298}^0 \right]_{\text{produktů}} - \left[ \sum n \cdot S_{298}^0 \right]_{\text{výchozích}}$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT$$



# Termodynamika

- **Gibbsova energie - G:** - termodynamická stavová funkce definovaná při p, T = konst.
  - Volná entalpie = izotermě-izobarní potenciál.
  - Část energie, která může být ze soustavy uvolněna a která může konat práci za podmínek p, T = konst.
  - Hodnotí průběh a rovnováhu dějů (zda děje probíhají nebo dospěly k rovnováze).
  - Děj může probíhat pokud G klesá nebo  $dG < 0$ ,
  - *Zastavení děje = rovnováha je dána minimem G, tj.  $dG = 0$ ,  $d^2G > 0$ .*

$$G = H - T \cdot S$$

Vázaná energie, která se nemůže ze soustavy uvolnit, protože se spotřebovává na existenci soustavy.

- Změna Gibbsovy energie za standardních podmínek:
 
$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$$
- Pokud  $\Delta G > 0$ , není splněna termodynamická podmínka pro průběh děje = reakce nemůže zleva doprava probíhat.

# Termodynamika

| Prvek,<br>sloučenina               | Atomová,<br>molekul.<br>hmotnost | Modifikační<br>přeměna |                            | Tání             |                            | Vypařování        |                             | Tepelné kapacity<br>$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ [J/mol·K] |                |                   |                            | Slučovací<br>entalpie<br>( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) <sub>sl</sub><br>[J/mol] | Standardní<br>entropie<br>$S_{298}^{\circ}$<br>[J/mol·K] |
|------------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|--|----------------|-------------------|----------------------------|--|--|
|                                    |                                  | $t_{př}$<br>[°C]       | $\Delta H_{př}$<br>[J/mol] | $t_{tá}$<br>[°C] | $\Delta H_{tá}$<br>[J/mol] | $t_{vyp}$<br>[°C] | $\Delta H_{vyp}$<br>[J/mol] | a  | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ | Teplotní<br>rozmezí<br>[K] |  |  |
|                                    |                                  |                        |                            |                  |                            |                   |                             |  |                |                   | 298 - $T_{tá}$             |  |  |
| Ag (s)                             | 107,87                           |                        |                            | 960,8            | 11 260                     |                   |                             | 23,97  | 5,28           | -0,25             | 298 - $T_{tá}$             | 0  | 42,70  |
| Ag (l)                             |                                  |                        |                            |                  |                            | 2200              | 251 160                     | 30,56  | -              | -                 | $T_{tá} - 1600$            | 0  |  |
| Ag <sub>2</sub> O (s)              | 231,74                           |                        |                            |                  |                            |                   |                             | 55,51  | 29,47          | -                 | 298 - 500                  | - 26 550   | 121,81   |
| Al (s)                             | 26,98                            |                        |                            | 659              | 10 460                     |                   |                             | 20,68  | 12,39          | -                 | 298 - $T_{tá}$             | 0  | 28,33  |
| Al (l)                             |                                  |                        |                            |                  |                            | 2500              | 291 350                     | 29,30  | -              | -                 | $T_{tá} - 1273$            | 0  |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) | 101,96                           |                        |                            | 2050             | 108 840                    |                   |                             | 114,61   | 12,89          | -34,33            | 298 - 1800                 | -1675 660  | 51,07  |
| Au (s)                             | 196,97                           |                        |                            | 1063             | 12 850                     |                   |                             | 23,69  | 5,19           | -                 | 298 - $T_{tá}$             | 0  | 47,47  |
| Au (l)                             |                                  |                        |                            |                  |                            | 2950              | 343 950                     | 29,30  | -              | -                 | $T_{tá} - 1600$            | 0  |  |
| Be (s)                             | 9,01                             |                        |                            | 1284             | 11 720                     | 2400              | 308 930                     | 19,00  | 8,87           | -3,43             | 298 - 1173                 | 0  | 9,54   |
| BeO (s)                            | 25,01                            |                        |                            | 2530             | 71 180                     | 4120              | 470 920                     | 35,37  | 16,74          | -13,27            | 298 - 1175                 | - 598 980  | 14,11  |
| Bi (s)                             | 208,98                           |                        |                            | 271,3            | 10890                      |                   |                             | 18,79  | 22,60          | -                 | 298 - $T_{tá}$             | 0  | 56,93  |
| Bi (l)                             |                                  |                        |                            |                  |                            | 1680              | 179 160                     | 31,39  | -              | -                 | $T_{tá} - 1300$            | 0  |  |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) | 465,96                           |                        |                            | 817              | 28 470                     |                   |                             | 103,56   | 33,48          | -                 | 298 - 800                  | - 578 090  | 151,11   |
| C(s,grafit)                        | 12,01                            |                        |                            | 4700             | 138 170                    |                   |                             | 17,16  | 4,27           | -8,79             | 298 - 2300                 | 0  | 5,73   |
| C(s,diam.)                         |                                  |                        |                            |                  |                            |                   |                             | 8,72   | 13,23          | - 6,19            | 298 - 1200                 | 1900   | 2,38   |
| CH <sub>4</sub> (g)                | 16,03                            |                        |                            |                  |                            |                   |                             | 23,25  | 47,89          | -1,93             | 298 - 1500                 | - 78 890   | 184,39   |
| CO (g)                             | 28,01                            |                        |                            |                  |                            |                   |                             | 32,99  | 4,08           | -0,46             | 298 - 2500                 | -110 550   | 197,49   |
| CO <sub>2</sub> (g)                | 44,01                            |                        |                            |                  |                            |                   |                             | 44,16  | 10,50          | -8,53             | 298 - 2500                 | -393 690   | 213,74   |

