

TERMODYNAMICKÝ POPIS TEPELNÝCH KAPACIT V NESTECHEIOMETRICKÝCH FÁZÍCH

PAVEL HOLBA

Západočeská univerzita, NTC (New Technology Center),
Univerzitní 8, 301 14 Plzeň
holbap@ntc.zcu.cz

Došlo 1.8.13, přijato 1.11.2014

Klíčová slova: nestechiometrie, řízená atmosféra, tepelná kapacita, tepelná roztažnost, kompresibilita

Obsah

1. Úvod
2. Rovnováha nestechiometrické binární fáze s atmosférou
3. Tepelná kapacita nestechiometrické fáze
4. Tepelná roztažnost a kompresibilita nestechiometrické fáze
5. Vliv nestechiometrie na dilatační příspěvek tepelné kapacity

1. Úvod

Výraz „stechiometrie“ uvedl do chemie Benjamin Richter v roce 1792 a označoval jím skutečnost, že látky reagují ve stálých vahových poměrech. Richterovy poznatky přiřčené k německému překladu Bertholletova spisu „*Recherches sur les lois de l'affinite*“ (1801) se staly spolu s pracemi Proustovými podnětem k formulaci zákona stálých („vyhraněných“) poměrů slučovacích, který se stal vítaným argumentem pro Daltonovu atomovou hypotézu. Berthollet naopak tvrdil, že stálé poměry slučovací jsou spíše výjimkou – že obecně lze očekávat, že poměr prvků v látkách bude proměnlivý.

Trvalo více než sto let, než rozvoj chemického poznání dal Bertholletovi za pravdu. První objevenou nestechiometrickou „sloučeninou“ byl patrně (už v roce 1895) hydrid palladia¹, což pro tehdejší chemiky nebylo dostatečným důvodem k revizi představ o podstatě chemických sloučenin, neboť intermetalické fáze nebyly považovány za legitimní součást chemie. Úvahy o vztazích mezi pojmy fáze, sloučenina a roztok světově proslavili českého analytického chemika z kladenských železáren Františka Walda (1861–1930), který se stal profesorem fyzikální chemie pražské ČVUT a posléze jejím rektorem. Právě tyto Waldovy úvahy (např.²) přivedly v roce 1912 Kurnakova³, který se věnoval studiu intermetalických fází, k publikaci,

ve které nazval sloučeniny respektující zákon stálých poměrů jako „daltonidy“, zatímco nestechiometrické sloučeniny nazval „berthollidy“ na počest vědce, který už na počátku 19. století neuznával zákon stálých poměrů slučovacích navzdory většinovému mínění svých současníků. Pro historii české vědy je zajímavé, že Kurnakovovým žákem (a spoluautorem článku, ve kterém byl poprvé použit název berthollid) byl jistý Alexandr Iljič Glazunov, který po 1. světové válce emigroval do Čech, kde se stal (patrně na doporučení rektora ČVUT prof. Walda) rektorem Hornické akademie v Příbrami. V roce 1948 vyjel Glazunov na přednáškové turné do Švýcarska a opět emigroval, tentokrát z Československa do Jižní Ameriky, kde zemřel.

O tom, že nestechiometrie není jen okrajovým jevem, který se chemiků netýká, přesvědčil chemiky poznatek, že oxid železnatý, který se v laboratoři dosud nedařilo připravit, vzniká z kovového železa a magnetitu (Fe_3O_4) při teplotách vyšších než $570\text{ }^\circ\text{C}$ (cit.⁴), ale že tento oxid má velkou odchylku od stechiometrie ($\text{FeO}_{1,056}$) a že stechiometrický oxid FeO neexistuje⁵. V té době však už (od r. 1912) existovala rentgenová difrakce, díky níž se mohly rozvíjet představy o směsných krystalech, pro které v roce 1930 Wagner a Schottky⁶ předložili fyzikální model zahrnující představu bodových defektů krystalové mřížky a jejich rovnováh. Na tento model pak navázala „chemie defektů“ v 50. letech 20. století, o kterou se opíral vývoj prvních polovodičů.

