

## Molárna tepelná kapacita $C_V$ pevných látok a jej závislosť na teplote

- na základe len termodynamiky nemožno vypočítať teoreticky hodnoty mólových tepelných kapacít tuhých prvkov
- **Einstein** a nástup kvantovej mechaniky ( $C_V$  od  $T$ )
- neskôr **Debey**:

$$C_V = 1943,5 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

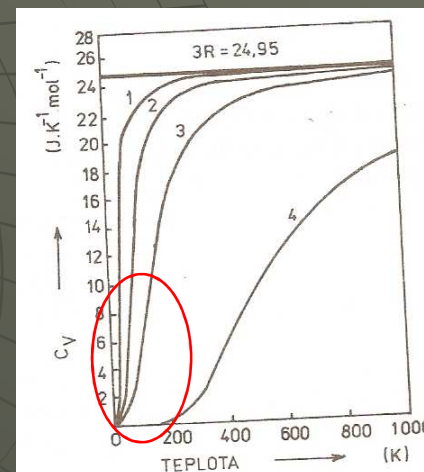
- platná aj pre zlúčeniny

Debyho teplota

**Quíz:** Prečo je Debyeova rovnica platná predovšetkým pri nízkych teplotách?

- pri vyšších  $T$  je príspevok neharmonických kmitov mriežky, príp. vodivostných elektrónov voľne sa pohybujúcich v mriežke kovu
- vplyv magnetických momentov iónov (naj v oblasti  $T_C$ )

-  $C_V$

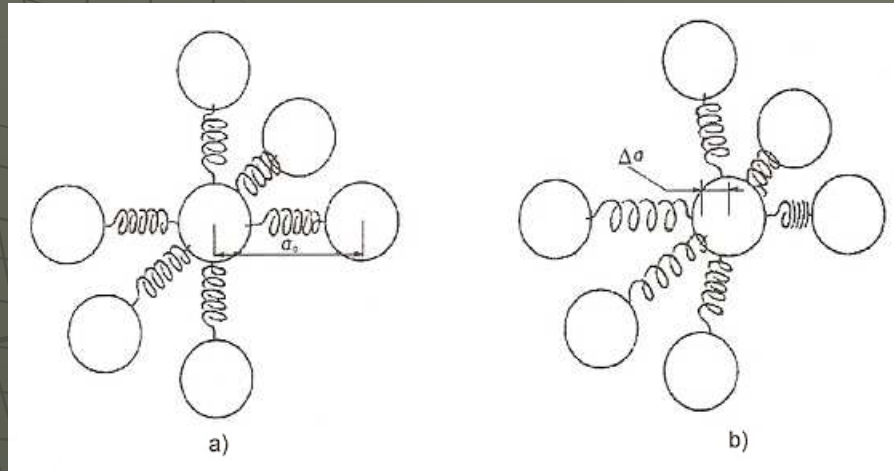


- $\Theta_D$
1. 87,2 (Pb)
  2. 215 (Ag)
  3. 396 (Al)
  4. 1860 (diamant)

**Obr. 3** Závislosť izochorickej mólovej tepelnej kapacity od teploty pre niektoré tuhé látky (str.45, obr. 14)

# Vplyv teploty na kmitavý pohyb atómov v okolí jeho uzlovej polohy v mriežke

- podľa klasickej teórie  $C_V$  sa dá určiť frekvencia a amplitúda kmitavého pohybu atómov v mriežke



**Obr. 1** Zjednodušený model kmitajúceho atómu v pevnej látke

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

$$\bar{A} = \sqrt{\frac{2kT}{K}}$$

Youngov modul pružnosti  
 $\downarrow$   
 $K = a_0 \cdot E$   
 $\uparrow$   
 silová konštanta

vzorce pre frekvenciu a amplitúdu harmonického oscilátora

- neuvažuje kmity obklopujúcich atómov
- informácie o stave látky (pri vedomosti  $a_0$ )

$$U = 3 \cdot N_A \cdot \bar{E} = 3 \cdot N_A \cdot k \cdot T = 3 \cdot R \cdot T$$