## Příklad



Na základě výpočtu z minulého cvičení:

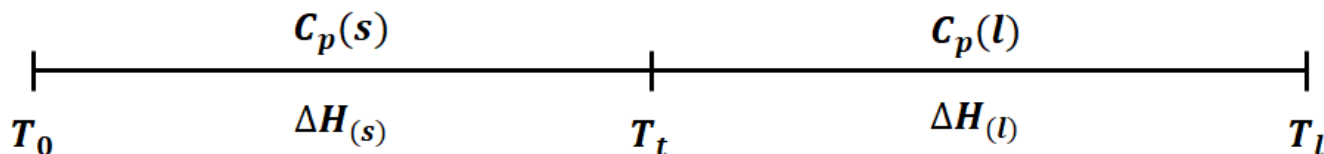
$$\Delta C_p = -39,74 + 31,15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 10,12 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad \text{platí pro interval [298 - 933 K]}$$

$$\Delta C_p^* = -22,5 + 6,37 \cdot 10^{-3} \cdot T + 10,12 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad \text{platí pro interval [933 - 1273 K]}$$

|           | $\Delta H_{\text{tání}} [\text{J.mol}^{-1}]$ | $(\Delta H_{298}^0)_{\text{slučovací}} [\text{J.mol}^{-1}]$ | $S_{298}^0 [\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ |
|-----------|--|---|---|
| $Al_2O_3$ |  | -1 675 660  | 51,07   |
| CO        |  | -110 550  | 197,49  |
| Al        | 10 460                                       | 0   | 28,33   |
| $CO_2$    |  | -393 690  | 213,74  |

# Příklad

**ENTALPIE** = změna entalpie  $\Delta H$  při standardních podmínkách:



- Ohřev 1 molu látky: 
$$\Delta H = \Delta H_{(s)} + \Delta H_{tání} + \Delta H_{(l)} = \int_0^{T_{ání}} C_{p(s)} dT + \Delta H_{tání} + \int_{T_{ání}}^{T_l} C_{p(l)} dT$$
- Za standardních podmínek: 
$$\Delta H_{298}^0 = \left[ \sum n \cdot (\Delta H_{298}^0)_{sluč} \right]_{produktů} - \left[ \sum n \cdot (\Delta H_{298}^0)_{sluč} \right]_{výchozích}$$

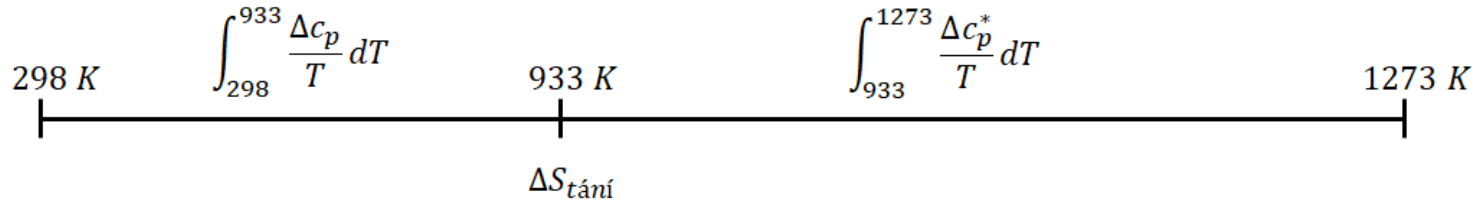
$$\Delta H_{1273}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{933} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2}) \cdot dT + n \cdot \Delta H_{tání} + \int_{933}^{1273} (\Delta a^* + \Delta b^* \cdot T + \Delta c^* \cdot T^{-2}) \cdot dT$$

- Pokud  $\Delta H < 0$ , ( $H_2 < H_1$ ) .... Reakce je exotermická,
- Pokud  $\Delta H > 0$ , ( $H_2 > H_1$ ) .... Reakce je endotermická.

# Příklad

**ENTROPIE:** 
$$\Delta S_{298}^0 = \frac{\Delta H_{tání}}{T_{tání}}$$

Změna entropie za standardních podmínek: 
$$\Delta S_{298}^0 = [\sum n \cdot S_{298}^0]_{\text{produktů}} - [\sum n \cdot S_{298}^0]_{\text{výchozí}}$$



$$\Delta S_{1273}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{933} \frac{C_p}{T} \cdot dT + n \cdot \frac{\Delta H_{tání}}{T_{tání}} + \int_{933}^{1273} \frac{C_p^*}{T} \cdot dT$$

$$\Delta S_{1273}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{933} \frac{(\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2})}{T} \cdot dT + n \cdot \frac{\Delta H_{tání}}{T_{tání}} + \int_{933}^{1273} \frac{(\Delta a^* + \Delta b^* \cdot T + \Delta c^* \cdot T^{-2})}{T} \cdot dT$$

# Příklad

## GIBBSOVA ENERGIE

- změna  $\Delta G$  za standardních podmínek:  $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$$

- Pokud  $\Delta G > 0 \rightarrow$  není splněna termodynamická podmínka pro průběh děje, reakce nemůže v uvažovaném směru probíhat.



# Děkuji za pozornost