Soustavnější pozornost byla věnována nestechiometrickým fázím ve 40. letech 20. století, kdy Darken a Gurry⁷ publikovali vynikající studii rovnováh v soustavě Fe-O, která se stala vzorem pro studium rovnovážných stavů nestechiometrických fází, zejména aplikací tzv. řízené (controlled) atmosféry. Na to navázaly studie věnované dalším soustavám vykazujícím odchylky od nestechiometrie, mezi něž patřily např. oxidy aktinidů, užívané v prvních jaderných zařízeních. S rozvojem materiálové chemie postupně narůstal počet nestechiometrických fází často s významnými technickými aplikacemi. Ukázalo se, že nestechiometrii vykazují ferity, supravodivé kupráty, tuhé elektrolyty, systémy karbidů a nitridů, hydridy kovů a řada dalších materiálů.

Tato skutečnost se však jen málo promítá do učebnic anorganické chemie a ještě méně často se setkáme s otázkami termodynamického popisu nestechiometrických fází v učebnicích fyzikální chemie či chemické termodynamiky. Proto autor již před mnoha lety⁸ publikoval své první pokusy o termodynamický popis soustav s nestechiometrickými fázemi.

V souvislosti s existencí nestechiometrických fází se objevuje otázka, jaký je vztah mezi termodynamickými veličinami uvedenými v tabulkách obvykle jen pro jediné (striktně stechiometrické) složení dané fáze („sloučeniny“)

a veličinami odpovídajícími určité odchylce od stechiometrie. Takovými veličinami jsou například tepelná kapacita, tepelná roztažnost a kompresibilita.

2. Rovnováha nestechiometrické binární fáze s atmosférou

Nestechiometrické kondenzované fáze sestávají ze složek stálých (konzervativních), jejichž obsah (množství) se v prostředí okolní plynné atmosféry nemění, a složek tekavých (volných), jejichž rovnovážný obsah závisí na složení okolní atmosféry (a také na teplotě a tlaku). V dalším uvažujeme binární nestechiometrickou fázi, jejíž jedna složka je konzervativní (index c) a druhá volná (index f). Složení takové fáze je výhodné vyjádřit relativním molárním zlomkem volné složky Y_f , který je definován pomocí molárních zlomků X_c a X_f či molárních množství N_c a N_f vztahem:

$$Y_f = N_f/N_c = X_f/X_c = X_f/(1-X_f) \quad (1)$$

Pro nestechiometrickou fázi, jejíž chemický vzorec je vyjádřen jako $A_mX_{n+\gamma}$ nebo $A_{m+\Delta}X_n$, kde γ a Δ jsou dvě možné varianty vyjádření odchylky od stechiometrie, určíme tedy relativní molární zlomek Y_f ze vztahů $Y_f = (n+\gamma)/m = n/(m+\Delta)$, takže mezi odchylkami γ a Δ platí vztahy:

$$\gamma = -n\Delta/(m+\Delta) \text{ a } \Delta = -m\gamma/(n+\gamma) \quad (2)$$

Je výhodné převést všechny možné varianty chemických vzorců dané fáze na referenční vzorec $AX_{n/m+\delta}$, kde $AX_{n/m}$ vyjadřuje chemický vzorec striktně stechiometrické fáze (daltonský bod složení) a $\delta = Y_f - n/m$ vyjadřuje odchylku od stechiometrie, takže $\delta = \gamma/m = (n-m\Delta)/(m+\Delta)$.