## Molárna tepelná kapacita $C_V$ pevných látok a jej závislosť na teplote

- **Dulong-Petitova** výpočtová teória (klasická fyzika)
  - založená na predpoklade kmitov (v 3 smeroch) atómov v uzlových polohách v kryštalickej pevnej látke
  - vzťahy pre harmonický oscilátor a jeho energiu (predpoklad spojitej zmeny)

„Molárna tepelná kapacita  $C_V$  je rovnaká pre všetky druhy pevných látok a nezávisí na teplote“

- $C_V = 3R = 25 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  – empiricky overená pre vysoké teploty

- **Einsteinova teória**

- kmitajúce atómy nezávisle jeden na druhom
- Energia sa zvyšuje nespojite, ale po kvantách  $h.v$ , (Planckova konšt.  $h=6,626\ 176.10^{-34}\text{J.s}$ )
- $C_V = 3R$  (pri vysokých teplotách)
- $C_V < 3R$  (pri nízkych teplotách)
- $C_V \rightarrow 0$  (pre oblasť veľmi nízkych teplôt)

• **Debyeova teória**

- počíta s interakciami, pevná látka ako spojité elastické teleso
- Energia sa mení po kvantách  $h \cdot \nu$

$$\Theta_D = konst. A^{-1/2} T_m^{1/2}$$

Debeyova teplota      atóm. hmotnosť      teplota topenia

**Tab. 1** Debyeove charakteristické teploty pre rôzne prvky

Prvek	Hg	Pb	Na	Sn bílý	Sn šedý	Al	Fe	Si	Be	C (diamant)
$\Theta_D$ [K]	75	95	160	200	260	385	400	700	1 200	2 000

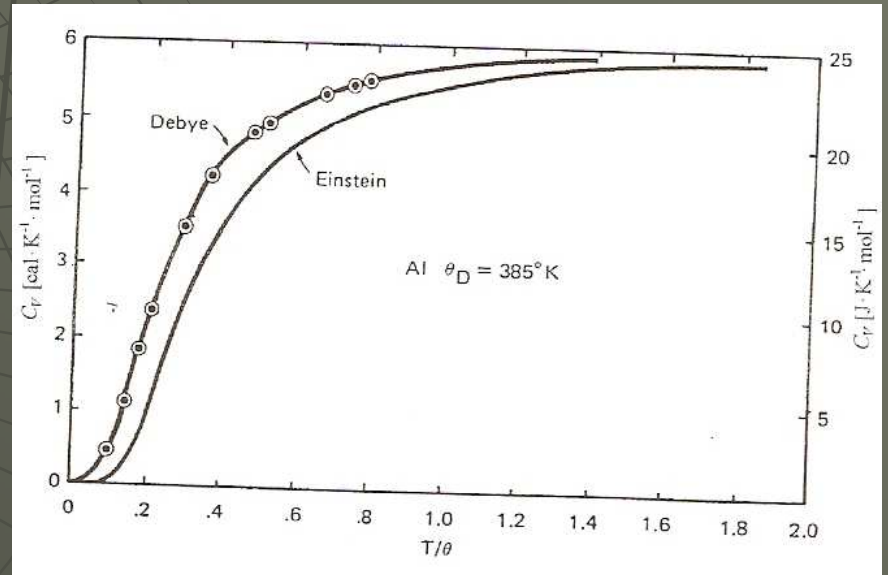
Superconductivity in polycrystalline diamond thin films



Yoshihiko Takano<sup>1</sup>, Masanori Nagao<sup>2</sup>, Tomohiro Takenouchi<sup>2</sup>, Masashi Tachiki<sup>2</sup> and Hiroshi Kawarada<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan  
<sup>2</sup>Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1, Japan

Superconductivity was discovered in heavily boron-doped diamond thin films deposited by the microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD) method. Advantages of the MPCVD deposited diamond are the controllability of boron concentration in a wide range, and a high boron concentration, especially in (111) oriented films, compared to that of the high-pressure high-temperature method. The superconducting transition temperatures are determined to be 8.7 K for  $T_c$  onset and 5.0 K for zero resistance by transport measurements