Rovnovážený obsah volné složky Y_f v kondenzované fázi závisí na teplotě T , tlaku P a nastavené aktivitě volné složky a_f v řízené atmosféře proudící nad vzorkem $Y_f = f(T, P, a_f)$ případně $Y_f = f(1/T, P, \log a_f)$, takže při kon-

stantním tlaku $P = \text{konst.}$ můžeme zobrazit rovnovážnou odchylku od stechiometrie δ jako plochu, jak ukazuje obr. 1.

$$\delta = Y_f - n/m = \gamma/m = F(T, \log a_f) \quad [P = \text{konst}] \quad (3)$$

Pro funkční závislost (3) definujeme následující veličiny:

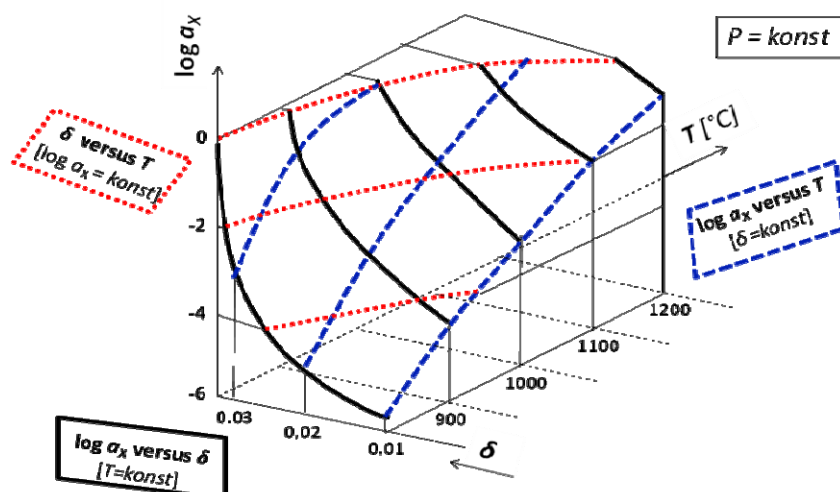
$$k_{ff} = (\partial \delta / \partial \log a_f)_{P,T}; \quad k_{fT} = -(\partial \delta / \partial T)_{P,a_f}; \\ k_{fP} = -(\partial \delta / \partial P)_{T,a_f} \quad (4)$$

kteří nazveme vlastní plutabilita k_{ff} (plutos = bohatý), teplotní ftochabilita k_{fT} a tlaková ftochabilita k_{fP} (ftochos = chudý).

3. Tepelná kapacita nestechiometrické fáze

V termodynamice se už odedávna – patrně od r. 1871, kdy vyšla Maxwellova Theory of Heat 1871 (cit.⁹) – rozlišuje mezi tepelnou kapacitou za podmínek konstantního objemu C_V a tepelnou kapacitou za konstantního tlaku C_P , kde rozdíl mezi těmito kapacitami je určen tzv. dilatačním příspěvkem $\Delta_{dil}C = C_P - C_V = T V \alpha^2 / \beta$, kde V je objem soustavy, $\alpha = (1/V) (\partial V / \partial T)_P$ je (izobarická objemová) tepelná roztažnost a $\beta = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$ je (izotermická) kompresibilita.

V případě nestechiometrické fáze je třeba navíc rozlišovat mezi izobarickou tepelnou kapacitou v podmínkách uzavřené soustavy $C_{P,Yf}$ a izobarickou tepelnou kapacitou v podmínkách atmosféry s konstantní hodnotou aktivity volné složky C_{P,a_f} . Obvyklá izobarická molární tepelná kapacita je vztažena k jednomu molu uzavřené (izopletní) soustavy $C_{P,Yf} = (\partial H / \partial T)_{P,Yf}$ (kde H je entalpie), ale pro izodynamickou soustavu ($a_f = \text{konst.}$) nalezneme:



Obr. 1. Rovnovážná závislost odchylky od stechiometrie δ jako funkce aktivity volné složky a_x a teploty T při konstantním tlaku P

$$C_{p,af} = (\partial H/\partial T)_{p,af} = (\partial H/\partial T)_{p,yf} + (\partial H/\partial N_f)_{p,T} (\partial N_f/\partial Y_f) (\partial Y_f/\partial T)_{p,af} = C_{p,yf} - h_f \cdot N_c \cdot \kappa_{fT} \quad (5)$$

kde N_c a κ_{fT} jsou veličiny z rovnic (1) a (4), a $h_f \equiv (\partial H/\partial N_f)_{p,T}$ je parciální molární entalpie volné složky, která se dá rozepsat jako součet entalpie čisté volné složky (ve standardním stavu) H_f° a relativní parciální molární entalpie Δh_f .