**Obr. 2** Závislosť  $C_V$  na  $T/Debyeova T$  podľa D. a Einsteinovej teórie

## Molárna tepelná kapacita $C_p$ pevných látok a jej závislosť na teplote

- $C_p$  je väčšia ako  $C_V$  (5 až 7%, preto Dulong-Petitova hodnota  $C_p=26$  až  $29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
  - $Q_p$  zväčšuje nielen  $U$  a tým aj  $T$ , ale aj koná  $W=pdV$

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 V_m T}{\beta}$$

izobarický súčiniteľ  
objemovej rozťažnosti

izotermický súčiniteľ  
stlačiteľnosti

$$C_p - C_V = A C_p^2 \frac{T}{T_m}$$

( $A$ =konšt.  $0,0051 \text{ mol}\cdot\text{K}\cdot\text{J}^{-1}$ )

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

- pre  $C_p$  tuhej fázy tvorenej viacerými prvkami platí tzv. **Neumannovo-Koppovo pravidlo**:
  - napr. pre intermediálnu fázu  $A_m B_n$

$$(C_p)_{A_mB_n} = m(C_p)_A + n(C_p)_B$$

## Závislost' reakčného tepla na teplote

$$C_{p,A} = a + bT + cT^{-2}$$

$$\langle T_1, T_2 \rangle$$

### Reakčné teplo

$$d\Delta H_r^0 = \Delta c_p dT$$

platí pre R alebo P, jednotkové látkové množstvo,  $p = \text{konšt.}$

$$\Delta H_{r,T_2}^0 = \Delta H_{r,T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \sum \Delta c_p dT$$

Kirchhofov zákon (1852)

**Quíz:** Odvod'te pre izochórický proces?

## Závislosť Gibbsovej energie na teplote a tlaku

$$dG = -SdT$$

$p = \text{konšt.}$

$$dG = Vdp$$

$T = \text{konšt.}$

**Quíz:** U plynu, kvapaliny alebo tuhej látky je entropia najväčšia?



**Obr. 3** Trend zmeny  $G$  s  $T$  pri  $p = \text{konšt.}$  pre tri skupenstvá

**Obr. 4** Trend zmeny  $G$  s  $p$  pri  $T = \text{konšt.}$  pre tri skupenstvá

## Závislosť Gibbsovej energie na teplote

$$G_T = H_T - TS_T$$

$$\left(\frac{\partial G_T}{\partial T}\right)_p = -S_T$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G_T}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_T}{T^2}$$

Gibbsova-Helmholtzova rovnica

- umožňuje výpočet Gibbsovej voľnej energie z entalpie látky
- takisto umožňuje výpčet  $G^0$  chemickej reakcie (pri známych  $C_p$  reaktantov a produktov od teploty pri  $p=\text{konšt.}$ )

## Závislosť Gibbsovej energie na tlaku

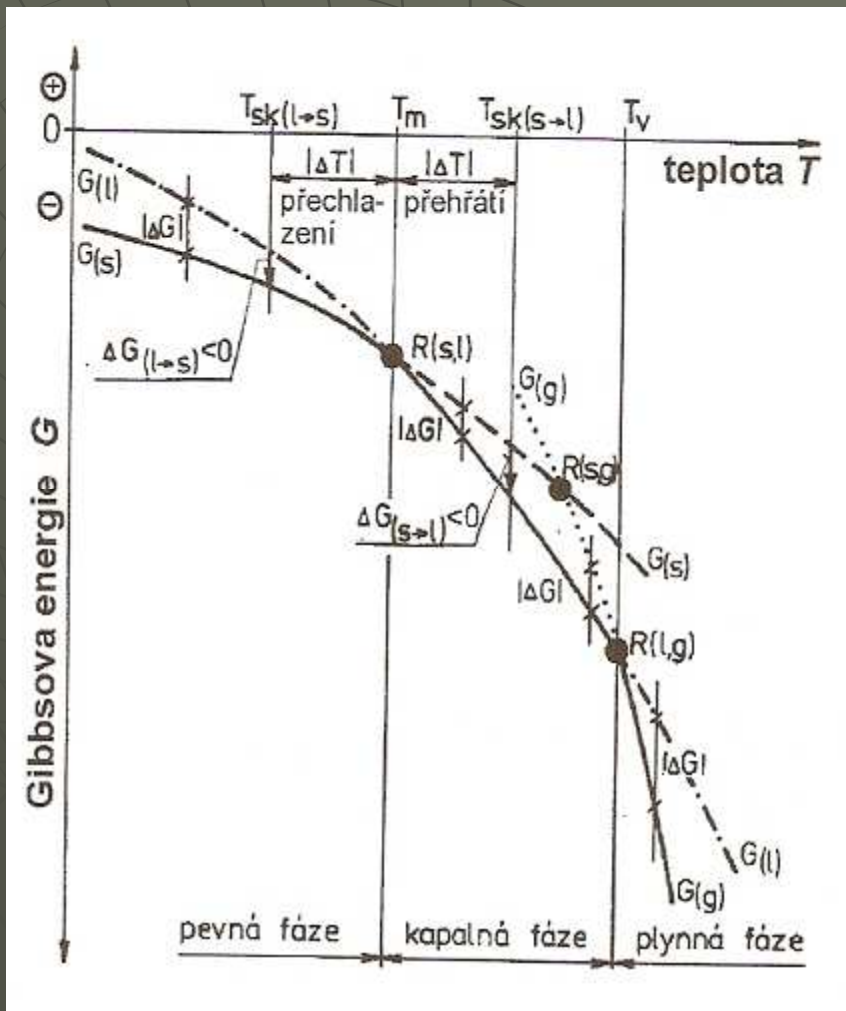
$$dG_T = R.T d \ln p$$

$$a = p/p_0$$



# Ukážka samovoľného termodynamického deja a rola $\Delta G$

Izobarické fázové premeny čistých látok



$$G_{(s)} = G_{(l)} \text{ pri } T_m$$

teoretická teplota tavenia (kryštalizácie)