$$(\partial H/\partial N_f)_{p,T} \equiv h_f = H_f^\circ + \Delta h_f \quad (6)$$

Vztah parciální molární entalpie h_f k aktivitě volné složky a_f a k teplotě T nalezneme ze vztahu pro parciální molární Gibbsovu energii (chemický potenciál) volné složky $(\partial G/\partial N_f)_{p,T} \equiv g_f = \mu_f = G_f^\circ + RT \ln a_f$ a z Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice $\partial(G/T)/\partial(1/T) = H$ pomocí Clairautova teorému¹⁰:

$$h_f = (\partial H/\partial N_f) = \partial(\partial(G/T)/\partial(1/T))/\partial N_f = \partial(\partial(G/T)/\partial N_f)/\partial(1/T) = \partial(\mu_f/T)/\partial(1/T) = \partial(\mu_f^\circ/T + R \ln a_f)/\partial(1/T) = H_f^\circ + R (\partial \ln a_f/\partial(1/T))_{p,yf} \quad (7)$$

Porovnáním (6) a (7) pak zjistíme, že

$$\Delta h_f = R (\partial \ln a_f/\partial(1/T))_{p,yf} \quad (8)$$

Rozdíl mezi izopletní a izodynamickou izobarickou tepelnou kapacitou, který nazveme saturačním příspěvkem $\Delta_{sat}C = C_{p,af} - C_{p,yf}$, můžeme vyjádřit vztahem:

$$\Delta_{sat}C_P \equiv C_{p,af} - C_{p,yf} = -h_f \cdot N_c \cdot \kappa_{fT} \quad (9)$$

kteří vyjadřuje skutečnost, že v řízené atmosféře je třeba připočítat k tepelné kapacitě teplo uvolněné či spotřebované při změně obsahu těkavé složky v kondenzované fázi.

Jinou úlohou je určit, jak se liší hodnota C_P při určité nestechiometrii Y_f od hodnoty tabelované pro striktně stechiometrické složení Y_f° . Tento rozdíl, který odpovídá odchylce od stechiometrie $\delta = Y_f - Y_f^\circ$, nazveme deviačním příspěvkem $\Delta_{dev}C_P$ a určíme jej jako integrál:

$$\Delta_{dev}C_P \equiv C_P(Y_f) - C_P(Y_f^\circ) = \int_0^\delta (\partial C_P/\partial Y_f)_T d\delta \quad (10)$$

Parciální derivaci vystupující v integrálu můžeme identifikovat, nahradíme-li $(\partial C_P/\partial Y_f)_T = (\partial C_P/\partial N_f)_T (\partial N_f/\partial Y_f) = N_c \cdot (\partial C_P/\partial N_f)_P$ (kde N_c je počet atomů netěkavé složky v chemickém vzorci dané fáze) a veličinu $(\partial C_P/\partial N_f)_P$ vyjádříme opět pomocí Clairautova teorému:

$$(\partial C_P/\partial N_f)_P = \partial(\partial H/\partial T)/\partial N_f = \partial(\partial H/\partial N_f)/\partial T = \partial h_f/\partial T = C_{p,f}^\circ + \partial \Delta h_f/\partial T \quad (11)$$

kde $C_{p,f}^\circ = \partial H_f^\circ/\partial T$ je tepelná kapacita čisté volné složky f . Rovnice (10) pak přechází na:

$$\Delta_{dev}C_P = N_c [\delta C_{p,f}^\circ + \int_0^\delta (\partial \Delta h_f(\delta, T)/\partial T)_P d\delta] \quad (12)$$

Pokus o odhad tohoto deviačního příspěvku v případě nestechiometrického magnetitu $Fe_3O_{4+\gamma}$ lze najít v naší nedávné publikaci¹¹.