$|\Delta T|$  odpovedá  $|\Delta G|$

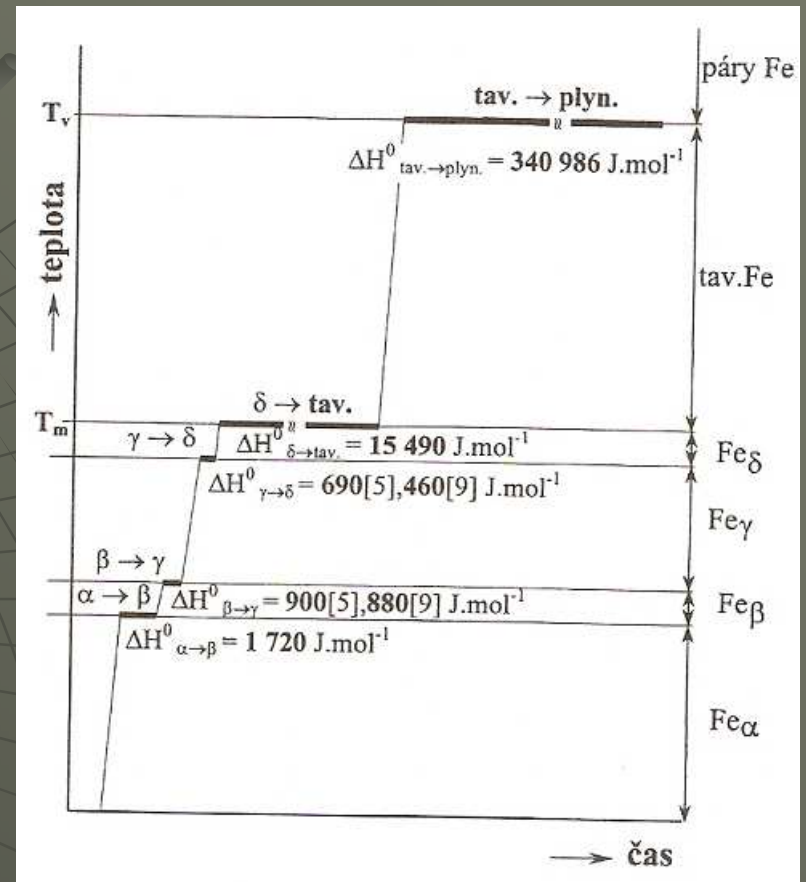
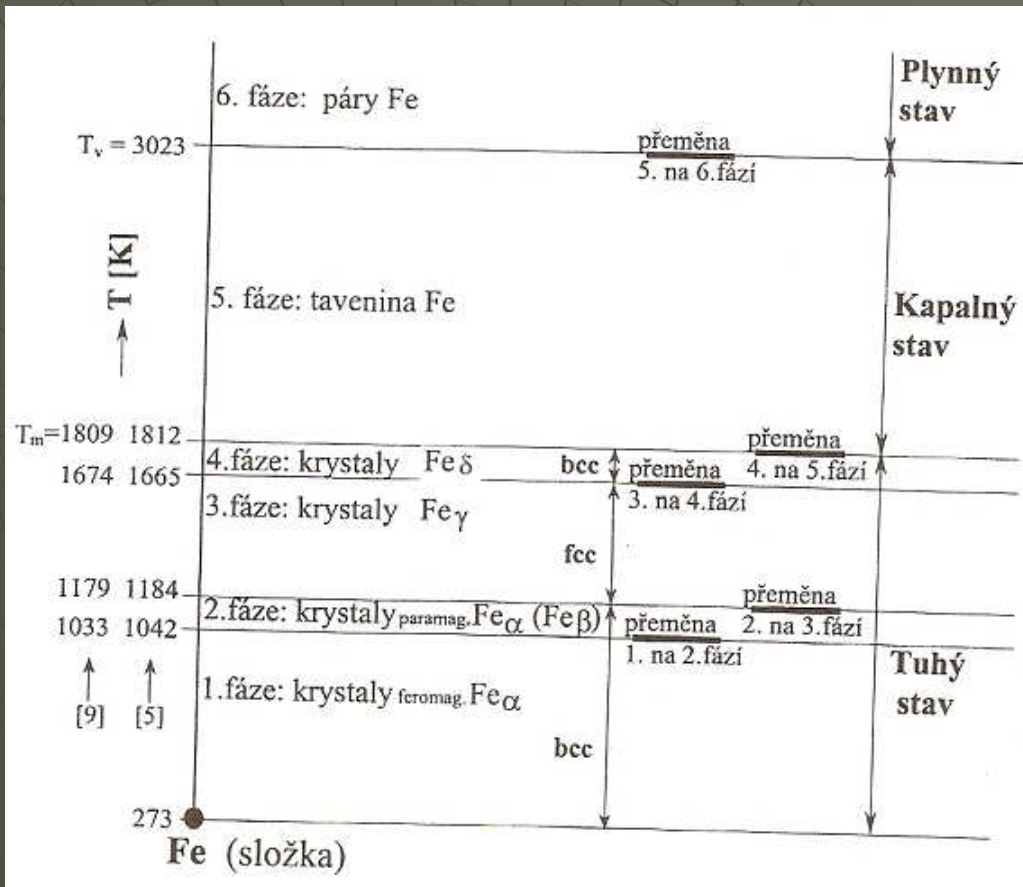
**Obr. 5** Závislosť Gibbsovej energie pevnej, kvapalnej a plynnej fázy čistej látky na teplote pri konštantnom tlaku

# Vplyv teploty na Gibbsov fázový zákon; fázy čistého železa

$$v = 1 + 1 - 1 = 1$$

$$v = 1 + 1 - 2 = 0$$

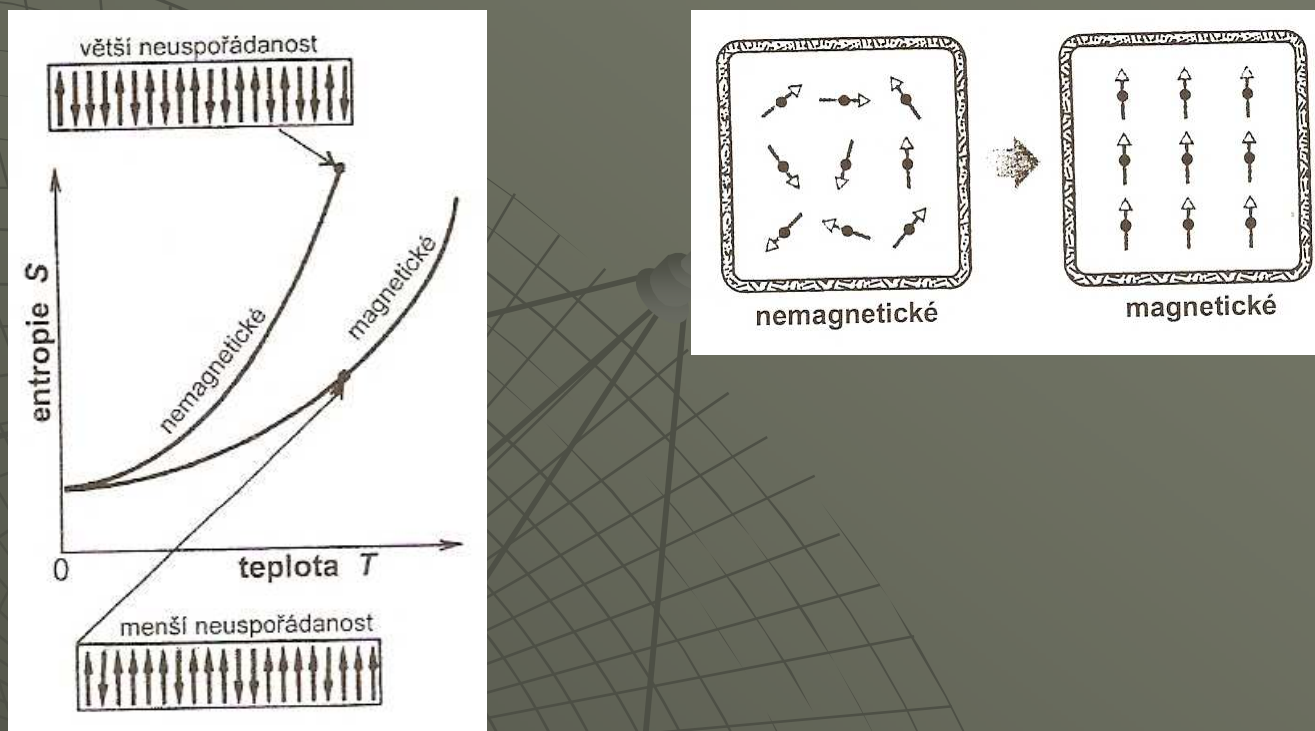
v teplotnom intervale  
pri fázovej premene



Obr. 6 Izobarický fázový diagram čistého Fe pri  $p=10^5$  Pa

Obr. 7 Krivka ohrevu čistého Fe

## Vplyv teploty na $S$ ako mieru neusporiadanosti sústavy



**Obr. 8** Závislosť entropie látky na teplote  
a) bez pôsobenia magnetického poľa  
b) ' pri pôsobení magnetického poľa

- uvedené správanie sa využíva k dosiahnutiu extrémne nízkych teplôt blížiacich sa teplote 0K (adiabatická demagnetizácia)

## Závislosť Gibbsovej voľnej energie od zloženia sústavy

- otvorená sústava
- uzavretá sústava (chemická reakcia)



$$G = f(T, p, n_A, n_B, n_C, n_D)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_A, n_B, n_C, n_D} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_A, n_B, n_C, n_D} = V$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} dn_i$$

fyzikálna zmena  
systému

chemická zmena  
systému

látkové množstvo ktorejkoľvek  
zložky  $i$  v reakčnej sústave

látkové množstvo každej  
zložky rôznej od  $i$

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

## Závislosť vnútornej energie a entalpie od zloženia sústavy

$$dU = TdS - pdV + \sum \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} dn_i$$

$\mu_i$

- viaceré definície chemického potenciálu

## Zmena Gibbsovej energie a určenie rovnovážneho stavu

- informácia rozsahu procesu zo začiatočného do konečného rovnovážneho stavu

- pre reaktant A:  $G_A = G_A^0 + RT \ln a_A$   
- pre reaktant B:  $G_B = G_B^0 + RT \ln a_B$   
.....