4. Tepelná roztažnost a kompresibilita nestechiometrické fáze

Tak jako tepelná kapacita, tak i tepelná roztažnost $\alpha (= (1/V) (\partial V/\partial T)_P)$, kde V je objem) či kompresibilita $\beta (=$

$-(1/V)[(\partial V/\partial P)_T]$ nestechiometrické fáze závisí na obsahu těkavé složky. V podmínkách řízené atmosféry je tepelná roztažnost (díků změně obsahu těkavé složky) odlišná od hodnoty zjištěné při konstantním složení a podobné je to i u kompresibility.

Pro rozdíl $\Delta_{sat}\alpha$ mezi izodynamickou α_{af} a izopletní α_{yf} tepelnou roztažností nalezneme:

$$\Delta_{sat}\alpha = \alpha_{af} - \alpha_{yf} = (1/V)[(\partial V/\partial T)_{af,P} - (\partial V/\partial T)_{yf,P}] = (1/V)(\partial V/\partial N_f)(\partial N_f/\partial Y_f)(\partial Y_f/\partial T)_{p,af} = -(1/V) v_f N_c \kappa_{fT} = -(1/V) N_c \kappa_{fT} (V_f^\circ + \Delta v_f) \quad (13)$$

kde N_c je počet atomů netěkavé složky připadající na chemický vzorec látky a v_f

$$v_f \equiv (\partial V/\partial N_f)_{T,P} = V_f^\circ + \Delta v_f \quad (14)$$

je parciální molární objem těkavé složky, který se skládá z molárního objemu čisté složky f (ve standardním stavu) V_f° a z relativního parciálního molárního objemu Δv_f .

Obdobně nalezneme pro rozdíl $\Delta_{sat}\beta$ mezi izodynamickou β_{af} a izopletní β_{yf} kompresibilitou (κ_{fP} je definována v rovnici (4)):

$$\Delta_{sat}\beta = \beta_{af} - \beta_{yf} = -(1/V)[(\partial V/\partial P)_{af,T} - (\partial V/\partial P)_{yf,T}] = -(1/V)(\partial V/\partial N_f)(\partial N_f/\partial Y_f)(\partial Y_f/\partial P)_{T,af} = + (1/V) v_f N_c \kappa_{fP} = (1/V) N_c \kappa_{fP} (V_f^\circ + \Delta v_f) \quad (15)$$

Vztah parciálního molárního objemu v_f k aktivitě volné složky a_f a k teplotě T nalezneme ze vztahu pro parciální molární Gibbsovu energii (chemický potenciál) volné složky $(\partial G/\partial N_f)_{p,T} \equiv g_f = \mu_f = G_f^\circ + RT \ln a_f$ a z rovnice $(\partial G/\partial P)_T = V$ pomocí Clairautova teorému:

$$v_f = (\partial V/\partial N_f) = \partial(\partial G/\partial P)/\partial N_f = \partial(\partial G/\partial N_f)/\partial P = \partial \mu_f/\partial P = \partial(\mu_f^\circ + RT \ln a_f)/\partial P = V_f^\circ + RT (\partial \ln a_f/\partial P)_{T,yf} \quad (16)$$

Porovnáním (16) a (14) zjistíme, že

$$\Delta v_f = RT (\partial \ln a_f/\partial P)_{T,yf} \quad (17)$$

Pro změny tepelné roztažnosti $\Delta_{dev}\alpha$ a kompresibility $\Delta_{dev}\beta$ vyvolané odchylkou od stechiometrie $\delta = Y_f - Y_f^\circ$ můžeme analogicky k rovnici (12) psát:

$$\Delta_{dev}\alpha = N_c [\delta \alpha_{p,f}^\circ + \int_0^\delta (\partial \Delta v_f(\delta, T)/\partial T)_P d\delta] \quad (18)$$

$$\Delta_{dev}\beta = N_c [\delta \beta_{p,f}^\circ + \int_0^\delta (\partial \Delta v_f(\delta, P)/\partial P)_{T,d} d\delta] \quad (19)$$

Další pravidlo pro operace s parciálními derivacemi nám dovoluje určit vztahy mezi veličinami κ_{ff} , κ_{fT} , κ_{fP} definovanými rovnicí (4) a relativními parciálními molárními veličinami Δh_f , Δv_f vyjádřenými rovnicemi (8) a (17):

$$\Delta h_f = R (\partial \ln a_f/\partial(1/T))_{p,yf} = -R (\partial Y_f/\partial(1/T))_{p,af} / (\partial Y_f/\partial \ln a_f)_{p,T} = -R \ln(10) T^2 \kappa_{fT} / \kappa_{ff} \quad (20)$$

$$\Delta v_f = RT (\partial \ln a_f/\partial P)_{T,yf} = -RT (\partial Y_f/\partial P)_{T,af} / (\partial Y_f/\partial \ln a_f)_{p,T} = + R \ln(10) T \kappa_{fP} / \kappa_{ff} \quad (21)$$

5. Vliv nestechiometrie na dilatační příspěvek tepelné kapacity

Izobarická tepelná kapacita $C_P (= (\partial H/\partial T)_P)$ je dána jako součet izochorické tepelné kapacity $C_V (= (\partial U/\partial T)_V)$,

kde U je vnitřní energie a V je objem) a dilatačního příspěvků $\Delta_{dil}C$, jehož hodnotu určil již Maxwell⁹:

$$\Delta_{dil}C \equiv C_P - C_V = TV\alpha^2/\beta \quad (22)$$

Tepelná kapacita nestechiometrické fáze $C_P(\delta \neq 0)$ je podle (10) určována jako součet tepelné kapacity téže fáze při striktně stechiometrickém obsahu těkavé složky $C_P(\delta = 0)$ a deviačního příspěvků látky $\Delta_{dev}C_P$ určeného rovnicí (12):

$$C_P(\delta \neq 0) = C_P(\delta = 0) + \Delta_{dev}C_P(\delta) \quad (23)$$

Při teoretických výpočtech izobarické tepelné kapacity C_P se obvykle vychází z hodnot izochorické tepelné kapacity C_V (které jsou počítány z Einsteinova¹² a/nebo Debyeova¹³ modelu kmitů krystalové mřížky¹⁴) a z hodnoty dilatačního příspěvků tepelné kapacity $\Delta_{dil}C$.

$$C_P = C_V + \Delta_{dil}C \quad (24)$$

Rovnice (18) a (19) ukazují, že odchylka od stechiometrie je příčinou změn v hodnotách tepelné roztažnosti α a kompresibility β , které vystupují v dilatačním příspěvků $\Delta_{dil}C$ spolu s objemem V (viz rovnici (22), který je rovněž funkcí odchylky od nestechiometrie δ):

$$V(\delta \neq 0) = V(\delta = 0) + \Delta_{dev}V(\delta) \quad (25)$$

Výraz pro $\Delta_{dev}V(\delta)$ určíme jako integrál parciálního molárního objemu v_f (jako funkce stechiometrické odchylky δ) definovaného rovnicí (14):

$$\Delta_{dev}V = N_c \int_0^\delta v_f(\delta) d\delta = N_c [\delta V_f^0 + \int_0^\delta \Delta v_f(\delta) d\delta] \quad (26)$$

kde V_f^0 je gramatomární objem čisté složky f (v případě kyslíku $V_{O_2}^0 = V_{O_2}^0/2$).

Dilatační příspěvek tepelné kapacity $\Delta_{dil}C$ bude tedy v případě nenulové odchylky od nestechiometrie určen jako:

$$\Delta_{dil}C(\delta \neq 0) = T(V_0 + \Delta_{dev}V)(\alpha_0 + \Delta_{dev}\alpha)^2/(\beta_0 + \Delta_{dev}\beta) \quad (27)$$

kde $V_0 \equiv V(\delta = 0)$, $\alpha_0 \equiv \alpha(\delta = 0)$, $\beta_0 \equiv \beta(\delta = 0)$.