$$dG = V dp$$
$$p \cdot V = R \cdot T$$

### Rozsah reakcie - $\xi$

$$\begin{matrix} n_A = a \\ n_B = b \end{matrix} \longrightarrow \text{ak reaktanty sú nezreagované}$$

$$\xi = 0$$

$$\begin{matrix} n_A = 0 \\ n_B = 0 \end{matrix} \longrightarrow \text{ak reaktanty sú úplne zreagované}$$

$$\xi = 1$$

- v ktoromkoľvek stupni reakcie

$$n_A = a(1-\xi)$$

$$n_D = d\xi$$



$$cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 = -RT \ln \frac{a_C^{0c} a_D^{0d}}{a_A^{0a} a_B^{0b}}$$

$K_a$  – rovnovážna konštanta reakcie

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln K_a$$

- číselná miera chemickej afinity reagujúcich látok
- maximálna práca reakcie pri jednotkovom reakčnom obrate

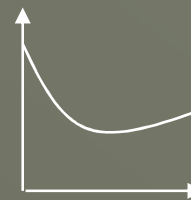
**Rovnica reakčnej izotermy**

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

- platná pre homogénne chemické reakcie v plynnej fáze, kvapalnom roztoku aj heterogénne reakcie

$$\frac{a_C^{0c} a_D^{0d}}{a_A^{0a} a_B^{0b}} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

→ chemická reakcia v rovnováhe



$$\frac{a_C^{0c} a_D^{0d}}{a_A^{0a} a_B^{0b}} > \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

→  $\Delta G < 0$  samovoľná reakcia

$$\frac{a_C^{0c} a_D^{0d}}{a_A^{0a} a_B^{0b}} < \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

→  $\Delta G > 0$  samovoľná v opačnom smere

**Stupeň konverzie** reaktanta A

$$\alpha_A = \frac{n_{A,zreag.}}{n_A} = \frac{n_A - n_{A,rovn.}^0}{n_A}$$

**Výťažnosť chem. reakcie**

$$\eta_A = 100\alpha_A$$



## Závislosť rovnovážnej konštanty od teploty

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_a$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

matematická formulácia Le Chatelierovho-Braunovho princípu

**Quíz:** Ako sa bude meniť hodnota rovnovážnej konštanty s rastom teploty pri exotermickej reakcii?

Nápomoc: dosadte  $\Delta H_T^0 < 0$  do vzorca

- v úzkom intervale teplôt možno  $\Delta H_T^0$  považovať za nezávislú od teploty

$$\ln \frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

## Zmena štandardnej entrópie od teploty

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

$S_0 = 0$  (III. veta termodynamická)

$$S_T = \cancel{S_0} + \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{top} = \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} = 8,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Richardsovo pravidlo

$$\Delta S_{vyp} = \frac{\Delta H_{vyp}}{T_{vyp}} = 87,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Troutonovo pravidlo

## Zmena štandardnej entrópie chemickej reakcie

$$\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{produktov}} - \sum S^0_{\text{reaktantov}}$$

$$\Delta S^0 = cS^0_C + dS^0_D + aS^0_A - bS^0_B$$

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

platí pre jednotkové látkové množstvo

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) - \frac{\Delta c}{2}(T^{-2} - 298^{-2})$$

- rovnica platí v intervale teplôt, kedy v reaktantoch ani v produktoch neprebiehajú nijaké fázové premeny

## Zmena štandardnej entrópie chemickej reakcie s fázovou premenou

- uvažujeme aj zmenu entrópie príslušnej fázovej premeny (napr. topenie)

$<298\text{ K}; T_A>$  kde platí  $aA_{(s)} + bB = cC + dD$

$<T_A; T>$  kde platí  $aA_{(l)} + bB = cC + dD$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_A} \Delta C_{p(1)} \frac{dT}{T} - \Delta S_{\text{top}(A)} + \int_{T_A}^T \Delta C_{p(2)} \frac{dT}{T}$$