Podělíme-li rovnici (27) výrazem pro dilatační příspěvek striktně stechiometrické fáze,

$$\Delta_{dil}C(\delta = 0) = TV_0\alpha_0^2/\beta_0 \quad (28)$$

nalezneme výraz pro veličinu, která má roli „multiplikátoru“ M_{non} korigujícího hodnotu dilatačního příspěvků v případě odchylky od stechiometrie

$$M_{non} \equiv \Delta_{dil}C(\delta \neq 0) / \Delta_{dil}C(\delta = 0) = (1 + \Delta_{dev}V/V_0)(1 + \Delta_{dev}\alpha/\alpha_0)^2 / (1 + \Delta_{dev}\beta/\beta_0) \quad (29)$$

kde hodnoty $\Delta_{dev}V$, $\Delta_{dev}\alpha$, $\Delta_{dev}\beta$ jsou určeny rovnicemi (26), (18), (19).

Hodnotu dilatačního příspěvků tepelné kapacity pro nestechiometrickou fázi ($\delta \neq 0$) určíme tedy z hodnoty platné pro tutéž fázi při striktně stechiometrickém složení ($\delta = 0$, viz rovnici (28)), a to tak, že hodnotu odpovídající stechiometrickému složení vynásobíme tímto „multiplikátorem“ M_{non} :

$$\Delta_{dil}C(\delta \neq 0) = \Delta_{dil}C(\delta = 0) \cdot M_{nst}(\delta) = (TV_0\alpha_0^2/\beta_0) \cdot M_{non}(\delta) \quad (30)$$

který je pro striktně stechiometrickou fázi pochopitelně roven jedné: $M_{non}(\delta = 0) = 1$.

Tato práce vznikla v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpl.

LITERATURA

1. Hoitsema C.: Z. Phys. Chem. 17, 1 (1895).
2. Wald F.: Z. Phys. Chem. 24, 648 (1897); 28, 13 (1898).
3. Kurnakov N. S., Glazunov A. I.: Zh. Russ. Chim. Obshch. 44, 1007 (1912).
4. Chaudron G.: Ann. Chem. 16, 221 (1921).
5. Schenck R., Dingmann T.: Z. Anorg. Chem. 166, 113 (1927).
6. Schottky W., Wagner C.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) B 11, 163 (1930).
7. Darken L. S., Gurry R. W.: J. Am. Chem. Soc. 67, 1398 (1945); 68, 798 (1946).
8. Holba P.: Czech. J. Phys. B 42, 549 (1992).
9. Maxwell J. C.: *Theory of heat*. London, Longmans, Green, and Co 1871.
10. Clairaut A. C.: *Theorie de la Figure de la Terre: tire des principes de l'hydrostatique*. Paris, Durand 1743.
11. Holba P., Sedmidubský D.: J. Therm. Anal. Calorim. 113, 239 (2013).
12. Einstein A.: Ann. Phys. (Berlin, Ger.) 34, 170 (1911); Ann. Phys. (Berlin, Ger.) 35, 679 (1911).
13. Debye P.: Ann. Phys. (Berlin, Ger.) 39, 789 (1912).
14. Sedmidubský D., Leitner J., Svoboda P., Sofer Z., Macháček J.: J. Therm. Anal. Calorim. 95, 403 (2009).

P. Holba (*New Technology Center, Západočeská University of West Bohemia, Plzeň*): **Thermodynamic Description of Heat Capacities in Nonstoichiometric Phases**

The number of technical applications utilizing some unique properties of nonstoichiometric phases (ferrites, superconducting cuprates, metal hydrides) is gradually increasing. For further development of materials chemistry it is therefore important to know the detailed thermodynamic description of the phases. This knowledge helps optimize the preparation of nonstoichiometric phases and determine their stability limits. This review presents relations for calculation of heat capacity, thermal expansion and compressibility of nonstoichiometric phases. Furthermore, expressions for the dilation contribution to heat capacity are derived and discussed.